



ES	(11) NUMERO	A 1
	(21) 456 371	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	28 FEB. 1977	

Case: F5016-K114 (SANSEKI)MS  
**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
21179/76	1 Marzo 1976	JAPON
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION CATALITICA DE ALFA-OLEFINAS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, TOKYO (Japón)		
(72) INVENTOR (ES)		
Akinori Toyota Syuji Minami Norio Kashiwa		
(73) TITULAR (ES)		
MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

### MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas y a un catalizador apropiado para utilizarse en dicho procedimiento. Mas concretamente el
5. invento se refiere a un procedimiento para producir polímeros o copolímeros alfa-olefínicos altamente estereocorregulares en rendimientos mejorados con una superior producción de polímero por unidad ponderal de un compuesto de titanio sólido utilizado como componente catalítico, y por unidad ponderal de halógeno
  10. que contiene el compuesto de titanio sólido, al tiempo que inhibe en gran manera la formación de un polímero pulverulento fino que es perjudicial para la separación de copolímeros deseado resultante. El catalizador utilizado tiene una actividad superior en términos del número de gramos del polímero formado por milimol de átomo de titanio por hora. Además puede acortarse
  15. el tiempo requerido para la copulverización mecánica en la preparación del catalizador.

- El presente invento proporciona un procedimiento para la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas en presencia de un catalizador constituido por (A) un componente catalítico que contiene titanio sólido mecánicamente pulverizado y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, en donde dicho componente catalítico que contiene titanio es un componente de titanio que
20. contiene halógeno sólido obtenido haciendo reaccionar un producto sólido mecánicamente copulverizado en ausencia de pulverización mecánica con un compuesto de titanio que es líquido bajo las condiciones reaccionales, derivándose dicho producto sólido mecánicamente copulverizado de (1) un compuesto de mag-
  - 25.

nesio, (2) un éster de ácido orgánico y (3) un compuesto que contiene hidrógeno activo elegido del grupo de alcoholes y fenoles; y una composición catalítica apropiada para utilizarse en la práctica de este procedimiento:

5. Hasta ahora se han sugerido métodos para la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas en presencia de un catalizador constituido por (A) un compuesto de titanio sólido mecánicamente pulverizado en presencia o ausencia de otro compuesto y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. Un ejemplo del componente catalítico de titanio de este tipo es el componente catalítico de titanio altamente activo descrito en la publicación de patente japonesa, expuesta al público, N<sup>o</sup> 126590/75 (expuesta al público el 4 de octubre de 1.975) que
10. se obtiene poniendo en contacto un compuesto de magnesio que contiene halógeno con un éster de ácido carboxílico aromático con medios de pulverización mecánicos, y haciendo reaccionar la mezcla resultante con un compuesto de titanio. Esta publicación de patente no proporciona en absoluto una descripción
15. sobre la pulverización en presencia del compuesto que contiene hidrógeno activo (3). Los polímeros o copolímeros alfa-olefínicos y altamente estereorregulares pueden prepararse con actividad superior utilizando el compuesto de titanio sólido sugerido en esta publicación. En ulteriores investi-
20. gaciones se encontró que se desea una mejora adicional en el rendimiento de polímero o copolímero por peso unitario de halógeno que está probablemente contenido en el polímero o copolímero resultante, y causa la oxidación de los moldes de
25. fabricación y otros materiales metálicos en el momento del

- moldeo, y que no puede ignorarse la formación de un polímero pulverulento fino perjudicial para la separación del polímero resultante, y es deseable inhibir la formación de este polímero pulverulento fino. Sin embargo, se desea también acortar el tiempo requerido para la copulverización mecánica en la preparación del catalizador.

- Otra sugerencia se hizo en la publicación de patente japonesa, expuesta al público, Nº 16986/73, expuesta al público el 3 de marzo de 1973 (correspondiente a la OLS de Alemania federal Nº 2.230.728 y patente francesa Nº 2.143.347).
10. El ejemplo 13 de esta patente describe un compuesto de titanio sólido utilizado como un componente catalítico que se prepara disolviendo cloruro de magnesio anhidro en etanol anhidro, evaporando rápidamente el etanol, secando el residuo a 300°C y 0,1 mm de Hg, y copulverizando mecánicamente el
15. producto resultante junto con un complejo de  $TiCl_4$  y benzoato etílico. Esta patente no hace referencia en parte alguna sobre un componente catalítico de titanio sólido que se obtiene haciendo reaccionar el componente catalítico con un
20. compuesto de titanio líquido en ausencia de pulverización mecánica. La cantidad de polímero que proporciona el ejemplo 13 es tan baja como de 1340 g/Ti milimol. La estereoespecificidad (I.I. -- el residuo de extracción en n-heptano hirviendo) es tan baja como de 74,3%.
25. Los inventores de esta patente prosiguieron sus investigaciones para superar las desventajas de los métodos del arte anterior citado. Estas investigaciones condujeron al descubrimiento de que el empleo de un compuesto de titanio conteniendo halógeno sólido obtenido haciendo reaccionar un

- producto sólido mecánicamente copulverizado derivado de (1) un compuesto de magnesio, (2) un éster de ácido orgánico y (3) un compuesto conteniendo hidrógeno activo elegido del grupo de alcoholes y fenoles, con compuesto de titanio líquido bajo las condiciones de la reacción en ausencia de pulverización mecánica, puede aumentar el rendimiento de polímero por gramo de halógeno que es la causa de la formación de óxido de la patente anterior primeramente citada e inhibe la formación indeseable de un polímero pulverulento fino en la patente antes citada. Se descubrió también que puede obviarse el bajo rendimiento y la baja estereorregularidad del polímero en la segunda patente anteriormente citada.

- Se confirmó, tal como se expone en los ejemplos comparativos 1 y 2 que se exponen mas adelante, que cuando se utiliza el producto sólido mecánicamente copulverizado derivado de los compuestos (1), (2) y (3) sin reacción con el compuesto de titanio especificado en ausencia de pulverización mecánica o la reacción del producto sólido con el compuesto de titanio se lleva a cabo en presencia de pulverización mecánica, no puede obtenerse la mejora contemplada por el presente invento.

- Por consiguiente, constituye un objeto de este invento el proporcionar un procedimiento para la polimerización de olefinas, que puede superar las desventajas de los procedimientos convencionales para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas en presencia de un catalizador constituido por (A) un componente catalítico de titanio sólido mecánicamente pulverizado y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar una composición catalítica para la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas que se utiliza para llevar a cabo el procedimiento mejorado citado anteriormente de este invento.

5.

Los objetos que anteceden y otros del invento, junto con sus ventajas, resultarán mas evidentes a partir de la descripción siguiente.





El componente catalítico de titanio conteniendo halógeno sólido utilizado en el procedimiento de este invento se obtiene haciendo reaccionar un producto sólido mecánicamente pulverizado derivado de (1) un compuesto de magnesio, (2) un éster de ácido orgánico y (3) un compuesto activo conteniendo hidrógeno elegido de alcoholes y fenoles, con un compuesto de titanio líquido bajo las condiciones reaccionales en ausencia de pulverización mecánica.

10.  
15.

El compuesto de magnesio (1) utilizado en este invento es, de preferencia, un compuesto que contiene un halógeno o un halógeno y un grupo orgánico (incluyendo un miembro elegido de grupos hidrocarbúricos, grupos alcoxicos, grupos ariloxilicos y grupos aciloxilicos) que pueden contener adicionalmente otro metal tal como aluminio, estaño, silicón o germanio. El compuesto de magnesio puede prepararse con cualquier método y puede ser también una mezcla de dos o mas de dichos compuestos. Ejemplos del compuesto de magnesio son productos de descomposición de compuestos de Mg orgánicos tal como reactivos de Grignard. Pueden utilizarse también compuestos complejos obtenidos disolviendo compuestos de magnesio que contienen halógeno con o sin otros com-

20.

25.

- puestos solubles en acetona y éter, tal como  $Al(OR)_nX_{3-n}$  (en donde R es un grupo hidrocarbúrico, X es un átomo de halógeno, y  $0 \leq n \leq 3$ ) o  $GeCl_4$ , en el disolvente antes citado, y evaporando luego el disolvente. De los compuestos ejemplificados se prefieren dihaluros de magnesio y sus compuestos complejos. Ejemplos de compuestos de magnesio especialmente preferidos (1) utilizados en este invento son compuestos de la fórmula  $MgX^1X^2$  en donde  $X^1$  es halógeno y  $X^2$  representa un miembro elegido entre átomos de halógeno y los grupos  $OR''$  en donde R'' es un grupo elegido del grupo constituido por grupos alquílicos, de preferencia grupos alquílicos conteniendo 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos, de preferencia grupos cicloalquílicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono, y grupos arílicos, de preferencia un grupo fenílico opcionalmente substituído por un grupo alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos específicos incluyen  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$ ,  $MgI_2$ ,  $MgF_2$ ,  $Mg(OCH_3)Cl$ ,  $Mg(OC_2H_5)Cl$ ,  $Mg(O n-C_4H_9)Cl$ ,  $Mg(O \text{  } )Cl$ ,  $Mg(O \text{  -CH_3 } )Cl$ ,
20.  $Mg(O \text{  } )Cl$ , y  $Mg(O \text{  } )Cl$ .

25. El compuesto de magnesio (1) es, de preferencia, tan anhidro como sea posible. Sin embargo, es permisible que el compuesto de magnesio contenga humedad en una cantidad que no afecte sustancialmente la actuación del catalizador. Por conveniencia de empleo es ventajoso utilizar el compuesto de magnesio como un polvo con un diámetro de partícula medio de alrededor de 1 a alrededor de 50 micras. Debido a que es

esencial una etapa de pulverización mecánica en la preparación del componente catalítico de titanio son también factibles tamaños de partícula superiores.

- Ejemplos del éster de ácido orgánico (2) utilizado en este invento son (i) ésteres de ácido carboxílico alifáticos conteniendo de 2 a 40 átomos de carbono, (ii), ésteres de ácido carboxílico alicíclicos conteniendo de 7 a 20 átomos de carbono, (iii) ésteres de ácido carboxílico aromáticos conteniendo de 8 a 40 átomos de carbono, y (iv) lactonas conteniendo de 4 a 10 átomos de carbono. Mas concretamente los ésteres de ácido orgánico incluyen los siguientes:

- (i) Esteres formados entre un miembro elegido de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono y productos de sustitución de halógeno de los ácidos carboxílicos anteriores, y un miembro elegido del grupo constituido por alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo 1 a 18 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4, alcoholes cicloalifáticos saturados o insaturados conteniendo 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8, alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y enlazados a un anillo alifático con 3 a 10 átomos de carbono y alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y enlazados a un anillo aromático con 6 a 10 átomos de carbono;

(ii) Esteres formados entre ácidos carboxílicos alicíclicos conteniendo 6 a 12 átomos de carbono, de prefe-

rancia 6 a 8, y alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4;

- (iii) Esteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos conteniendo 7 a 18 átomos de carbono, de preferencia 7 a 12 átomos de carbono y un miembro elegido del grupo constituido por alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono, alcoholes cicloalifáticos saturados o insaturados conteniendo 3 a 8 átomos de carbono, de preferencia 5 a 8 fenoles conteniendo 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8, alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y enlazados a un anillo alifático con 3 a 10 átomos de carbono y alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y enlazados a un anillo aromático con 6 a 10 átomos de carbono; y
5. 10. 15.

(iv) lactonas cíclicas pentagonales o hexagonales conteniendo de 4 a 10 átomos de carbono.

- Ejemplos específicos de los ésteres (i) son ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos saturados tales como formato metílico, acetato etílico, acetato n-amílico, acetato 2-etilhexílico, formato n-butílico, butirato etílico y valerato etílico; ésteres alquénílicos de ácidos grasos saturados tales como acetato vinílico o acetato alílico; ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos insaturados tal como acrilato metílico, metacrilato metílico o crotonato n-butílico; y ésteres de ácido monocarboxílico alifáticos tales como cloroacetato metílico o dicloroacetato etílico.
20. 25.

Ejemplos específicos de los ésteres (ii) son ciclo-

hexancarboxilato metílico, ciclohexancarboxilato etílico, metilciclohexancarboxilato metílico y metilciclohexancarboxilato etílico.

- Ejemplos específicos de los ésteres (iii) son benzoatos alquílicos en donde el grupo alquílico es un grupo hidrocarbúrico saturado o insaturado conteniendo, usualmente, de 1 a 8 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono, tal como benzoato metílico, benzoato etílico, n- o i-propil-benzoato, n-, i-, sec- o tercibutil-benzoato, n- o i-amil-benzoato, n-hexil-benzoato, n-octil-benzoato, 2-etilhexil-benzoato, vinyl-benzoato y alil-benzoato (de preferencia metil-benzoato y etil-benzoato); cicloalquil benzoato en donde el grupo cicloalquílico es un grupo hidrocarbúrico cíclico no aromático conteniendo, usualmente, de 3 a 8 átomos de carbono, de preferencia 5 o 6 átomos de carbono, tal como ciclopentil-benzoato y ciclohexilbenzoato; aril-benzoato en donde el grupo arílico es un grupo hidrocarbúrico que contiene, usualmente de 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8 átomos de carbono en donde el halógeno y/o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono pueden estar enlazados al anillo, tal como fenil-benzoato, 4-tolil-benzoato, bencil-benzoato, estiril-benzoato, 2-clorofenil-benzoato y 4-clorobencil-benzoato; ésteres de ácido monocarboxílico aromáticos en donde un sustituyente donador de electrones, tal como un miembro elegido entre halógenos, grupos alcoxílicos y grupos alquílicos, puede estar enlazado al anillo aromático; alcoxi-benzoatos en donde el grupo alquílico que constituye el grupo alcoxílico es un grupo alquílico que contiene, usualmente, de 1 a 4 átomos de carbono,

- de preferencia metilo o etilo, y los grupos alquílicos y arílicos en el éster son los mismos que se han descrito anteriormente, tal como metil-anisato, etil-anisato, i-propil-anisato, i-butil-anisato, fenil-anisato, bencil-anisato,
5. etil-o-metoxibenzoato, metil-p-etoxibenzoato, etil-p-etoxibenzoato, n-butil-p-etoxibenzoato, etil-p-aliloxibenzoato, fenil-p-etoxibenzoato, metil-o-áttoxibenzoato, etil-veratrato, y etil-asim-guaiacolcarboxilato; ésteros de ácido alquilbenzoico y en donde el grupo alquílico enlazado al anillo aromático de ácido benzoico es un grupo hidrocarbúrico saturado o insaturado conteniendo, usualmente, de 1 a 8 átomos de carbono, y los grupos alquílicos y arílicos del éster son los mismos que se han indicado anteriormente, tal como metil-
10. -p-toluato, etil-p-toluato, i-propil-p-butilato, n- o i-amil-toluato, alil-p-toluato, fenil-p-toluato, 2-tolil-p-toluato, etil-o-toluato, etil-m-toluato, metil-p-etilbenzoato, etil-
15. -p-etilbenzoato, sec-butil-p-etilbenzoato, i-propil-o-etilbenzoato, n-butil-m-etilbenzoato, etil-3,5-xilencarboxilato y etil-p-estirencarboxilato; ésteros de ácido benzoico halogen-substituidos (en donde el halógeno es cloro, bromo o yodo, de preferencia cloro), tal como metil-clorobenzoato, y bencil-clorobenzoato.
- 20.

Ejemplos de las lactonas (iv) son gamma-butirolactona, delta-valerolactona, cumarina y ftalida.

25. Entre éstos se profiere los ésteros de ácido benzoico, ácido alquilbenzoico, y ácido alcoxi-benzoico.

Estos ésteros se utilizan usualmente tal cual, pero puede alimentarse al sistema reaccional de modo que formen un éster durante la formación del producto sólido mecánica-

mente pulverizado derivado de los compuestos (1), (2) y (3).  
Por ejemplo, cuando se utiliza un compuesto alcoxi-magnésico en calidad de compuesto de magnesio el éster de ácido orgánico puede alimentarse en forma de un haluro de ácido carboxílico.

5.

El compuesto activo que contiene hidrógeno (3) utilizado en este invento incluye, por ejemplo, alcoholes alifáticos conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente 6 a 12 átomos de carbono; alcoholes alicíclicos conteniendo 3 a 12 átomos de carbono, de preferencia 6 a 12 átomos de carbono; alcoholes aromáticos conteniendo 7 a 12 átomos de carbono, y fenoles conteniendo 6 a 18 átomos de carbono.

10.

Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen alcoholes tal como metanol, etanol, n- o iso-propanol, n-, iso-, sec- o tercibutanol, n-pentanol, 2-metilbutanol, hexanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, monometiléter, mono-n-butiléter o monofeniléter, ciclopentil-alcohol, ciclohexanol, 2,4-dimetilhexanol, mentol, alcohol bencílico, alcohol fenético y alcohol cumílico; y fenoles tales como fenol, cresol, xilenol, butil-fenol, octil-fenol, nonil-fenol, dibutil-fenol, naftol y cumilfenol. Entre los alcoholes se prefieren los alcoholes que contienen por lo menos 3 átomos de carbono, tal como n-butanol y alcoholes aromáticos y los fenoles preferidos son los alquilfenoles monohídricos.

20.

25.

El éster de ácido orgánico (2) y el compuesto activo que contiene hidrógeno (3) puede utilizarse en forma de un complejo con el compuesto de magnesio (1).

Los compuestos de titanio apropiados utilizados para

preparar el compuesto de titanio sólido (A) en este invento son los compuestos de titanio tetravalentes de la fórmula siguiente



- en donde R es un grupo hidrocarbúrico elegido del grupo constituido por grupos alquílicos, conteniendo, de preferencia, 1 a 4 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos, de preferencia conteniendo 6 a 12 átomos de carbono y grupos arílicos, conteniendo, de preferencia 6 a 10 átomos de carbono; X es halógeno; y  $0 \leq g \leq 4$ . Ejemplos de estos compuestos de titanio son los tetrahaluros de titanio tal como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ , y  $\text{TiI}_4$ ; trihaluros de alcoxítitanio tal como  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiBr}_3$  y  $\text{TiI}_3$ ; trihaluros de alcoxítitanio tales como  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{O n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ ,  $\text{Ti}(\text{O iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}$  y  $\text{Ti}(\text{O ciclo-C}_6\text{H}_{12})_3$ ; trihaluros ariloxi-titánicos tal como  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{O-} \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_3 \text{)}_3$ ; dihaluros alcoxítitánicos tales como  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{O n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ ; monohaluros trialcoxítitánicos tal como  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{O n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ , y  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ ; y tetraalcoxi-titanios tal como  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  y  $\text{Ti}(\text{O n-C}_4\text{H}_9)_4$ . De éstos se prefieren los tetrahaluros de titanio y es mas preferido el tetracloruro de titanio.

25. El compuesto de magnesio (1) y el compuesto de titanio se utilizan, de preferencia, como haluros. Cuando se utilizan en otras formas es necesario incluir halógeno en el componente catalítico de titanio sólido final utilizando un agente halogenante apropiado.

El componente catalítico sólido de titanio que con-

- tiene halógeno (A) utilizado en este invento se prepara haciendo reaccionar el producto sólido mecánicamente pulverizado derivado de los compuestos (1), (2) y (3) con el compuesto de titanio líquido bajo las condiciones reaccionales en ausencia de pulverización mecánica. En el proceso de copulverización pueden pulverizarse entre sí los compuestos (1), (2) y (3), o bien es posible copulverizar cualquiera de dos compuestos, adicionar luego el compuesto restante y pulverizarlos a continuación entre sí. El orden de adición y el método de adición (por ejemplo, si se adiciona un compuesto particular de una vez o en porciones) puede elegirse apropiadamente.
- 5.
- 10.

La copulverización puede llevarse a cabo en copresencia de un relleno inorgánico u orgánico tal como LiCl, CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, NaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, polietileno, polipropileno o poliestireno.

15.

La copulverización mecánica se lleva a cabo utilizando un molino de bolas, un molino vibratorio o molino de impacto o el similar que se prefiera en ausencia sustancial de oxígeno o agua.

20.

La "copulverización mecánica" tal como se utiliza en esta solicitud, denota pulverización que imparte un efecto de pulverización violento a un material, y excluye medios tales como la simple agitación mecánica.

25. La relación entre el compuesto de magnesio (1) y el éster de ácido orgánico (2) en copulverización es tal que este último se utiliza en una cantidad comprendida entre alrededor de 0,01 y alrededor de 10 moles, de preferencia alrededor de 0,01 y alrededor de 5 moles, especialmente de preferencia

- alrededor de 0,01 y alrededor de 1 mol, por átomo de magnesio en el primero. La cantidad del compuesto activo que contiene hidrógeno (3), cuando contenga por lo menos 3 átomos de carbono, está comprendida entre alrededor de 0,001 y alrededor de 10 moles, de preferencia entre alrededor de 0,01 y alrededor de 1 mol, especialmente de preferencia alrededor de 0,01 a alrededor de 0,5 mol, por átomo de magnesio en el compuesto de magnesio (1). Cuando contiene 2 o menos átomos de carbono, la cantidad está comprendida, de preferencia entre alrededor de 0,01 y alrededor de 5 moles, especialmente de preferencia entre alrededor de 0,01 y alrededor de 3 moles.
- 5.
- 10.

- Las condiciones de la pulverización deben elegirse, de preferencia, según los tipos de materiales o el aparato de pulverización que se utilice. Por lo general el tiempo de pulverización está comprendido entre alrededor de 1 hora y 10 días. La pulverización puede llevarse a cabo a la temperatura del ambiente y no es especialmente necesario enfriar o calentar el sistema de pulverización. Sin embargo, usualmente, pueden utilizarse temperaturas comprendidas entre alrededor de 0 y 100°C.
- 15.
- 20.

- Cuando el éster de ácido orgánico o el compuesto activo que contiene hidrógeno es sólido se desea especialmente una pulverización fuerte. Por ejemplo, cuando la pulverización debe llevarse a cabo en un molino de bolas vibratorio, la fuerza de pulverización es deseablemente tal que de 20 a 40 g de materiales que han de tratarse se disponen en un cilindro interno (100 mm de diámetro interno) de un molino de bolas vibratorio (SUS 32) de acero inoxidable.
- 25.

ble y 800 cc que acomoda en su interior 2,8 kg de bolas de acero inoxidable (SUS 32) cada una con un diámetro de 15 mm y se pulveriza a una aceleración de impacto de 7G durante por lo menos 3 horas, de preferencia 6 horas por lo menos, especialmente de preferencia 24 horas por lo menos.

5.

El producto sólido mecánicamente copulverizado así producido a partir de los compuestos (1), (2) y (3) se hace reaccionar luego en ausencia de pulverización mecánica con un compuesto de titanio que es líquido bajo las condiciones reaccionales.

10.

La expresión "en ausencia de pulverización mecánica", tal como se utiliza en la presente solicitud, significa que está ausente la copulverización mecánica violenta utilizada en el momento de formar el producto sólido a partir de los compuestos (1), (2) y (3), pero es permisible una operación tal como la simple agitación.

15.

Se prefiere que la reacción anterior se lleve a cabo mientras que se suspende el producto sólido mecánicamente copulverizado en un compuesto de titanio normalmente líquido tal como tetracloruro de titanio, o una solución de éste en un disolvente inerte tal como hexano, heptano o keroseno, o una solución de un compuesto de titanio normalmente sólido en el disolvente inerte. Este procedimiento sufre escasos efectos de vestigios de impurezas generados en la etapa de copulverización y hace posible variar las proporciones de los materiales brutos dentro de una amplia gama.

20.

25.

La cantidad del compuesto de titanio varia según las cantidades del éster de ácido orgánico (2) y el compuesto activo que contiene hidrógeno (3), pero es deseablemente

tal que se utilice una cantidad comprendida entre alrededor de 0,001 y alrededor de 1000, de preferencia alrededor de 0,05 por lo menos, átomos de titanio por átomo de magnesio.

5. No existe restricción especial sobre la temperatura a la que se hace reaccionar el producto sólido de copulverización con el compuesto de titanio en la fase líquida. Usualmente es conveniente llevar a cabo la reacción a una temperatura comprendida entre alrededor de 20 y alrededor de 200°C durante por lo menos media hora. De preferencia el compuesto de titanio que contiene halógeno sólido se aísla después de la reacción y se lava bien con un disolvente inerte antes de utilizarse para la polimerización. Un ejemplo típico de la composición del componente catalítico de titanio que contiene halógeno sólido, que es apropiada para los catalizadores de polimerización, aunque varía según las condiciones para la preparación del catalizador, es: 2,0-5,0% en peso de titanio, 16,0-25,0% en peso de magnesio, 55,0-65,0% en peso de halógeno, y 5,0-1,50% en peso del éster de ácido orgánico. La composición no cambia sustancialmente mediante lavado con hexano a la temperatura del ambiente.
- 10.
- 15.
- 20.

Usualmente el compuesto de titanio sólido que contiene halógeno tiene un área superficial de, por lo menos, 10 m<sup>2</sup>/g, de preferencia por lo menos 50 m<sup>2</sup>/g, especialmente de preferencia a 100 m<sup>2</sup>/g por lo menos.

25. El compuesto organometálico (B) de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica que ha de utilizarse en conexión con el componente catalítico de titanio (A) es un compuesto que tiene un grupo hidrocarbúrico enlazado directamente a un metal. Ejemplos del compuesto organometálico (B)

son compuestos alquilaluminicos, alcóxidos alquilaluminicos, hidruros alquilaluminicos, haluros alquilaluminicos, zincs dialquílicos y magnesios dialquílicos. De éstos son especialmente apropiados los compuestos organometálicos. Ejemplos

5. de los compuestos organoaluminicos son aluminios trialquílicos o trialquenílicos tales como  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)$ ,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)$ , o  $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ ; compuestos alquilaluminicos en donde una serie de átomos de aluminio se conectan a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno, tal como
10.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlOAl}(\text{C}_4\text{H}_9)$ , o  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlNAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; hidruros de dialquilaluminio  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$  o  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$  haluros de dialquilaluminio tal como  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ , o  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ; y alcóxidos de dialquilaluminio o fenóxidos tal como  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  o  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ . Son mas
15. preferidos los trialquilaluminios.

Ejemplos de las olefinas utilizadas para la polimerización son etileno, propileno, 1-buteno, y 4-metil-1-penteno. Las olefinas pueden homopolimerizarse, copolimerizarse al azar y copolimerizarse en bloque. En la copolimerización puede utilizarse como comonómeros un dieno conjugado o no conjugado. Ejemplos de los dienos son 5-etiliden-2-norborneo, 1,7-octadieno, vinil-ciclohexeno, 1,4-hexadieno y dicitlopentadieno.

- 20.
25. Los polímeros altamente estereorregulares pueden obtenerse con elevados rendimientos especialmente cuando el procedimiento de este invento se aplica a la polimerización de alfa-olefinas que tienen, por lo menos, 3 átomos de carbono, la copolimerización de estas olefinas con los dienos

y la copolimerización de las alfa-olefinas que tienen, por lo menos, 3 átomos de carbono con una menor cantidad de etileno.

- La polimerización puede llevarse a cabo en fase líquida o fase gaseosa. Cuando se lleva a cabo en fase líquida puede utilizarse en calidad de medio reaccional un disolvente orgánico inerte tal como hexano, heptano o keroseno, o puede utilizarse la propia olefina como el medio reaccional. En la polimerización de fase líquida se prefiere que
5. la concentración del componente catalítico de titanio sólido que contiene halógeno (A) se ajuste a una cantidad comprendida entre alrededor de 0,001 y alrededor de 0,5 milimoles calculada como átomo de titanio, y la concentración del compuesto organometálico (B) comprendida entre alrededor de
10. 0,1 y alrededor de 50 milimoles, ambas por litro de fase líquida.
- 15.

- Durante la polimerización puede utilizarse un regulador de peso molecular tal como hidrógeno, También es posible llevar a cabo la polimerización en la copresencia de
20. un éter, derivado de etilenglicol tal como etilenglicol-monometiléter, una cetona, una amina, un compuesto que contiene azufre, un nitrilo, o un éster para controlar la estereorregularidad del polímero. En calidad de este agente de control se prefiere un éster de ácido orgánico, especialmente
25. un éster de ácido carboxílico aromático. Las especies de los ésteres de ácido carboxílico aromáticos que se ejemplifican anteriormente con respecto a la preparación del compuesto de titanio que contiene halógeno sólido pueden elegirse para este fin. Las especies especialmente apropiadas son los é-

5. teres de ácido benzoico y los ésteres de ácido benzoico sustituidos en el anillo, tal como toluatos, anisatos, ftalato-diésteres, tereftalato-diésteres, hidroxibenzoatos, y aminobenzoatos. Se prefieren mas especialmente los toluatos de alquilo inferior, tal como metil-p-toluato o etil-p-toluato.

10. Un agente de control de esta índole puede utilizarse en forma de un aducto con el compuesto organometálico (B). La cantidad efectiva del agente de control está comprendida normalmente entre alrededor de 0,001 y alrededor de 10 moles, de preferencia alrededor de 0,01 a alrededor de 2 moles, especialmente de preferencia alrededor de 0,1 y alrededor de 1 mol, por mol del compuesto organometálico (B).

15. La temperatura de polimerización para las olefinas está comprendida entre alrededor de 20 y alrededor de 200° C, de preferencia entre alrededor de 50 y alrededor de 180° C. La presión de polimerización está comprendida entre la presión atmosférica y alrededor de 50 kg/cm<sup>2</sup>, de preferencia entre alrededor de 2 y alrededor de 20 kg/cm<sup>2</sup>.

20. La polimerización puede llevarse a cabo con cualquier método de partidas, semicontinuo y continuo. Es también posible llevar a cabo la polimerización en dos o mas etapas bajo distintas condiciones reaccionales.

Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento mas específicamente.

25. Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 y 2

Preparación del componente catalítico (A)

Se introdujo cloruro de magnesio comercial (20 g), 6,30 g de benzoato de etilo y 14,49 g de etanol en un cilindro de molino de bolas (SUS-32) de acero inoxidable, 800 cc, diá-

- metro interno de 100 mm y acomodando en su interior 2,8 kg de bolas de acero inoxidable (SUS-32) con un diámetro de 15 mm bajo atmósfera de nitrógeno y puestas en contacto entre si con una aceleración de impacto de 7G. Se suspendieron 10 gramos del producto sólido resultante en 100 cc de tetracloruro de titanio y se agitó la suspensión a 110°C durante 2 horas. Se suspendió de nuevo en 100 cc de  $TiCl_4$  y se hizo reaccionar a 110°C durante 2 horas. Se recogió el componente sólido mediante filtración y se lavó con hexano refinado hasta que dejó de detectarse en el líquido de lavado tetracloruro de titanio libre. Se secó el producto lavado para ofrecer un componente catalítico sólido conteniendo titanio con 3,0% en peso de titanio y 58,5% en peso de cloro.

#### Polimerización

15. Se purgó una autoclave de 2 litros con propileno y se cargó con 750 cc de hexano desprovista a fondo de oxígeno y agua, 0,744 g (3,75 milimoles) de triisobutil-aluminio, 0,188 g (1,25 milimoles) de metil-p-tolueno, y 0,0359 g (0,0225 milimol calculado como átomo de titanio) del componente catalítico sólido (A) preparado siguiendo el procedimiento de la sección precedente. Se selló la autoclave y se introdujo 0,3 NL de hidrógeno. Se elevó la temperatura. Cuando la temperatura del sistema de polimerización alcanzó 60°C se introdujo propileno, y se inició su polimerización a una presión total de 8 kg/cm<sup>2</sup>. Después de polimerización a 60°C durante 4 horas se detuvo la introducción de propileno. Se enfrió el interior de la autoclave a la temperatura del ambiente y se recogió el sólido resultante mediante filtración y se secó; lo que dio 209,5 g de polipropileno en forma de un

polvo blanco, que mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente de 96,1%, una densidad aparente de 0,36 g/cc y un índice de fusión (IF) de 1,70. Por otra parte, la concentración de la fase líquida ofreció 5,8 g de un polímero soluble en disolvente. Se formó un polímero muy fino con un tamaño de partícula inferior a 105 micras en una cantidad del 8% en peso.

5.

Con fines comparativos se llevaron a cabo las pruebas siguientes.

10.

En la preparación del componente catalítico (A) del ejemplo 1, se disolvió cloruro de magnesio anhidro en etanol y luego se evaporó rápidamente el etanol. Se secó el residuo bajo presión reducida. El producto resultante y un complejo de benzoato de etilo y tetracloruro de titanio se copulverizaron de igual forma que en el ejemplo 1 para obtener un producto sólido. Sin tratar el producto con tetracloruro de titanio se utilizó directamente en la polimerización de propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. (Ejemplo comparativo I).

15.

Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1 a excepción que se utilizó un componente catalítico (A) que se preparó introduciendo 20 g del producto sólido copulverizado y 1,9 g de tetracloruro de titanio en un pote de 800 cc incluyendo 100 bolas con un diámetro de 15 mm y haciendo girar el pote a 67 rpm durante 100 horas (Ejemplo comparativo 2).

20.

Los resultados del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se exponen en la Tabla 1.

25.

Los resultados del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Rendimien- to de poli- propileno (g/milimol de Ti)	Actividad Rendimiento de polipropileno (g/milimol de Ti.atm.h.)	t.I.I. (residuo de extracción en h-heptano hirviente)	Indice de fu- sión
Ejemplo 1	9600	300	93,9	1,7
Ejemplo 1 comparativo	2100	53	87,1	1,2
Ejemplo 2 comparativo	1500	47	85,2	1,3

EJEMPLO 2.

Un componente catalítico de titanio conteniendo 2,30% en peso de titanio y 61,95% en peso de cloro se preparó siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó 7,76 g de n-butanol en lugar de etanol y la reacción del producto copulverizado con tetracloruro de titanio se efectuó a 100° C.

La misma polimerización que en el ejemplo 1 se llevó a cabo utilizando el componente catalítico resultante (A), para obtener 341,4 g de polipropileno en forma de un polvo blanco que tiene un residuo de extracción en h-heptano hirviente del 95,1%, una densidad aparente de 0,33 g/cc y un índice de fusión de 0,8. Por otra parte la concentración de la fase líquida ofreció 9,6 g de un polímero soluble en disolvente.

Se formó un polímero en polvo fino con un tamaño de partícula inferior a 105 micras en una cantidad del 8% en

peso.

EJEMPLO 3.

5. Un componente catalítico (A) conteniendo 3,35% en peso de titanio y 53,70% en peso de cloro se preparó de igual modo que en el ejemplo 2 a excepción de que se modificó la cantidad del n-butanol en 31,06.

10. Se efectuó la misma polimerización que en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó este componente catalítico (A) y la presión de polimerización se modificó a 10 kg/cm<sup>2</sup>. De este modo se obtuvieron 200,8 g de un polímero en polvo blanco. El polímero presentó un residuo de extracción en h-heptano hirviente del 96,5%, una densidad aparente de 0,37 g/cc y un índice de fusión de 0,5. La concentración de la fase líquida ofreció 4,2 g de un polímero soluble en disolvente.

15. Se formó un polímero en polvo fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras en una cantidad del 13% en peso.

EJEMPLO 4.

Preparación del componente catalítico (A)

20. Cloruro de magnesio anhidro comercial (20 g), 5,74 g de o-tolueno etílico y 2,27 g de o-cresol se introdujo en el mismo cilindro de molino de bolas expuesto en el ejemplo 1 bajo una atmósfera de nitrógeno y se pusieron en contacto entre sí con una aceleración de impacto de 7G durante 24 horas. Se suspendieron 10 gramos del producto sólido resultante en

25. 100 cc de tetracloruro de titanio y se agitó la mezcla a 80° durante 2 horas. Se recogió el componente sólido mediante filtración y se lavó con hexano refinado hasta que dejó de detectarse en el líquido de lavado tetracloruro de titanio libre. Luego se secó el producto, lo que dió un componente catalítico

sólido conteniendo titanio (A) con el 4,2% en peso de titanio y el 60,0% en peso de cloro.

#### Polimerización

- Se purgó una autoclave de 2 litros con propileno y
5. luego se cargó con 750 cc de hexano privado a fondo de oxígeno y agua, 0,428 g (3,75 milimoles de trietil-aluminio, 0,205 g (1,25 milimoles) de p-toluate etílico, y 0,025 g (0,0225 milimoles calculado como átomo de titanio) del componente catalítico sólido (A) obtenido con el procedimiento de
10. la sección anterior. Se selló la autoclave y se introdujo 0,5 NI de hidrógeno. Se elevó la temperatura y cuando la temperatura del sistema de polimerización alcanzó 60° C, se introdujo propileno y se inició su polimerización a 60° durante 4 horas, se detuvo la introducción de propileno y se enfrió el interior de la autoclave a la temperatura del ambiente.
15. Se recogió el sólido resultante mediante filtración y se secó, lo que dió 380,4 g de polipropileno en forma de un polvo blanco que mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviendo del 95,3% y una densidad aparente de 0,31 g/cc y
20. un índice de fusión de 3,55. Por otra parte la concentración de la fase líquida ofreció 12,1 g de un polímero soluble en disolvente.

- Se formó un polímero en polvo fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras en una cantidad del 12,6% en peso. El rendimiento del polímero (g/Cl g) fue de 25.000.
- 25.

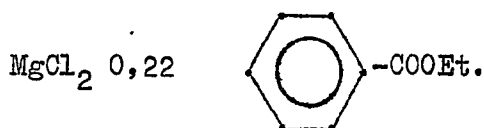
#### EJEMPLO 5.

##### Preparación del componente catalítico (A)

Se suspendió cloruro de magnesio anhidro (20 g) en 200 cc de keroseno conteniendo 7,5 cc de etil-benzoato y con

agitación se hizo reaccionar a 150°C durante 2 horas. Se recogió el componente sólido mediante filtración, se lavó a fondo con hexano y se secó, lo que dió 26,7 g de un sólido en polvo blanco que se consideró un completo con una composición

5. media:



10. El sólido en polvo resultante (26 g) y 2,85 g de alcohol cumílico se introdujeron en el mismo cilindro de molino de bolas expuesto en el ejemplo 1 y se pusieron en contacto entre sí a una aceleración de impacto de 7G durante 24 horas. El producto sólido resultante se suspendió en 150 cc de tetracloruro de titanio y se agitó a 80°C durante 2 horas. Se recogió el componente sólido mediante filtración y se lavó con he-

15. xano refinado hasta que dejó de detectarse en el líquido de lavado tetracloruro de titanio libre. El componente catalítico conteniendo titanio resultante contuvo 3,2% en peso de titanio y 58,0% en peso de cloro.

#### Polimerización

20.

Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4, utilizando 0,034 g del componente catalítico sólido resultante (A), 0,428 g de trietil-aluminio y 0,743 g de triisobutil-aluminio. Como resultado se obtuvo 263 g de polipropileno en forma de un polvo blanco y 9,8 g de un polímero soluble en disolvente. El polipropileno en polvo obtenido tuvo un residuo de extracción n en n-heptano hirviente del 95,6%, una densidad aparente de 0,30 g/cc y un índice de fusión de 3,86.

25.

Se formó un polímero en polvo fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras en una cantidad de 12,1% en peso. El rendimiento del polímero (g/g de Cl) fue de 14.000.

Ejemplo comparativo 3

5. Un componente de catalizador de titanio (A) conteniendo 3,8% en peso de titanio y 59,0% en peso de cloro se preparó de igual modo que en el ejemplo 4 a excepción de que no se utilizó o-cresol.

10. Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4, utilizando 0,028 g del componente catalítico de titanio resultante (A). Como resultado se obtuvo 138,5 g de un polímero sólido en polvo y 5,6 g de polímero soluble en disolvente. El polímero sólido en polvo presentó un residuo de extracción en h-heptano hirviendo del 94,9%
15. una densidad aparente de 0,32 g/cc y un índice de fusión de 5,08. Se formó un polímero en polvo fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras en una cantidad del 25,0% en peso. El rendimiento del polímero (g/g de Cl) fue de 8.600.

Ejemplos 6 a 8

20. Se preparó un componente catalítico de titanio sólido (A) de igual forma que en el ejemplo 4 a excepción de que cada uno de los compuestos activos conteniendo hidrógeno mostrados en la Tabla 2 se utilizó en las cantidades indicadas en lugar del o-cresol.
25. Se polimerizó el propileno en igual forma que en el ejemplo 4 utilizando el componente catalítico de titanio resultante (A) en una cantidad de 0,032 g (ejemplo 6), 0,030 g (ejemplo 7), y 0,028 g (ejemplo 8), respectivamente.

Los resultados se exponen en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Componente catalítico			Resultados de polimerización							
	Tipo	Cantidad (g)	Composición		Cantidad sólido en polvo (g)	Cantidad de polímero soluble en dióxido de titanio (g)	Residuo de extracción del polímero (%)	Densidad aparente (g/cc)	Indice de fusión (g/10 min.)	Rendimiento de polímero (g/g de CI)	Cantidad de un polímero en polvo fino (inferior a 10 micras) (% en peso)
			Ti % en peso	Cl % en peso							
6	alfa-naftol	3,0	3,4	57,0	252,9	8,9	95,1	0,32	12,9	14,000	12,0
7	2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	4,6	3,6	58,0	224,6	8,0	95,4	0,28	6,07	13,000	12,1
8	2-etilhexanol	2,7	3,9	57,0	213,8	6,2	94,8	0,32	5,92	14,000	8,5

Ejemplos 9 a 14

Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones del ejemplo 4 utilizando el mismo componente catalítico sólido (A) tal como se utilizó en el ejemplo 4 y cada uno de los ésteres de ácido orgánicos indicados en la Tabla 3 en la cantidad indicada. Los resultados se exponen también en la Tabla 3.

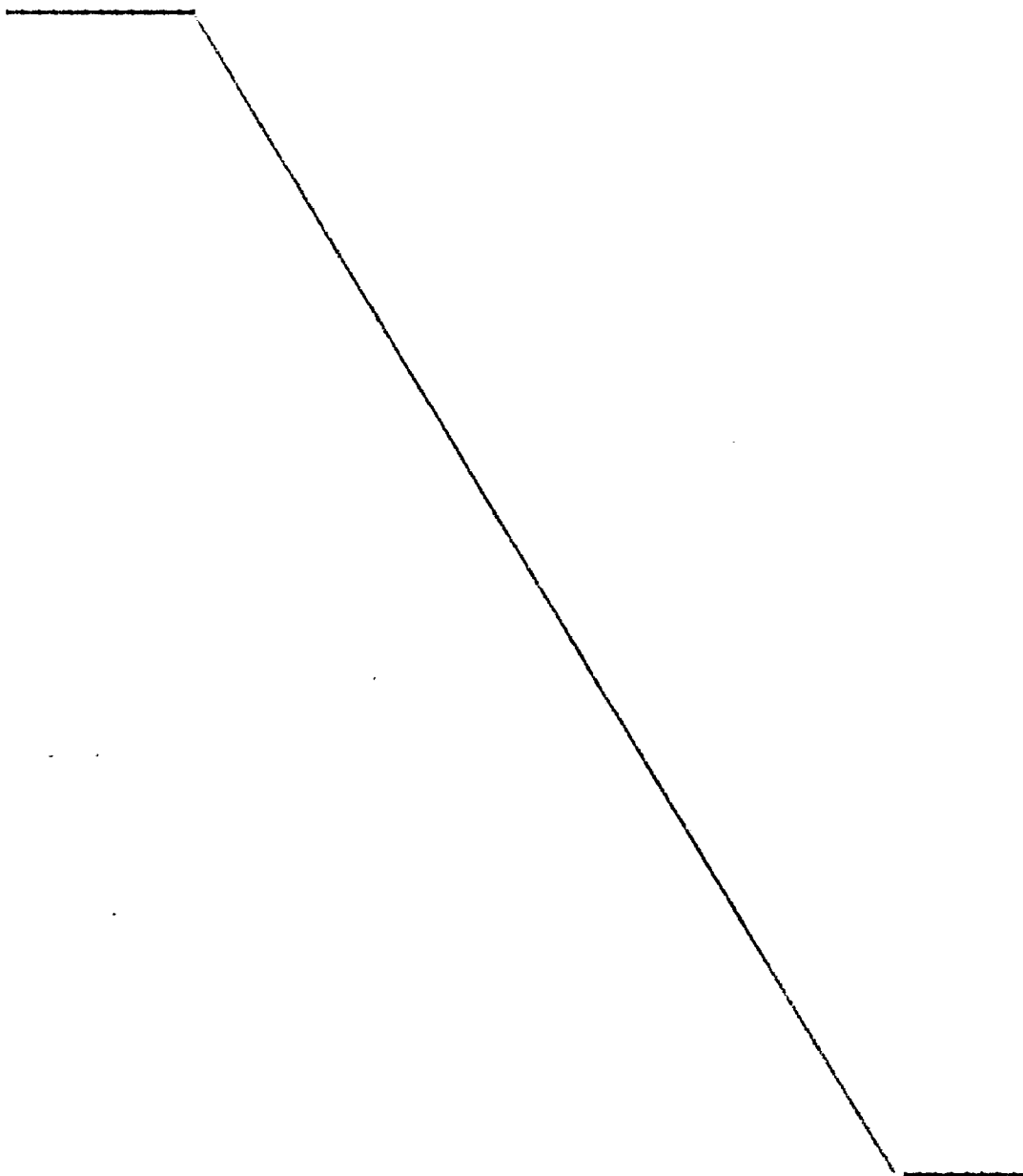


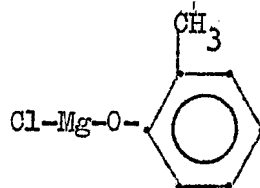
Tabla 3

Ejemplo	Ester de ácido orgánico		Resultados de polimerización						Cantidad de un polímero en polvo fino (inferior a 105 micras) (% en peso)
	Tipo	Cantidad (g)	Cantidad de polímero sólido en polvo (g)	Cantidad de polímero soluble en disolvente (g)	Residuo de extracción de polímero (g/cc)	Densidad aparente (g/cc)	Índice de fusión (g/10 min.)	Polímero (g/g Cl)	
9	p-anisato de etilo	0,205	370,6	14,5	95,4	0,30	3,65	25.000	11,0
10	p-tolurato de metilo	0,188	360,6	13,8	95,1	0,30	4,21	24.000	11,2
11	p-t-butilbenzoato de etilo	0,258	396,5	14,2	95,5	0,20	4,85	27.000	10,3
12	p-aminobenzoato de etilo	0,206	380,3	15,9	94,5	0,30	3,21	26.000	10,4
13	p-hidroxibenzoato de etilo	0,208	350,6	16,1	94,5	0,30	2,86	24.000	10,9
14	tereftalato de dimetilo	0,245	230,5	10,8	95,9	0,30	3,55	16.000	12,5

EJEMPLO 15.

Preparación del componente catalítico (A)

5. Se preparó un componente catalítico (A) conteniendo 4,3% en peso de titanio y 57,0% en peso de cloro, bajo las mismas condiciones del ejemplo 4 a excepción de que se utilizó un compuesto de la fórmula siguiente:



preparado en forma convencional, en lugar del cloruro de magnesio anhidro y se utilizó 2,85 de alcohol cumílico en lugar de 2,27 g de o-cresol.

Polimerización

15. Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4 a excepción de que se utilizó 0,025 g del componente catalítico (A) obtenido siguiendo el procedimiento expuesto en la sección precedente. Como resultado se obtuvieron 208,5 g de polipropileno en forma de un polvo blanco y 10,8 g de un polímero soluble en disolvente. El polímero en polvo mostró un residuo de extracción de 94,2%, una densidad aparente de 0,29 g/cc y un índice de fusión de 4,86.

20. El rendimiento del polímero (g/g de Cl) fue de 15.000 y la cantidad de un polímero en polvo muy fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras fue del, 5,0% en peso.

25. EJEMPLO 16.

Preparación del componente catalítico (A)

Se copulverizó, bajo las condiciones expuestas en el

- ejemplo 4, cloruro de magnesio anhidro comercial (20 g), 12,4 g de un complejo con una composición media  $TiCl_4$ -(p-toluato etílico), y 2,85 g de alcohol cumílico y se trató con tetracloruro de titanio. El componente catalítico sólido resultante (A) contuvo 4,5% en peso de titanio y 58,0% en peso de cloro.
- 5.

#### Polimerización

- Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones del ejemplo 4, utilizando 0,024 g del componente catalítico de titanio (A) obtenido siguiendo el procedimiento expuesto en la sección previa. Como resultado se obtuvo 300,6 g de un polímero sólido en polvo blanco y 13,1 g de un polímero soluble en disolvente. El sólido en polvo presentó un residuo de extracción del 94,9%, una densidad aparente de 0,30 g/cc, y un índice de fusión de 4,21.
- 10.
- 15.

El rendimiento del polímero (g/g de Cl) fue de 23.00% y la cantidad de un polímero muy fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras fue de 10,1% en peso.

#### EJEMPLO 17.

- Se pulverizó en un molino vibratorio, bajo las mismas condiciones del ejemplo 4, cloruro de magnesio anhidro (10 g), 2,87 g de o-toluato etílico y 1,43 g de alcohol cumílico. Se suspendieron 10 gramos del producto sólido resultante en tetracloruro de titanio y se agitó a 80°C durante 2 horas. Se recogió el componente sólido mediante filtración y se lavó con hexano refinado hasta que dejó de detectarse en el líquido de lavado tetracloruro de titanio libre. Se secó el producto lavado para ofrecer un componente catalítico conteniendo titanio (A) con 2,2% en peso de titanio y
- 20.
- 25.

= 33 =

31,0% en peso de cloro.

5. Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones del ejemplo 4 utilizando 0,049 g del componente catalítico de titanio sólido (A) obtenido siguiendo el procedimiento antes expuesto. Como resultado se obtuvo 224,6 g de un sólido en polvo y 12,6 g de un polímero soluble en disolvente. El sólido en polvo presentó un residuo de extracción del 93,9%, una densidad aparente de 0,26 g/cc y un índice de fusión de 8,83.
10. El rendimiento del polímero (g/g de Cl) fue de 8.800 y la cantidad de un polímero muy fino con un diámetro de partícula inferior a 105 micras fue de 9,5% en peso.

= . =

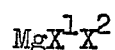
#### REIVINDICACIONES

=====

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Japonesa 21179/76 del 1 de Marzo de 1976.
20. 1.- Un procedimiento para la polimerización o copolimerización catalítica de alfa-olefinas, esencialmente en presencia de un catalizador constituido por (A) un componente que contiene titanio sólido mecánicamente pulverizado y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, caracterizado en que dicho componente
25. que contiene titanio es un componente catalítico sólido de titanio que contiene halógeno obtenido haciendo reaccionar un producto sólido mecánicamente repulverizado en ausencia de pulverización mecánica con un compuesto de titanio que es líquido bajo las condiciones reaccionales, derivándose dicho

producto mecánicamente copulverizado de (1) un compuesto de magnesio, (2) un éster de ácido orgánico, y (3) un compuesto que contiene hidrógeno activo elegido del grupo de los alcoholes y fenoles.

5. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de magnesio formador del catalizador es un compuesto de la fórmula



10. en donde

$\text{X}^1$  es un átomo de halógeno,  $\text{X}^2$  representa un miembro elegido del grupo constituido por átomos de halógeno y grupos  $\text{OR}''$  en donde  $\text{R}''$  es un grupo elegido de la clase constituida por grupos alquílicos, grupos cicloalquílicos y grupos arílicos.

15.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de ácido orgánico formador del catalizador es un miembro elegido del grupo constituido por ésteres formados entre un miembro elegido del grupo constituido por ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados conte-

20.

niendo de 1 a 18 átomos de carbono y productos halogen-sustituidos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono y un miembro elegido del grupo constituido por alcoholes primarios alifáticos

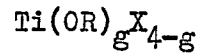
25.

saturados o insaturados conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, alcoholes cicloalifáticos saturados o insaturados conteniendo 3 a 8 átomos de carbono, fenoles conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono, alcoholes primarios saturados o insaturados conte-

- niendo de 1 a 4 átomos de carbono que se enlazan a un anillo alifático con 3 a 10 átomos de carbono y alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono que se enlazan a un anillo aromático con 6 a 10 átomos de carbono; ésteres formados entre ácidos carboxílicos alifáticos conteniendo 6 a 12 átomos de carbono y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono; ésteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos conteniendo de 7 a 18 átomos de carbono
5. y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, alcoholes cicloalifáticos saturados o insaturados conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, fenoles conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono, alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono que se enlazan a un anillo alifático con 3 a 10 átomos de carbono, y alcoholes primarios saturados o insaturados conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono que se enlazan a un anillo aromático con 6 a 10 átomos de carbono; y lactonas conteniendo de 4 a 10 átomos de carbono.
- 10.
- 15.
20. 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene hidrógeno activo, formador del catalizador es un compuesto elegido del grupo constituido por alcoholes alifáticos conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono, alcoholes alicíclicos conteniendo de 3 a 12 átomos de carbono, alcoholes aromáticos conteniendo de 7 a 12 átomos de carbono y fenoles conteniendo de 6 a 18 átomos de carbono.
25. 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque selectivamente, en su realización el

= 36 =

compuesto de titanio es un compuesto de la fórmula



en donde

5. R representa un grupo hidrocarbúrico elegido de la clase constituida por grupos alquílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono y grupos arílicos conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno y g es  $0 \leq g \leq 4$ .
10. 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización selectivamente el compuesto organometálico (B) es un compuesto organoaluminico.
15. 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización la cantidad del componente catalítico que contiene titanio (A) utilizado está comprendida entre alrededor de 0,001 y alrededor de 0,5 milimoles calculada como átomo de titanio por litro de la fase líquida en la zona de reacción.
20. 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque también para su realización la cantidad del compuesto organometálico (B) utilizada está comprendida entre 0,1 y alrededor de 50 milimoles calculada como un átomo metálico por litro de la fase líquida en la zona de reacción.
25. 9.- Un procedimiento para la polimerización o copolimerización catalítica de alfa-olefinas.

456371

= 37 =

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 Febrero 1977

p.a.

~~JAIMESERN~~  
~~P.P.~~

~~Firmado: JOSE F. NIETO.~~

mpc.