

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | |
|-------|----------|---------------------------------------|-------|
| 19 ES | 11 21 | NUMERO 460188 | 10 A1 |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION 28 JUN. 1977 | |

Case F5055-K120 (Sanseki)/MS

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|---------------------------|------------------|
| 30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76085/76 | 32 FECHA 29 Junio 1976 | 33 PAIS Japón |
|--|---------------------------|------------------|

| | | |
|------------------------|--|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|------------------------|--|--------------------------------------|

| |
|---|
| 54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO O COPOLIMERO DE UNA OLEFINA QUE CONTIENE AL MENOS 3 ATOMOS DE CARBONO" |
|---|

| |
|---|
| 71 SOLICITANTE (S) MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD. |
|---|

| |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, TOKYO (Japón) |
|--|

| |
|---|
| 72 INVENTOR (ES) 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 mejorado para producir un polímero o copolímero altamente estereorregular de una olefina que contiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, con elevados rendimientos. El invento se refiere particularmente a un procedimiento mejorado para preparar un polímero o copolímero altamente estereorregular de una olefina que contiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, utilizando un sistema catalítico que comprende una composición de titanio sólida conteniendo magnesio preparada a partir de un compuesto de magnesio orgánico conteniendo alcoxilo y/o ariloxilo y exento de halógeno que puede obviar las molestias que normalmente originan la presencia de humedad durante el almacenamiento de materias brutas para catalisis o durante la preparación del catalizador cuando se utilizan compuestos de magnesio que contienen halógeno, y que pueden asegurar superior reproducibilidad de la función del catalizador.
- Más concretamente este invento se refiere a un procedimiento para producir un polímero o copolímero de una olefina que contiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, que comprende polimerizar o copolimerizar, por lo menos, una olefina que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, o copolimerizar la olefina con hasta el 10% en moles de etileno y/o una diolefina, en presencia de un catalizador compuesto por (A) una composición de titanio sólida conteniendo magnesio y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica; en donde la composición de titanio sólida (A) es un producto de reacción que se for-
5. átomos de carbono, con elevados rendimientos. El invento se refiere particularmente a un procedimiento mejorado para preparar un polímero o copolímero altamente estereorregular de una olefina que contiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, utilizando un sistema catalítico que comprende una
10. composición de titanio sólida conteniendo magnesio preparada a partir de un compuesto de magnesio orgánico conteniendo alcoxilo y/o ariloxilo y exento de halógeno que puede obviar las molestias que normalmente originan la presencia de humedad durante el almacenamiento de materias brutas para catalisis o durante la preparación del catalizador cuando se utilizan compuestos de magnesio que contienen halógeno, y que pueden asegurar superior reproducibilidad de la función del catalizador.
- 15.
20. Mas concretamente este invento se refiere a un procedimiento para producir un polímero o copolímero de una olefina que contiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, que comprende polimerizar o copolimerizar, por lo menos, una olefina que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, o copolimerizar la olefina con hasta el 10% en moles de etileno
25. y/o una diolefina, en presencia de un catalizador compuesto por (A) una composición de titanio sólida conteniendo magnesio y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica; en donde la composición de titanio sólida (A) es un producto de reacción que se for-

ma poniendo en contacto

(1) un compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno de la fórmula



en donde

R y R' son iguales o distintos y representan, cada uno, un grupo alquílico que puede estar sustituido, o un grupo arílico que puede estar sustituido, y

10.

n es un número comprendido entre 0 y 2,

(2) un donador de electrones, y

15.

(3) un compuesto de titanio/halógeno, y tiene una relación molar halógeno/titanio de, por lo menos 6, y una relación molar donador de electrones/titanio de por lo menos 0,1.

20.

Se conocen muchos sistemas anteriores para polimerizar o copolimerizar olefinas en presencia de un catalizador constituido por (A) una composición de titanio sólida conteniendo magnesio y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. En muchos de estos sistemas se utiliza como componente catalítico un compuesto de titanio sólido conteniendo magnesio obtenido mediante deposición de un compuesto de titanio sobre un compuesto de halógeno o magnesio tal como dihaluro de magnesio, [véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa, expuesta al público, nº 16983/73 (Publicación de patente alemana expuesta al público Nº 2230672), Publicación de patente japonesa abierta al público Nº 126590/75 (Publi-

25.

cación de patente alemana expuesta al público nº 2504036), y publicación de patente japonesa expuesta al público Nº 28189/76].

5. Se conoce también que los compuestos de magnesio exentos de halógeno pueden convertirse en composiciones de titanio sólidas conteniendo magnesio factibles utilizando agentes halogenantes o compuestos de titanio que contienen halógeno durante una reacción formadora de catalizador [véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa Nº 34098/71 (Publicación de patente alemana expuesta al público Nº 1795197), Publicación de patente japonesa Nº 34084/75 (publicación de patente alemana expuesta al público Nº 2329641), y publicación de patente japonesa Nº 42137/72 (patente francesa 2027788)].
10. Muchos de los catalizadores convencionales que contienen un compuesto de titanio sólido que contiene magnesio tienen el defecto de que exhiben solo una actividad inferior en la polimerización de propileno y la copolimerización de una mezcla monomérica que contienen una proporción principal de propileno mientras que exhiben una actividad de polimerización escasamente buena en la polimerización de etileno o la copolimerización de una mezcla monomérica que contenga una proporción principal de etileno o no pueden ofrecer polipropileno altamente estereorregular. Así pues, estos catalizadores no son factibles para obtener polímeros o copolímeros altamente estereorregulares de olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, con elevados rendimientos.
15. Generalmente con catalizadores preparados utilizando compuestos de halógeno de magnesio, estos compuestos son
- 20.
- 25.

- susceptibles al efecto de la humedad y aún tomando todo cuidado, tienden a surgir inconvenientes debido a la presencia de humedad durante su almacenamiento o durante la preparación del catalizador. De aquí que existe una posibilidad en aumento de no producir uniformidad en las propiedades del catalizador y es consiguientemente difícil producir polipropileno altamente estereorregular con elevados rendimientos y con buena reproducibilidad. Por otra parte este defecto puede evitarse con catalizadores que contengan los compuestos de magnesio exentos de halógeno, pero resulta todavía difícil producir polímeros o copolímeros estereorregulares de olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, con elevados rendimientos.

- Los inventores de esta patente han trabajado extensivamente sobre un procedimiento mejorado que permite eliminar los defectos asociados con el empleo del compuesto de magnesio conteniendo halógeno y los compuestos de magnesio exentos de halógeno hasta ahora sugeridos, y pueden ofrecer polímeros o copolímeros altamente estereorregulares de olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono con elevados rendimientos y con buena reproducibilidad. El trabajo conduce al descubrimiento de que estos defectos pueden eliminarse también utilizando un sistema catalítico compuesto por (A) un producto de reacción formado poniendo en contacto los tres ingredientes (1), (2) y (3), que no se ha sugerido en absoluto por las referencias del arte anterior que ilustran los compuestos de magnesio exentos de halógeno y (B) un compuesto organometálico. Se ha descubierto también que se obtienen resultados especialmente buenos cuando el producto de reacción

- (A) tiene una relación molar halógeno/titanio de, por lo menos, 6, y una relación donador de electrones/titanio de por lo menos 0,1. Han descubierto también que proporciona resultados especialmente buenos una composición de titanio sólida que
5. contiene magnesio, que se prepara copulverizando mecánicamente un éster de ácido orgánico, especialmente un éster de ácido carboxílico aromático, en calidad de donador de electrones (2), y el compuesto de magnesio conteniendo alcoxilo y/o ariloxilo, exento de halógeno (1), y poniendo en contacto el
10. producto de reacción sólido resultante con un compuesto de titanio halógeno (3) en fase líquida en ausencia de pulverización mecánica.

- Constituye un objeto de este invento el proporcionar un procedimiento mejorado para proporcionar un polímero o copolímero altamente estereocorregular de una olefina que
15. contiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, con elevados rendimientos.

El anterior y otros objetos y ventajas del invento resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue:

20. El componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio utilizado en este invento es una composición de titanio sólida que se obtiene poniendo en contacto (1) un compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno de la fórmula $Mg(OR)_n(OR')_{n-2}$ en donde R y R' son iguales o distintos y cada uno representa un grupo alquílico que puede estar sustituido o un grupo arílico que puede estar sustituido, y n
25. es un número comprendido entre 0 y 2, (2) un donador de electrones y (3) un compuesto de titanio-halógeno.

Ejemplos de grupos preferidos R y R' en la fórmula

- anterior que representan el compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno y conteniendo alcóxido y/o arilóxido son grupos alquílicos conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono que pueden estar substituidos por un miembro elegido entre el grupo constituido por fenilo, fenilo substituido por alquilo de C₁ a C₅ y fenilo substituido por alcóxido de C₁ a C₄, y fenilo o naftilo que puede substituirse por un miembro elegido del grupo constituido por grupos alquílicos conteniendo 1 a 5 átomos de carbono y grupos alcóxílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 5.
- 10.

El compuesto de magnesio orgánico (1) puede ser aquél de la fórmula anterior en donde los grupos OR y/o OR' están parcialmente substituidos por otro grupo orgánico tal como un grupo aciloxílico o alquílico. También puede contener otro elemento tal como aluminio, silicón, estaño o germanio.

15.

El compuesto de magnesio orgánico (1) es un compuesto obtenido por la reacción de magnesio metálico o un alquil-magnesio con un compuesto que contiene un grupo hidroxílico en la molécula, tal como un alcohol alifático, un alcohol aromático, un fenol, o un compuesto que contenga otro metal tal como aluminio, silicón, estaño o germanio, o mezclas de estos compuestos.

20.

En calidad de compuesto de magnesio orgánico (1) puede utilizarse también un compuesto obtenido mediante reacción de intercambio entre el compuesto de magnesio de la fórmula anterior y el compuesto descrito que contiene un grupo hidroxílico en la molécula.

25.

Ejemplos específicos del compuesto de magnesio exento de halógeno (1) se exponen a continuación.

- Compuestos de magnesio conteniendo ariloxilo y oxen-
tos de halógeno, tal como $Mg(OCH_3)(OC_6H_5)$, $Mg(OCH_3)(OC_6H_4CH_3)$,
 $Mg(OCH_3)(OC_6H_4C_2H_5)$, $Mg(OCH_3)(OC_6H_4C_3H_7)$, $Mg(OCH_3)$
 $[OC_6H_3(CH_3)_2]$, $Mg(OCH_3)(OC_6H_4C_4H_9)$, $Mg(OC_2H_5)(OC_6H_5)$,
5. $Mg(OC_2H_5)(OC_6H_4CH_3)$, $Mg(OC_2H_5)(OC_6H_4C_2H_5)$, $Mg(OC_2H_5)$,
 $(OC_6H_4C_3H_7)$, $Mg(OC_2H_5)[OC_6H_3(CH_3)_2]$, $Mg(OC_2H_5)(OC_6H_4C_4H_9)$,
 $Mg(OC_3H_7)(OC_6H_4CH_3)$, $Mg(OCH_3)(OC_6H_4OCH_3)$, $Mg(OC_2H_5)$
 $(OC_6H_4OCH_3)$, $Mg(OC_8H_{17})(OC_6H_4OCH_3)$, $Mg(OCH_3)(OC_{10}H_7)$,
 $Mg(OC_2H_5)(OC_{10}H_7)$, $Mg(OC_3H_7)(OC_{10}H_7)$, $Mg(OC_6H_{10})(OC_6H_5)$,
10. $Mg(OC_6H_{10})(OC_6H_4CH_3)$, $Mg(OC_6H_5)_2$, $Mg(OC_6H_4CH_3)$,
 $Mg(OC_6H_4C_2H_5)_2$, $Mg(OC_6H_4C_3H_7)_2$, $Mg(OC_6H_4C_4H_9)_2$,
 $Mg(OC_6H_4C_8H_{17})_2$, $Mg(OC_6H_4C_9H_{19})_2$, $Mg[OC_6H_4C(CH_3)C_6H_5]_2$,
 $Mg[OC_6H_3(CH_3)_2]_2$, $Mg[OC_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)]_2$, $Mg(OC_6H_4OCH_3)_2$,
 $Mg(OC_{10}H_7)_2$, $Mg(OC_{10}H_6CH_3)_2$, $Mg(OC_{10}H_6C_2H_5)_2$, $Mg[OC_{10}H_5$
15. $(CH_3)_2]_2$, y $Mg(OC_{10}H_6OCH_3)_2$; y compuestos de magnesio con-
teniendo alcoxilo y oxentos de halógeno talos como
 $Mg(OCH_3)(OCH_2C_6H_5)$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_4C_6H_5)$, $Mg(OCH_3)[OCH(CH_3)$
 $C_6H_5]$, $Mg(OCH_3)[OC(CH_3)_2C_6H_5]$, $Mg(OCH_3)(OCH_2C_6H_4C_3H_7)$,
 $Mg(OCH_3)[OC(CH_3)_2C_6H_4C_3H_7]$, $Mg(OCH_2H_5)(OCH_2C_6H_5)$,
20. $Mg(OC_2H_5)(OC_2H_4C_6H_5)$, $Mg(OC_2H_5)[OCH(CH_3)C_6H_5]$, $Mg(OC_2H_5)$
 $[OC(CH_3)_2C_6H_5]$, $Mg(OC_2H_5)(OCH_2C_6H_4C_3H_7)$, $Mg(OC_3H_7)(OCH_2C_6H_5)$,
 $Mg(OCH_2C_6H_5)_2$, $Mg(OC_2H_4C_6H_5)_2$, $Mg[OCH(CH_3)C_6H_5]_2$,
 $Mg[OC(CH_3)_2C_6H_5]_2$, $Mg(OCH_2C_6H_4C_3H_7)_2$, y $Mg[OC(CH_3)_2C_6H_4$
 $C_3H_7]_2$.

25. Ejemplos de donadores de electrones (2) utiliza-
dos para formar la composición de titanio sólida (A) son
ésteros, aminas, amidas, cetonas, éteres, compuestos nitro,
y lactamas. De estos donadores de electrones se prefieren
los ésteros. Son mas preferidos los ésteros de ácido orgánico,

- especialmente los ésteres de ácido carboxílico aromático. Ejemplos típicos de las aminas son N,N,N',N'-totrametilá-trilendiamina y isoquinolina. Ejemplos típicos de cetonas son acetona, 2,5-hexandiona y acetofenona. Ejemplos típicos de los ésteres son vertrol y éster otrahidrofurfuril-metilico.

El nitrobenzeno es un ejemplo típico del compuesto nitro, y épsilon-caprolactama es un ejemplo típico de lactama.

- Los ésteres de ácido orgánico utilizados para formar el componente de titanio sólido que constituye el catalizador utilizado en este invento son los ésteres de ácido alifático (2-a), ésteres de ácido alicíclico (2-b), y ésteres de ácido aromático (2-c).

- Ejemplos de ésteres alifáticos (2-a) son ésteres formados entre ácidos carboxílicos o sus productos de sustitución de halógeno elegidos del grupo constituido por ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono, y sus productos de sustitución de halógeno, y alcoholes o fenoles elegidos 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 alicíclicos saturados o insaturados conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, de preferencia 5 a 6 átomos de carbono, fenoles conteniendo 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8 átomos de carbono, y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C₁-C₄ enlazados al anillo del átomo de carbono de un anillo alifático o aromático de C₃-C₁₀; y lactonas conteniendo de 3 a

10 átomos de carbono.

- Ejemplos específicos de los ésteres alifáticos (2-a) incluyen ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos saturados tal como metil-formato, etil-acetato, n-amil-acetato, 2-etilhexil-acetato, n-butil-formato, etil-butilato o etil-valerato; ésteres alquénílicos de ácidos grasos saturados tal como acetato de vinilo y acetato de alilo; ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos insaturados tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo o crotonato de n-butilo; ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos halogenados tal como cloroacetato de metilo o dicloroacetato de etilo; y lactonas tal como propiolactona, gamma-butirolactona o delta-valerolactona.
- 5.
- 10.

- Ejemplos de los ésteres alicíclicos (2-b) son ésteres formados entre ácidos carboxílicos alicíclicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8 átomos de carbono, y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono.
- 15.

- Ejemplos específicos incluyen ciclohexancarboxilato de metilo, ciclohexancarboxilato de etilo, metilciclohexancarboxilato de metilo y metilciclohexancarboxilato de metilo.
- 20.

- Ejemplos de ésteres aromáticos (2-c) son ésteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos conteniendo de 7 a 18 átomos de carbono, de preferencia 7 a 12 átomos de carbono, y alcoholes o fenoles elegidos entre los grupos constituidos por alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados, alcoholes alicíclicos saturados o insaturados
- 25.

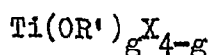
- conteniendo 3 a 8 átomos de carbono, de preferencia 3 a 6 átomos de carbono, fenoles conteniendo 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8 átomos de carbono y alcoholes primarios alifáticos insaturados enlazados al anillo del átomo de carbono de un anillo alifático o aromático de C_3-C_{10} ; y lactonas aromáticas conteniendo de 8 a 12 átomos de carbono.

- Ejemplos específicos de éster aromático (2-c) son benzoato de metilo, benzoato de otilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, benzoato de bencilo, benzoato de clorofenilo, toluato de metilo, toluato de otilo, toluato de propilo, toluato de butilo, toluato de amilo, toluato de alilo, etilbenzoato de metilo, etilbenzoato de otilo, xilencarboxilato de otilo, anisato de metilo, anisato de otilo, anisato de propilo, anisato de butilo, etoxibenzoato de metilo, etoxibenzoato de otilo, hidroxibenzoato de metilo, hidroxibenzoato de otilo, aminobenzoato de metilo, aminobenzoato de otilo, clorobenzoato de metilo, clorobenzoato de otilo, cumarina y ftalida.

- De los ésteres aromáticos (2-c) antes ejemplificados se prefieren los ésteres de ácido benzoico, ácidos alquilo o alquilbenzoico, y ácidos alcoxi-benzoicos. Las especies especialmente preferidas son ésteres alifáticos de C_1-C_4 , por ejemplo, ésteres de metilo o otilo, de ácido benzoico, ácido o- o p-toluico y ácido p-anísico.

Los compuestos de titanio-halógeno preferidos (3) utilizados para formar el componente de titanio sólido del catalizador utilizado en este invento son los compuestos de

titanio tetravalentes de la fórmula



on donde

5. R' es un grupo alquílico que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,
X es un átomo de halógeno tal como cloro, bromo o yodo y
g es un número de $0 \leq g < 4$, preferentemente $0 \leq g \leq 3$, mas preferentemente $0 \leq g \leq 2$.
- 10.

- Ejemplos específicos de estos compuestos de titanio son tetrahaluros de titanio tal como TiCl_4 , TiBr_4 o TiI_4 ; trihaluros de alcoxítitanio tal como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ o $\text{Ti}(\text{O iso-C}_4\text{H}_9)\text{-Br}_3$; dihaluros de alcoxítitanio tal como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$; monohaluros de trialcoxítitanio tal como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$. De estos se prefieren especialmente los tetrahaluros de titanio. Es mas preferido el tetracloruro de titanio. El compuesto de titanio también puede utilizarse en forma de un complejo con el donador de electrones antes citado.
- 15.
- 20.

- La composición de titanio sólida conteniendo magnesio (A) utilizada en este invento puede formarse poniendo
25. en contacto (1) el compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno de la fórmula $\text{Mg}(\text{OR})_n(\text{OR}')_n(\text{OR}')_{n-2}$, (2) el donador de electrones, de preferencia un éster de ácido orgánico, y (3) el compuesto de titanio. El orden para poner en contacto (1), (2) y (3) es opcional. Sin embargo, de preferencia, se

5. pone primero en contacto el compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno (1) con el donador de electrones (2) y el producto resultante se pone en contacto con el compuesto de titanio-halógeno (3). La puesta en contacto de los componentes (1) y (2) se lleva a cabo, de preferencia, mediante pulverización mecánica.
10. La "pulverización mecánica", tal como aquí se utiliza, significa una operación de pulverización mecánica con la que se ejerce, durante la puesta en contacto de estos componentes, una vigorosa acción de pulverización mecánica tipificada por pulverización en un molino de bolas, molino vibratorio o molino de impacto. En la definición de "pulverización mecánica" no se incluye una operación de agitación ordinaria para asegurar el buen contacto.
15. La reacción de los componentes (1) y (2) mediante pulverización mecánica se lleva a cabo, de preferencia, en ausencia sustancial de oxígeno y agua. El tiempo de pulverización es de alrededor 1 hora a alrededor de 10 días, y la temperatura de pulverización es la del ambiente y próxima de ésta, no precisándose prácticamente enfriamiento o calentamiento. Esta operación resulta en el ensanchamiento de la anchura de media cresta de la línea de difracción mas intensa del compuesto de magnesio de partida. El grado de ensanchamiento es, por ejemplo, de por lo menos 1,05 veces
20. el ancho de media cresta del compuesto de magnesio antes de la pulverización. La estructura del producto resultante no se conoce por completo, pero su composición no se modifica mediante el lavado con un diluyente inerte, etc.,
- 25.

En esta reacción el donador de electrones (2) se

utiliza en una cantidad, de preferentemente, alrededor de 0,01 a 2 moles, mas preferentemente alrededor de 0,05 a 1 mol, por átomo de magnesio del compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno (1).

5. La reacción del compuesto de titanio-halógeno (3) con un producto sólido de la reacción entre el compuesto (1) y el compuesto (2) puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente inerte. De preferencia en ausencia de pulverización mecánica, el producto se pone en contacto con el compuesto (3) en fase líquida. Para poner en contacto el compuesto de titanio-halógeno (3) en fase líquida, se utiliza simplemente un compuesto de titanio líquido tal como tetracloruro de titanio, o se disuelve el compuesto de titanio-halógeno en un disolvente inerte tal como hexano, heptano o keroseno antes del contacto.
- 10.
- 15.

- En la temperatura de puesta en contacto no existe una particular limitación, pero el contacto se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre alrededor de 0 y alrededor de 200°C durante, por lo menos, alrededor de media hora. Después de la reacción se lava, de preferencia, el producto con un disolvente inerte, por ejemplo un hidrocarburo (por ejemplo hexano, heptano o keroseno) y luego se utiliza para polimerización.
- 20.

- En el presente invento la composición de titanio sólido (A) preparada en la forma anterior y con una relación molar halógeno/titanio de por lo menos 6, de preferencia 6 a 50, y una relación molar donador de electrones/titanio de por lo menos 0,1, de preferencia 0,1 a 1, se utiliza como un componente del catalizador. Usualmente la composición de
- 25.

titanio sólida (A) es imputable al halógeno en el compuesto de titanio-halógeno (3).

5. La relación ponderal de magnesio/titanio/halógeno/donador de electrones en una composición de titanio sólida típica (A) es 1/0,05-0,5/1-5/0,1-1,5, si bien varía según el tipo del halógeno o el donador de electrones. La composición no varía sustancialmente con el lavado con hexano a la temperatura del ambiente. Generalmente la composición de titanio (A) tiene un área superficial de, por lo menos, 10 m²/g, de preferencia por lo menos 20 m²/g.

10. El catalizador utilizado en el procedimiento de este invento está constituido por la composición de titanio sólida conteniendo magnesio (A) y el compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la Tabla Periódica (B).
15. El compuesto (B) es un compuesto que tiene un grupo hidrocarbúrico directamente enlazado al metal. De preferencia los compuestos metálicos son compuestos organoaluminicos.

20. Ejemplos del compuesto organometálico (B) son compuestos organoaluminicos elegidos entre compuestos de alquilaluminio, compuestos de alquenilaluminio, alcóxidos de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio y haluros de alquil-aluminio, zincs dialquílicos y dialquil-magnosios. Los grupos alquílicos pueden ser grupos alquílicos de C₁-C₁₃. Los grupos alquenílicos pueden ser grupos alquenílicos de C₂-C₁₃.
25. Los grupos alcoxílicos pueden ser grupos alcoxílicos de C₁-C₁₃. Ejemplos específicos de los compuestos organometálicos (B) incluyen trialquil o trialquenil aluminios tal como Al(C₂H₅)₃, Al(CH₃)₃, Al(C₃H₇)₃, Al(C₄H₉)₃ o Al(C₁₂H₂₅)₃; alquil-aluminios en donde una pluralidad de átomos de alumi-

no se enlazan a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno, tal como $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ o $(C_2H_5)_2Al-N-Al(C_2H_5)_2$; hidruros de dialquilamunio tal como

5.

C_6H_5
como $(C_2H_5)_2AlH$ o $(C_4H_9)_2Al-H$; haluros de dialquilaluminio tal como $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlI$ o $(C_4H_9)_2AlCl$; y aléóxidos de dialquilaluminio o fenóxidos tal como $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ o $(C_2H_5)_2Al(OC_6H_5)$. Los trialquil-aluminios son los más preferidos.

10.

En el procedimiento de este invento se polimeriza o copolimeriza por lo menos una olefina conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono, o se copolimeriza con a lo sumo el 10% en moles de etileno y/o una diolefina, en presencia de un catalizador constituido por (A) la composición de tita-

15.

tanio sólida conteniendo magnesio y (B) el compuesto organometálico del metal de los grupos I a III de la Tabla periódica. Ejemplos de las olefinas que contienen por lo menos 3 átomos de carbono son propileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno. Ejemplos de la diolefina son dienos conjugados tal como butadieno y ciclopentadieno, y dienos no conjugados tal como 1,4-hexadieno, diciticlopentadieno y otolidén-norborneno.

20.

La polimerización puede llevarse a cabo en fase líquida o fase de vapor. Cuando se lleva a cabo en fase líquida puede utilizarse como un medio reaccional un disolvente inerte tal como hexano, heptano o keroseno, pero la propia olefina puede utilizarse como medio reaccional.

25.

En el caso de la polimerización en fase líquida, se prefiere mantener la cantidad del componente catalítico sólido (A) a 0,001 - 0,5 molimol calculado como átomo de

titanio por litro de fase líquida y la cantidad del compuesto organometálico (B) a 0,1 - 50 milimoles calculado como átomo de metal por litro de fase líquida.

5. Cuando la polimerización se lleve a cabo en fase gaseosa se utiliza el componente catalítico de titanio en una cantidad de, preferentemente, 0,001 a 1,0 milimol/litro de fase gaseosa, mas preferentemente 0,01 a 0,5 milimol/litro de fase gaseosa, calculado como átomo de titanio. El compuesto organometálico (B) se utiliza, de preferencia, en una cantidad de 0,01 a 50 milimoles/litro de fase gaseosa calculado como átomo de titanio.

10. La polimerización, de conformidad con el procedimiento de este invento, puede llevarse a cabo en presencia de un controlador de peso molecular tal como hidrógeno. Para el ajuste de la estereoespecificidad, la reacción puede llevarse a cabo también en copresencia de, por ejemplo, un éster, un derivado de etilenglicol, un éster tal como un éster de ácido carboxílico orgánico, un donador conteniendo oxígeno tal como un ácido orgánico, una amina, un compuesto orgánico conteniendo azufre o un nitrilo. Se prefiere la utilización de los compuestos aromáticos conteniendo oxígeno, especialmente ésteres de ácido carboxílico aromáticos.

15. Estos ésteres de ácido carboxílico aromáticos pueden elegirse entre los utilizables en la preparación del componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio, de preferencia de los ésteres de ácido benzoico y ésteres de ácido benzoico que están substituídos en el anillo por un substituyente donador de electrones. Ejemplos de estos ésteres son ésteres de ácido benzoico substituídos o insubs-

20. 25.

- tituidos por un substituyente ologido de los grupos alquili-
cos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi-
licos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidro-
xílico y un grupo amínico, que se originan de ésteres de alco-
hol primario alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_{18} ,
5. ésteres de alcohol alicíclico saturados o insaturados de
 C_3-C_8 y ésteres fenólicos de C_6-C_{10} . Estos incluyen éster
de ácido benzoico, ésteres de ácido toluico, ésteres de áci-
do anísico, diésteres de ácido ftálico, diésteres de ácido
10. tereftálico, ésteres de ácido hidroxibenzoico y ésteres de
ácido aminobenzoico. Los ésteres preferidos son ésteres al-
quílicos de C_1-C_4 de ácido p-toluico tal como p-toluate de
metilo y p-toluate de etilo.

- Estos ésteres de ácido carboxílico aromático pue-
den utilizarse en forma de un producto de reacción de adi-
ción con el compuesto organometálico (B).
15.

- La cantidad del compuesto para el ajuste de la
estereorregularidad es de alrededor 0,001 a 10 moles, de pre-
ferencia alrededor de 0,01 a 2 moles, mas preferentemente al-
rededor de 0,1 a 1 mol, por mol del compuesto organometálico
20. (B).

- La temperatura de polimerización es, de preferen-
cia, de alrededor de 20 a 200°C, mas preferentemente alre-
dedor de 50 a 180°C. La presión de polimerización es, de pre-
ferencia, la presión atmosférica normal a alrededor de 50
25. kg/cm², mas preferentemente alrededor de 2 a 20 kg/cm².

La polimerización puede llevarse a cabo siguiendo
un método por partidas, un método semicontinuo, o un método
continuo. También es posible llevarla a cabo en dos o mas

otapas bajo condiciones distintas.

Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento con mayor detalle.

EJEMPLO 1.

5. Se cargó un matraz de fondo redondo con 0,3 mol de $Mg(OCH_3)_2$ que se encuentra en el comercio y 0,6 mol de fenol diluido con 200 cc de hexano se introdujeron en el matraz. Con agitación se elevó la temperatura y se separó el destilado resultante de la destilación para ofrecer $Mg(OC_6H_5)_2$.
10. El ancho de la somieresta de una línea de difracción que mostró la máxima intensidad de su espectro de rayos X fue de $0,49^\circ$.
15. En una atmósfera de nitrógeno se cargó 0,2 mol de $Mg(OC_6H_5)_2$ y 0,033 mol de benzoato de etilo como donador de electrones en un cilindro de molino de bolas de acero inoxidable con una capacidad de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm que contenía 100 bolas de acero inoxidable (SUS 32) cada una con un diámetro de 15 mm y se pusieron en contacto entre sí durante 100 horas a 125 rpm para ofrecer un compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno.
20. El ancho de la somieresta de una línea de difracción que mostró la máxima intensidad de espectro a los rayos X del producto sólido resultante fue de $5,83^\circ$.
25. El producto sólido obtenido se suspendió en 200 cc de tetracloruro de titanio y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación a $80^\circ C$. Después de la reacción se recogió la porción sólida mediante filtración y se lavó con hexano para ofrecer una composición de titanio sólida conteniendo titanio que contuvo 3,5% en peso de titanio, 54% en

peso de cloro, 18% en peso de magnesio y 11,1% en peso de benzoato de etilo.

- Se cargó una autoclave de 2 litros con 750 cc de hexano de la que se habían eliminado por completo el oxígeno y la humedad. Se introdujo propileno en la autoclave y en atmósfera de propileno a 40°C se cargó 5,0 milimoles de trietil-aluminio y 1,59 milimoles de p-toluenato de metilo. Cinco minutos más tarde se cargó en la autoclave 0,03 milimol, calculado como átomo de titanio, de la composición catalítica sólida conteniendo titanio. Se calentó el sistema a 60°C y se elevó la presión total del interior de la autoclave a 7,0 kg/cm² mediante propileno. A continuación se introdujeron 350 cc de hidrógeno y se polimerizó el propileno durante 4 horas. Después de la polimerización se separó la materia sólida mediante filtración para obtener 244 g de polipropileno en forma de un polvo blanco. El polímero mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviendo del 96,2%, una densidad de masa de 0,36 y un índice de fusión de 4,9. La concentración de la porción líquida ofreció 12,1 g de un polímero soluble en disolvente.

EJEMPLOS 2 a 7


- De igual forma que en el ejemplo 1 se preparó un componente catalítico de titanio a excepción de que los compuestos de magnesio orgánicos mostrados en la Tabla 1 se utilizaron en lugar de $Mg(OC_6H_5)_2$. Utilizando el componente catalítico de titanio resultante se polimerizó el propileno de igual modo que en el ejemplo 1. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

TABLA I

| Ejemplo | Compuesto magnésico orgánico exento de halógeno | Componente catalítico de titanio (% en peso) | | | | Resultados de polimerización | | | | |
|---------|---|--|----|------|-------|------------------------------|--|----------------------|------------------|-------------------------|
| | | Ti | Cl | Mg | Estor | Polvosólido (g) | Residuo de extracción en n-heptano hirviente (%) | Polímero soluble (g) | Índice de fusión | Densidad de masa (g/cc) |
| 2 | $Mg(O-C_6H_4-CH_3)_2$ | 4,7 | 56 | 18,0 | 11,3 | 197 | 95,4 | 9,6 | 6,7 | 0,33 |
| 3 | $Mg(OCH_3)(O-C_6H_4)$ | 5,4 | 52 | 17,5 | 10,3 | 252 | 95,3 | 11,0 | 3,8 | 0,36 |
| 4 | $Mg(O-C_6H_3(CH_3))_2$ | 4,0 | 56 | 17,5 | 12,0 | 223 | 94,3 | 8,8 | 4,7 | 0,35 |
| 5 | $Mg[O(CH_3)_2-C_6H_4]_2$ | 3,9 | 56 | 18,0 | 11,7 | 235 | 95,0 | 7,8 | 3,3 | 0,36 |
| 6 | $Mg(OCH_3)(O-C_6H_3(CH_3))$ | 4,2 | 56 | 18,0 | 9,8 | 218 | 95,5 | 6,7 | 3,5 | 0,33 |
| 7 | $Mg(OC_2H_5)_2$ | 3,2 | 61 | 18,0 | 9,1 | 140 | 94,2 | 6,0 | 6,5 | 0,36 |

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se suspendieron directamente veinte gramos de

5. Mg (O--CH₃)₂ en 200 cc de TiCl₄ sin anterior tratamiento con un donador de electrones y con agitación, haciéndose reaccionar a 80°C durante 2 horas. Después de la reacción se recogió la porción sólida mediante filtración, se lavó con hexano y se secó. El componente catalítico sólido conteniendo titanio resultante contuvo el 4,0% en peso de titanio, 59% en peso de cloro y 18,0% en peso de magnesio.

10. Utilizando el componente catalítico de titanio resultante se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Solo se obtuvieron 15,8 g de polipropileno en forma de un polvo blanco y 1,7 g de polímero soluble en disolvente. El polímero en polvo mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviendo del 90,8%.

15.

EJEMPLOS 8 a 11.

20. Se polimerizó propileno de igual modo que en el ejemplo 1 a excepción de que se utilizó el componente catalítico de titanio sintetizado en el ejemplo 2 y la polimerización se llevó a cabo en co-presencia de cada uno de los ésteros de ácido orgánico indicados en el ejemplo 1. Los resultados se exponen en la Tabla 2.



TABLA 2

| Ejemplo | Ester de ácido orgánico utilizado en el momento de la polimerización | Resultados de la polimerización | | | | |
|---------|--|---------------------------------|--|----------------------|------------------|-------------------------|
| | | Polvo sólido (g) | Residuo de extracción en n-heptano hirviente (%) | Polímero soluble (%) | Índice de fusión | Densidad de masa (g/cc) |
| 8 | p-hidroxibenzoato de metilo | 233 | 94,3 | 7,3 | 7,5 | 0,33 |
| 9 | p-anisato de etilo | 253 | 96,8 | 13,2 | 6,2 | 0,32 |
| 10 | p-aminobenzoato de metilo | 212 | 95,2 | 8,3 | 6,8 | 0,35 |
| 11 | tereftalato de dietilo | 195 | 95,0 | 6,1 | 7,0 | 0,33 |

EJEMPLOS 12 a 15

Se preparó un componente catalítico conteniendo titanio de igual modo que en el ejemplo 1 a excepción de que se utilizó 0,2 mol de $Mg(OCH_3)(O-C_6H_5)$ y cada uno de los donadores de electrones mostrados en la Tabla 3. Utilizando el componente catalítico conteniendo titanio resultante se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

5.

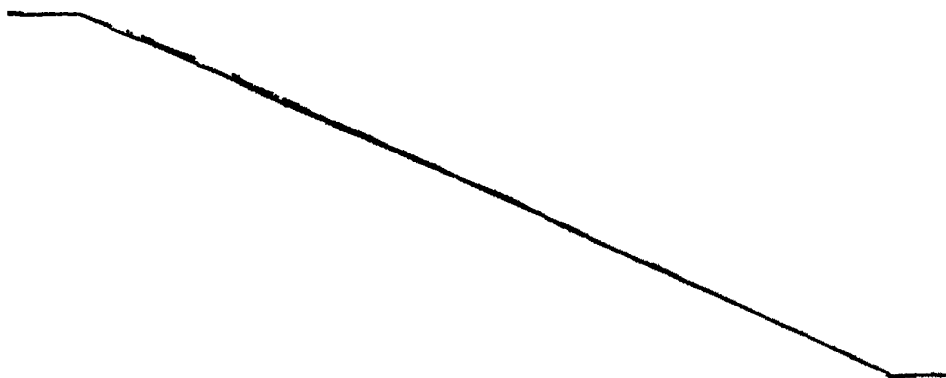


TABLA 3

| Ejemplo | Donador de electrones | | Componento catalítico de titanio (% en peso) | | | Resultados de polimerización | | | | |
|---------|--|------------------|--|----|------|------------------------------|--|----------------------|------------------|-------------------------|
| | Tipo | Cantidad (moles) | Ti | Cl | Mg | Polvo sólido (g) | Residuo de extracción en n-heptano hirviendo (%) | Polímero soluble (g) | Índice de fusión | Densidad de masa (g/cc) |
| 12 | p-toluenato de metilo | 0,033 | 3,9 | 53 | 16,5 | 235 | 95,4 | 8,7 | 7,2 | 0,35 |
| 13 | anisato de metilo | " | 4,2 | 52 | 17,0 | 217 | 95,5 | 9,3 | 6,5 | 0,34 |
| 14 | o-toluenato de etilo | " | 4,0 | 52 | 17,5 | 253 | 95,4 | 8,6 | 6,6 | 0,34 |
| 15 | benzoato de isobutilo | " | 3,8 | 53 | 17,0 | 228 | 96,0 | 10,1 | 5,5 | 0,33 |
| 16 | ciclohexan-carboxilato de etilo | 0,03 | 2,8 | 58 | 19,0 | 215 | 94,8 | 5,3 | 6,7 | 0,32 |
| 17 | benzoato de etilo éster n-butílico | 0,02 0,01 | 3,0 | 58 | 19,3 | 193 | 95,0 | 4,8 | 4,2 | 0,33 |
| 18 | benzoato de propilo | 0,033 | 3,2 | 60 | 21,0 | 221 | 95,2 | 6,2 | 5,9 | 0,33 |
| 19 | N,N,N',N'-tetrametil-etilondiamina benzoato de etilo | 0,01 0,02 | 3,0 | 60 | 22,0 | 237 | 94,9 | 8,9 | 3,8 | 0,32 |
| 20 | benzaldehído benzoato de etilo | 0,01 0,02 | 2,7 | 62 | 21,0 | 203 | 95,3 | 7,4 | 5,8 | 0,34 |

EJEMPLO 21.

- Se cargó una autoclave de 2 litros con 750 cc de hexano del que se habían extraído suficientemente oxígeno y humedad. En atmósfera de propileno a 40°C se introdujeron 5,0 milimoles de triisobutil-aluminio y 1,67 milimoles de p-tolurato de metilo. Cinco minutos más tarde se alimentó en la autoclave 0,03 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico sólido conteniendo titanio obtenido en el ejemplo 1. Inmediatamente a continuación se introdujeron 100 cc de hidrógeno y se mantuvo el sistema a una presión de propileno de 1,5 kg/cm² durante 5 minutos. El sistema se calentó a 60°C y se elevó la presión a 2,5 kg/cm² con una mezcla de propileno/etileno gaseoso (relación molar 96/4). El propileno se copolimerizó con etileno durante 3 horas. La filtración de la materia sólida después de polimerización ofreció 237 g de un copolímero de propileno/etileno. El contenido de etileno del copolímero determinado a partir de su contenido etilénico fue de 4,1% molar. El copolímero mostró una densidad de masa de 0,29 y un índice de fusión de 0,86.

EJEMPLO 22.

- Se cargó una ampolla de vidrio con 0,03 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico sólido conteniendo titanio obtenido en el ejemplo 1 y luego se dispuso en una autoclave de 2 litros. La ampolla se dispuso de modo que se rompiera tan pronto como dió comienzo la agitación del sistema de polimerización. El interior de la autoclave se purgó totalmente con nitrógeno y se adicionó 50 cc de hexano, 3 milimoles de triotil-alumi-

5. nio y 1 milimol de p-tolueno de metilo. Luego se introduje-
ron otros 400 g de buteno-1. El sistema de polimerización
se calentó a 40°C y se inicio su agitación, después de lo
cual se rompió la ampolla de vidrio y comenzó la polimeri-
zación. La presión del sistema de polimerización en este
momento fue de 2 a 3 kg/cm². Treinta minutos después se
anuló la presión para terminar la polimerización. Se obtu-
vieron 215 g de polibuteno en polvo blanco que mostró un
residuo de extracción en éter dietílico hirviendo de 92,1%.

10.

= . =

REIVINDICACIONES

15.

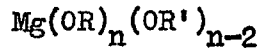
Descrito el objeto del presente invento, se declara-
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Japonesa 76085/76 del
29 de Junio de 1976.

20.

1.- Un procedimiento para preparar un polímero o
copolímero de una olefina que contiene al menos 3 átomos de
carbono, caracterizado porque en su realización comprende
polimerizar o copolimerizar, por lo menos, una olefina que
contiene al menos 3 átomos de carbono, o copolimerizar la
olefina con a lo sumo 10% en moles de etileno y/o una diole-
fina, en presencia de un catalizador constituido por (A)
una composición de titanio sólida que contiene magnesio y
(B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I
a III de la tabla periódica; en donde la composición de ti-
tanio sólida es un producto de reacción formado entre

25.

(1) un compuesto de magnesio orgánico exento de
halógeno de la fórmula



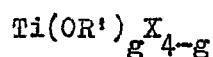
en donde

- R y R', iguales o distintos, representan cada uno
5. un grupo alquílico que puede estar substituído,
o un grupo arílico que puede estar substituído,
y
- n es un número comprendido entre 0 y 2,
(2) un donador de electrones, y
10. (3) un compuesto de titanio-halógeno,
y tiene una relación molar halógeno/titanio de por lo menos
6 y una relación molar donador de electrones/titanio de por
lo menos 0,1. X
15. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizada en su realización porque R y R' en la fórmula
representativos del compuesto de magnesio orgánico exento de
halógeno (1) formador de la composición (A) constituyente
del catalizador de la polimerización o copolimerización re-
presentan preferentemente un grupo alquílico conteniendo de
20. 1 a 16 átomos de carbono que puede estar substituído por un
miembro elegido del grupo constituido por fenilo, fenilo
substituído por alquilo de C₁ a C₅ y fenilo substituído por
alcoxilo de C₁ a C₄, o un grupo fenílico o naftílico que
puedo estar substituído por un miembro elegido del grupo
25. constituido por alquilo de C₁ a C₅ y alcoxilo de C₁ a C₄.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en su realización porque el donador de electro-
nes (2) formador también de la citada composición (A) cons-
tituyente del citado catalizador de polimerización o copoli-

merización es un éster de ácido orgánico.


- 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el citado éster de ácido orgánico que constituye el componente (2) en la formación del catalizador
5. es un miembro elegido del grupo constituido por (a) ésteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos conteniendo 7 a 18 átomos de carbono y alcoholes o fenoles elegidos de alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo 1 a 18 átomos de carbono, alcoholes alicíclicos saturados o insaturados conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, fenoles conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono, y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_4 enlazados a los átomos de carbono del anillo de un anillo alifático o aromático de C_3-C_{10} , y (b) lactonas aromáticas conteniendo de 8 a 12 átomos de carbono.
- 10.
- 15.

- 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque el compuesto de titanio (3) formador también de la citada composición (A) constituyente del catalizador de polimerización o copolimerización
20. es un compuesto de titanio tetravalente de la fórmula



on donde

- R¹ es un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono,
25. X es un átomo de halógeno y g es un número $0 \leq g \leq 4$.

- 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico (B) segundo constituyente del catalizador de la polimerización o copo-
- 

limerización es un compuesto organoaluminico.


5. 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el citado compuesto organoaluminico se elige del grupo constituido por compuestos de alquil-aluminio, compuestos de alquenil-aluminio, alcóxidos de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio y haluros de alquil-aluminio.

10. 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la polimerización o copolimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador formado o eventualmente por la adición de un éster de ácido orgánico a los citados constituyentes (A) y (B) del catalizador.

15. 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado constituyente (A) es preferentemente un producto de reacción formado en primer lugar poniendo en contacto el compuesto de magnesio orgánico exento de halógeno (1) con el donador de electrones (2) mediante pulverización mecánica y poniendo luego en contacto el producto resultante con el compuesto de titanio (3) en ausencia de pulverización mecánica.

20.

25. 10.- Un procedimiento según la reivindicación 8 caracterizado porque dicho éster de ácido orgánico es un miembro elegido del grupo constituido por ésteres formados entre ácido benzoico insustituido o sustituido por un sustituyente elegido del grupo constituido por grupos alquílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxílicos conteniendo 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxílico y un grupo amínico, y un miembro elegido del grupo consti-



tuido por alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_{18} , alcoholes alicíclicos saturados o insaturados de C_3-C_8 y fenoles de C_6-C_{10} .

5. 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización la polimerización o copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 200°C bajo presión atmosférica a alrededor de 50 kg/cm².

10. 12.- Un procedimiento para preparar un polímero o copolímero de una olefina que contiene al menos 3 átomos de carbono.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 Junio 1977

p.a.

JAJME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.

[Handwritten mark]