



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	-		
		22	460610		
			FECHA DE PRESENTACION		
			11-7-77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		28897/76	12-7-76		Gran Bretaña

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR $TiCl_3$ VIOLETA POR REDUCCION DE $TiCl_4$ ".

71	SOLICITANTE (S)	(K 262 SPA)
	SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

72	INVENTOR (ES)
	Andras Guus Theodorus George KORTBEEK, Adrianus Anthonius VAN DER NAT, Wilhelmina Johanna Maria VAN DER LINDEN-LEMMERS y Willem SJARDIJH.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 66.214)
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

lfg

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar $TiCl_3$ violeta que se puede usar como componente de un catalizador para la polimerización de olefinas, en particular para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas.

Es bien sabido que el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) se puede reducir con un derivado de organo-aluminio, dando $TiCl_3$ pardo (beta). Esta forma de $TiCl_3$ no es adecuada para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas para dar polímeros que tienen gran carácter isotáctico. Por tanto, la forma parda se convierte a la forma violeta mediante tratamiento térmico a una temperatura de hasta $250^{\circ}C$, por ejemplo 150 a $200^{\circ}C$. En tales preparaciones es deseable mantener las condiciones de temperatura elevada durante un periodo de tiempo suficiente para asegurar la conversión adecuada a la forma violeta. También se puede preparar directamente $TiCl_3$ violeta reduciendo $TiCl_4$ con un compuesto de alcohol-aluminio a una temperatura elevada, por ejemplo 150 a $200^{\circ}C$. Se describen ejemplos de ambos de estos métodos de preparación en la memoria descriptiva de la patente del Reino Unido 1.152.192, que trata más específicamente del uso de ciertos éteres como medio de reacción.

Sin embargo, se observa que a las temperaturas elevadas generalmente usadas para esas preparaciones,

las cristalitas de $TiCl_3$ violeta tienden a crecer en tamaño; esto significa que el área superficial catalítica por gramo de $TiCl_3$, y por tanto la actividad catalítica, disminuirá gradualmente. La velocidad del crecimiento de las

5 cristalitas depende del tiempo y condiciones de temperatura empleados, es decir, cuanto más larga sea la exposición y mayor la temperatura, mayor será la reducción de la actividad catalítica. Una discusión general de las relaciones

10 entre tamaño de cristalita, área superficial catalítica y actividad catalítica del $TiCl_3$ viene dada, por ejemplo, en el Capítulo 2 de "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization" (Cinética de las polimerizaciones Ziegler-Natta), por Keii, Kodunsha, Tokio 1972.

Se ha hallado que un cierto número de sustancias catalizan la conversión de $TiCl_3$ pardo a violeta, de

15 manera que la formación de la forma violeta se puede completar más rápidamente y/o a temperaturas menores. Son ejemplos de tales sustancias los haluros orgánicos (véase la solicitud de patente holandesa publicada 76 06139) y

20 $TiCl_4$ (véase la memoria descriptiva de la patente del Reino Unido 1.337.764). Un método particular para preparar una forma activa de $TiCl_3$ violeta, incorporando una conversión catalizada por $TiCl_4$, está descrito en la memoria descriptiva de la patente del Reino Unido 1.391.067. En este

25 método se prepara $TiCl_3$ pardo por reducción de $TiCl_4$ a baja

temperatura con un compuesto de organo-aluminio, se lava luego con un agente formador de complejo, y finalmente se convierte a la forma violeta en presencia de $TiCl_4$, preferiblemente a una temperatura entre 20 y 120°C.

5 La solicitud de patente holandesa publicada 75 09129 describe un método alternativo en el que el $TiCl_3$ es solubilizado completamente por el agente formador de complejo, y el $TiCl_3$ violeta se precipita por calentamiento del $TiCl_3$ solubilizado, en presencia de un exceso de
10 $TiCl_4$, preferiblemente a 40 a 120°C.

Ambos de estos procedimientos implican al menos dos etapas básicas separadas, es decir, una etapa de reducción a temperatura ambiente o menor, y una etapa de formación de $TiCl_3$ violeta a temperaturas mayores, hasta
15 120°C. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento simplificado que da como resultado la formación directa de $TiCl_3$ violeta a temperaturas menores que las que se han usado hasta ahora.

Por tanto, la presente invención proporciona
20 un procedimiento para preparar $TiCl_3$ violeta reduciendo $TiCl_4$ con un compuesto de organo-aluminio, caracterizado porque:

(a) el $TiCl_4$ se mezcla previamente con un agente formador de complejo en un disolvente orgánico, estando comprendida la proporción molar agente formador de complejo:
25

$TiCl_4$ entre 0,3:1 y 2:1;

(b) el compuesto de organo-aluminio se mezcla previamente, en un disolvente orgánico inerte, con un agente formador de complejo, siendo la proporción molar agente formador de complejo:compuesto de organo-aluminio mayor que 0,25:1;

(c) la reducción se efectúa durante un periodo menor que una hora, a una temperatura comprendida entre 60 y 110°C; y

(d) la concentración final de $TiCl_3$ violeta en la mezcla de reacción es al menos 0,2 moles/litro.

Se halla, sorprendentemente, que efectuando el procedimiento de la invención como se ha definido antes, el $TiCl_4$ se puede reducir directamente a $TiCl_3$ violeta a temperaturas menores que las que hasta ahora se han considerado factibles en la práctica. Por tanto, el procedimiento combina la conveniencia del procedimiento en etapa única con las actividades catalíticas perfeccionadas que emanan del uso de una temperatura menor para la formación de $TiCl_3$ violeta. Otra ventaja del procedimiento de la invención es que permite la preparación de $TiCl_3$ violeta con propiedades estereoespecíficas muy buenas en la polimerización de alfa-olefinas.

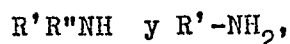
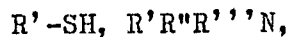
Un requisito esencial del procedimiento de la invención es que tanto el $TiCl_4$ como el compuesto de

organo-aluminio se mezclen previamente con ciertas cantidades definidas de los agentes formadores de complejo. Si uno u otro de los reaccionantes no se mezcla previamente de esa manera, se forma $TiCl_3$ pardo en vez del otro, aunque las otras condiciones usadas sean según la invención. Además, una vez producida de esta manera la forma parda, no parece posible convertirla a la forma violeta, por ejemplo en presencia de exceso de $TiCl_4$. Esto parece apoyar el punto de vista de que el $TiCl_3$ violeta se produce en una etapa por el procedimiento de la invención, y no a través de una formación intermedia de $TiCl_3$ pardo.

El término "agente formador de complejo", tal como aquí se usa, significa un compuesto capaz de formar complejo con átomos de titanio y/o aluminio. El agente formador de complejo contiene uno o más átomos o grupos que tienen uno o más pares de electrones libres, que producirán coordinación con el metal. Átomos que tienen uno o más pares de electrones libres incluyen los átomos de no metales de los grupos 5a y 6a de la Tabla periódica, por ejemplo oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, antimonio y arsénico. Son ejemplos de compuestos que contienen tales átomos los éteres, tioéteres, tioles, fosfinas, estibinas, arsinas, aminas, amidas, cetonas y ésteres.

Preferiblemente, el agente formador de complejo es un compuesto de una de las siguientes fórmulas

generales:



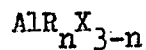
5 en las que cada uno de los grupos R', R'' y R''' es un grupo alcoholo, arilo, arilalcoholo, alcoholarilo o cicloalcoholo de hasta 15 átomos de carbono.

10 Son agentes formadores de complejo particularmente preferidos los éteres dialcohólicos de fórmula general R'-O-R', donde cada grupo R' es un grupo alcoholo de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo n-butilo.

15 El agente formador de complejo con el que se mezcla previamente el $TiCl_4$ puede ser el mismo o diferente de aquel con el que se mezcla previamente el compuesto de organo-aluminio. El intervalo preferido para la proporción molar agente formador de complejo: $TiCl_4$ es de 0,5:1 a 1,5:1, en particular de 0,7:1 a 1,5:1. El intervalo preferido para la proporción molar agente formador de complejo: compuesto de organo-aluminio es de 0,5:1 a 1,5:1, prefiriéndose particularmente el uso de porciones equimolares de 20 los dos componentes.

El compuesto de organo-aluminio usado es preferiblemente un derivado de alcohol aluminio de fórmula empírica:

25



donde R es un grupo alcohol de 2 a 12, preferiblemente 2 a 6, átomos de carbono, por ejemplo etilo; X es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, preferiblemente cloro y n tiene un valor de 0,1 a 3, preferiblemente de 1,5 a 3. Son derivados de alcohol aluminio particularmente preferidos el trietilaluminio y el cloruro de dietilaluminio.

Las cantidades relativas de $TiCl_4$ y compuesto de organo-aluminio usado son preferiblemente tales que sustancialmente todo el último se consuma durante la reducción. En el caso de un derivado de trialcoholaluminio, esto significa que la proporción molar $TiCl_4$:compuesto de aluminio es preferiblemente al menos la proporción estequiométrica de 3:1. También se puede usar un exceso relativamente pequeño de $TiCl_4$, por ejemplo hasta un 100% molar de exceso respecto a la cantidad estequiométrica requerida. Sin embargo, un exceso grande de $TiCl_4$, por ejemplo un exceso de 500% molar, no solo es innecesario y despilfarrador, sino que en algunos casos puede originar inesperadamente la formación de $TiCl_3$ pardo en vez de la forma violeta. Este último fenómeno es sorprendente, en vista de la conocida influencia del $TiCl_4$ sobre la conversión de pardo a violeta.

El disolvente orgánico inerte puede comprender un hidrocarburo alifático, alicíclico y/o aromático, opcionalmente halogenado. Los disolventes alifáticos o

alícíclicos preferidos son alcanos o cicloalcanos, opcionalmente clorados, de hasta 12 átomos de carbono. Los disolventes aromáticos preferidos son derivados de benceno opcionalmente alcoholados, en particular tolueno o xileno.

5 En una realización preferida de la invención, el $TiCl_4$ se mezcla previamente en un hidrocarburo aromático, y el compuesto de organo-aluminio se mezcla previamente en un hidrocarburo alifático. En este caso, las cantidades relativas de los dos disolventes parecen influir sobre el tamaño y
10 la morfología de las partículas de $TiCl_3$.

Las concentraciones de $TiCl_4$ y compuesto de organo-aluminio, respectivamente, en las soluciones de partida pueden variar entre límites amplios, siempre que estos se elijan para dar una concentración final de $TiCl_3$ de
15 al menos 0,2 moles/litro, preferiblemente de 0,3 a 1 moles/litro.

Como se ha mencionado antes, la reducción se efectúa en un periodo de menos de una hora. El periodo de reducción está determinado por el tiempo que lleva añadir
20 completamente una solución reaccionante a la otra. Este tiempo de adición se puede variar ampliamente dentro del intervalo requerido, por ejemplo de 1 a 45 minutos. En la práctica se halla que es conveniente añadir la solución del derivado de organo-aluminio a la solución de $TiCl_4$, la
25 llamada adición hacia adelante, aunque se pueden obtener

resultados igualmente satisfactorios por adición inversa.

Es sorprendente que la preparación del $TiCl_3$ violeta por el procedimiento de la invención implique el uso de tiempos de adición relativamente cortos, y que los tiempos de adición más largos den la forma perda. Una adición hacia adelante lenta, por ejemplo, daría un periodo más largo de concentración de $TiCl_4$ relativamente alta, y sería de esperar que tal situación favoreciese la formación de $TiCl_3$ violeta sólido.

La temperatura de la reducción es entre 60 y 110°C. Las temperaturas preferidas son de 70 a 90°C. Aunque a estas temperaturas se pueden usar tiempos de adición/reducción muy cortos para obtener $TiCl_3$ violeta activo, se halla que las propiedades estereoespecíficas del $TiCl_3$ violeta se pueden mejorar manteniendo el $TiCl_3$ violeta a la temperatura de reducción después de haber completado la reducción. Este tratamiento posterior se puede efectuar durante un periodo de 10 a 60 minutos.

El $TiCl_3$ violeta se separa de la mezcla de reacción líquida, por ejemplo, por decantación o filtración, y luego se puede lavar con un hidrocarburo alifático, alicíclico y/o aromático.

El $TiCl_3$ violeta se puede estabilizar frente al deterioro de su actividad catalítica, por ejemplo, lavando con un compuesto de alcoholaluminio tal como cloruro

de dietilaluminio, almacenando a una temperatura menor que 0°C, y/o por una prepolimerización como se ha descrito antes.

5 Como se ha mencionado antes, en la invención se incluye un procedimiento para polimerizar olefinas, en el que el $TiCl_3$ violeta preparado según la invención se usa como catalizador junto con un derivado de alcohol alu-
minio, por ejemplo un trialcoholaluminio o un haluro de dialcoholaluminio, como activador. El activador es prefe-
10 riblemente cloruro de dietilaluminio. La proporción molar entre compuesto de aluminio y $TiCl_3$ puede ser de 0,5:1 a 10:1, preferiblemente de 2:1 a 5:1.

Si se desea, antes de la polimerización, el $TiCl_3$ violeta, junto con algo de o todo el activador, se
15 puede polimerizar previamente con una pequeña cantidad de la olefina, p.ej. 2-20 g por g de $TiCl_3$. La polimerización previa se efectúa bajo condiciones relativamente suaves; por ejemplo, con propileno, la temperatura es preferi-
blemente menor que 60°C, y la presión menor que 2 bar abs.

20 Las olefinas que se pueden polimerizar según la invención son preferiblemente alfa-olefinas de hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno, 1-bute-
no o 1-penteno. La invención tiene particular interés para la homopolimerización de propileno y copolimerización de
25 etileno y propileno.

La polimerización se puede efectuar usando cualquiera de los métodos usuales. Así, la polimerización se puede efectuar en un medio diluyente líquido inerte, tal como un hidrocarburo alifático, o, en ausencia de diluyente, en fase vapor o en el monómero olefínico líquido. Las temperaturas de polimerización pueden ser de 20. a 90°C, preferiblemente de 55 a 75°C, y las presiones de 1 a 50 bar abs. La polimerización se puede efectuar también en presencia de sustancias que disminuyen el peso molecular del polímero, por ejemplo hidrógeno gaseoso, o sustancias que disminuyen el contenido de polímero soluble (no estereoespecífico) en el polímero, por ejemplo derivados de amina o fosfina.

La invención se ilustra más en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS I-XXXIX

a) Preparación de $TiCl_3$ violeta

En todos estos ejemplos se usó el mismo método básico. Se disolvió tetracloruro de titanio en el disolvente orgánico, y se añadió a la solución agitada un agente formador de complejo de éter. La mezcla se calentó hasta la temperatura de reducción deseada, y luego se añadió una mezcla de un alcohol aluminio y un agente formador

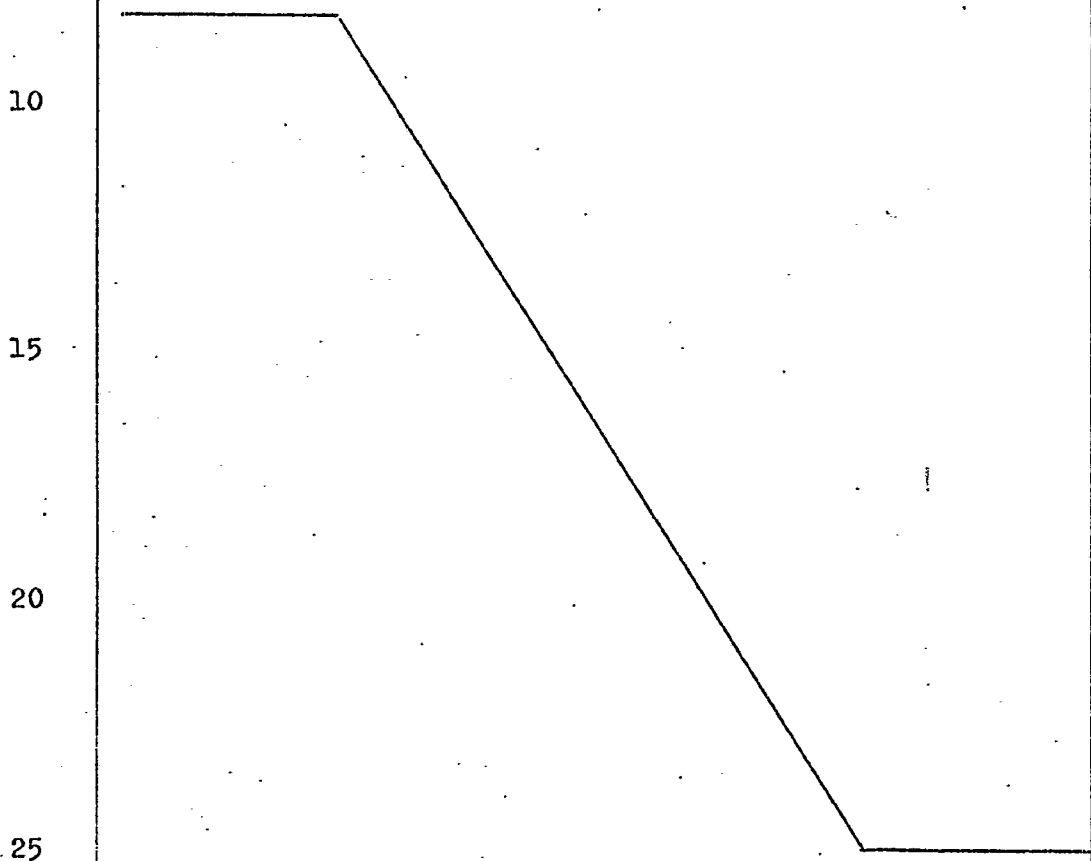
de complejo de éter, en un disolvente orgánico, durante un periodo que no fué más de 1 hora. En todos los ejemplos menos uno, la mezcla de reacción se agitó durante otro periodo a la temperatura de reducción (tratamiento posterior), y luego se enfrió a 25°C. Después se separó por filtración el $TiCl_3$ violeta, se lavó con isooctano y se secó. Las condiciones precisas de reacción usadas en cada ejemplo se resumen en la siguiente tabla, en la que se usan las siguientes abreviaturas.

IO = isooctano; EDB = éter di-n-butílico;
EDD = éter di-n-dodecílico;
EDE = éter dietílico

(b) Polimerización

El $TiCl_3$ violeta así obtenido se ensayó en homopolimerizaciones de propileno a 70°C, en presencia de 0,6% en vol. de hidrógeno. Se añadió cloruro de dietilaluminio (9 mmóles) a isooctano (1,5 l) a 70°C, en un reactor de 3 litros, y se añadió a esta mezcla el $TiCl_3$ (1,7 mmoles). Luego se puso a presión el reactor con propileno hasta 2,6 bar abs. El reactor se mantuvo a 70°C durante 4 horas, y luego se eliminó la presión. Se añadió butanol para desactivar el catalizador, y el polímero se lavó primero con ácido clorhídrico acuoso al 1%, y luego tres veces con agua. La suspensión de polímero se destiló luego con vapor de agua, y el polímero se separó por filtra-

ción. Los resultados del experimento de polimerización también se resumen en la tabla siguiente. La actividad de $TiCl_3$ violeta se expresa como gramos de polímero por gramo de $TiCl_3$ por hora, por bar de propileno. El valor de los solubles en xileno es, en cada caso, la cantidad total de polímero que es soluble en xileno, y representa la cantidad total de material atáctico producida.



TABLA

Solución de $TiCl_4$		Solución de alcohol. Al				Propiedades del polímero						
Ejemplo	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alco- hil. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolven- te (ml)	Temp. adición (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamien- to poste- rior (min)	Propiedades del $TiCl_3$	Sol. en Densidad xileno aparente (%)	
				$AlEt_2Cl$	EDB					Color	Actividad	(%/ml)
I	75	EDB	tolueno	$AlEt_2Cl$	EDB	10	90	7	20	violeta	119	3,3
		50	75	19	19	13						
Compara- tivo A	75	EDB	tolueno	$AlEt_2Cl$	nada	10	90	7	20	pardo	2	alta
		50	75	19	13							
II.	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3	20	violeta	120	6,0
		50	75	12,5	12,5	13						0,34
III	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3	nada en- friado rápi- damente a	violeta	130	10,0
		50	75	12,5	12,5	13			28			0,39
IV	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	4	20	violeta	96	3,3
		75	75	12,5	12,5	13						0,24
V	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3	20	violeta	143	3,8
		50	37,5	12,5	12,5	13						0,28
Compara- tivo B	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	nada	10	90	3	20	pardo	9	alta
		50	75	12,5	13							-
C	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	nada	10	90	3	20	pardo	-	-
		62,5	75	12,5	13							-
D	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	nada	10	90	3	20	pardo	10	alta
		87,5	75	12,5	13							-
E	75	nada	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3	20	pardo	muy baja	alta
			75	12,5	12,5	13						-

TABLA

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. ($^{\circ}C$)	Tiem de adic (mi)
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alcohol. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)		
I	75	EDB	tolueno	$AlEt_2Cl$	EDB	10	90	7
		50	75	19	19	13		
Comparativo A	75	EDB	tolueno	$AlEt_2Cl$	nada	10	90	7
		50	75	19		13		
II.	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3
		50	75	12,5	12,5	13		
III	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3
		50	75	12,5	12,5	13		
IV	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	4
		75	75	12,5	12,5	13		
V	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3
		50	37,5	12,5	12,5	13		
Comparativo B	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	nada	10	90	3
		50	75	12,5		13		
C	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	nada	10	90	3
		62,5	75	12,5		13		
D	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	nada	10	90	3
		87,5	75	12,5		13		
E	75	nada	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	3
			75	12,5	12,5	13		

TABLA

				Propiedades del polímero			
Disolvente (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del $TiCl_3$		Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
				Color	Actividad		
10 13	90	7	20	violeta	119	3,3	-
10 13	90	7	20	pardo	2	alta	-
10 13	90	3	20	violeta	120	6,0	0,34
10 13	90	3	nada enfriado rápidamente a 20°C	violeta	130	10,0	0,39
10 13	90	4	20	violeta	96	3,3	0,24
10 13	90	3	20	violeta	143	3,8	0,28
10 13	90	3	20	pardo	9	alta	-
10 13	90	3	20	pardo	-	-	-
10 13	90	3	20	pardo	10	alta	-
10 13	90	3	20	pardo	muy baja	alta	-

Solución de $TiCl_4$ Solución de alcohol. Al

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$		Solución de alcohol. Al		Disolvente (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tiempo Tratamiento posterior (min)	Propiedades del $TiCl_3$		Propiedades del polímero
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alcohol. Al (mmol)					Color	Actividad	
F	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	10	90	5	20	pardo	-	-
G	37,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	13	90	3	20	pardo	60	20,3
H	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	13	90	3	20	pardo	43	13,4
VI	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	13	70	3,5	20	violeta	144	7,8
VII	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	13	70	3	30	violeta	133	10,2
Comparativo J	262,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	10	70	5	20	pardo	10	alta
VIII	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	13	80	5	20	violeta	143	7,5
IX	75*	EDB	tolueno	$AlEt_3$	13	30	3	20	violeta	132	5,5
X	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	10	90	3	20	violeta/pardo	89	7,7

* Solución de $TiCl_4$ añadida a solución de $AlEt_3$

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. adic. (°C)	Tie c adi (h)
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alco- hil. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolven- te (ml)		
F	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	
		25	75	12,5	12,5	13		
G	37,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	
		75	37,5	6,3	6,3	13		
H	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	
		50	150	12,5	12,5	13		
VI	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	70	
		50	37,5	12,5	12,5	13		
VII	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	70	
		50	75	12,5	12,5	13		
Compara- tivo J	262,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	70	
		50	75	12,5	12,5	13		
VIII	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	
		50	75	12,5	12,5	13		
IX	75*	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	30	
		50	75	12,5	12,5	13		
X	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	
		50	112	12,5	12,5	13		

* Solución de $TiCl_4$ añadida a solución de $AlEt_3$

22067

Hoja num.

de
1

Disolvente (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Propiedades del polímero	
				Color	Actividad	Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
10 13	90	5	20	pardo	-	-	-
10 13	90	3	20	pardo	60	20,3	-
10 13	90	3	20	pardo	43	13,4	-
10 13	70	3,5	20	violeta	144	7,8	-
10 13	70	3	30	violeta	133	10,2	0,38
10 13	70	5	20	pardo	10	alta	-
10 13	80	5	20	violeta	143	7,5	0,39
10 13	80	3	20	violeta	132	5,5	0,39
10 13	90	3	20	violeta/ /pardo	89	7,7	0,22

Ejemplo	Solución de TiCl ₄				Solución de alcohol. Al				Tiempo de adición (min)	Temp. (°C)	Tiempo de tratamiento posterior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Sol. en Densidad xileno aparente (%) (g/ml)
	TiCl ₄ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alco- hil. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Color	Actividad						
												EDB	AlEt ₃	
XI	75	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	100	5	20	violeta/	53	7,2	-	
Compara- tivo K	75	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	100	3	20	pardo	18	31	-	
XII	75	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	90	5	20	violeta	87	6,6	-	
XIII	75	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	90	10	20	violeta	37	5,7	-	
XIV	37,5	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	90	4	20	violeta	163 ^{***}	13,2	0,32	
XV	37,5	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	90	3	20	violeta/	134	14,1	-	
XVI	37,5	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	90	4	20	violeta/	91	14,0	0,38	
Compara- tivo L	37,5	EDB	tolueno	AlEt ₃	EDB	IO	90	5	20	pardo	8	59,5	-	
XVII	75	EDB	IO	AlEt ₃	EDB	IO	90	3	20	violeta	161 ^{***}	5,4	-	

*** tiempo de polimerización 2,5 horas

**** tiempo de polimerización 2,0 horas

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. adic. (°C)	Tie c adi (n
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alco- hil. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolven- te (ml)		
XI	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	100	
		50	75	12,5	12,5	13		
Compara- tivo K	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	100	
		50	150	12,5	12,5	13		
XII	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	
		50	75	12,5	12,5	13		
XIII	75	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	1
		50	75	12,5	12,5	13		
XIV	37,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	
		50	75	12,5	12,5	13		
XV	37,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	
		37,5	75	12,5	12,5	13		
XVI	37,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	
		25	37,5	12,5	12,5	13		
Compara- tivo L	37,5	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	
		10	75	12,5	12,5	13		
XVII	75	EDB	IO	$AlEt_3$	EDB	IO	90	
		50	75	12,5	12,5	13		

** tiempo de polimerización 2,5 horas

*** tiempo de polimerización 2,0 horas

2206

Hoja num.

de Al	Disolvente (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Propiedades del polímero	
					Color	Actividad	Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
	I0 13	100	5	20	violeta/ /pardo	53	7,2	-
	I0 13	100	3	20	pardo	18	31	-
	I0 13	90	5	20	violeta	87	6,6	-
	I0 13	90	10	20	violeta	37	5,7	-
	I0 13	90	4	20	violeta	163 ^{33%}	13,2	0,32
	I0 13	90	3	20	violeta/ /pardo	134	14,1	-
	I0 13	90	4	20	violeta/ /pardo	91	14,0	0,38
	I0 13	90	5	20	pardo	8	59,5	-
	I0 13	90	3	20	violeta	161 ^{33%}	5,4	-

Solución de $TiCl_4$				Solución de alcohol. Al				Propiedades del polímero			
Ejemplo	$TiCl_4$		Disolvente (ml)	Alco-éter		Disolvente (ml)	Temp. adición (°C)	Tiempo de adición (min)	Propiedades del $TiCl_3$		Sol. en Densidad xileno aparente (%)(g/ml)
	(mmol)	éter (mmol)		hil. Al (mmol)	éter (mmol)				Color	Actividad	
XVIII	75	EDB	IO 37,5 tolueno 37,5	EDB	EDB	IO 10 13	90	20	violeta	124	5,6
XIX	225	EDB	tolueno	EDB	EDB	tolueno	70	16	violeta/ /pardo	99	6,2 0,17
XX	225	EDB	tolueno	EDB	EDB	tolueno	70	35	violeta	92	3,0
XXI	225	EDB	tolueno	EDB	EDB	tolueno	70	57	violeta	108	3,0 0,28
XXII	200	EDB	tolueno	EDB	EDB	IO 10	80	20	violeta	133	3,0 0,18
XXIII	200	EDB	tolueno	EDB	EDB	IO 35	80	20	violeta	101	2,4 0,17
XXIV	200	EDB	tolueno	EDB	EDB	IO 41,5	80	20	violeta	123	3,7 0,34
XXV	200	EDB	tolueno	EDB	EDB	IO 52	80	20	violeta	126	4,5 0,43
XXVI	400	EDB	tolueno	EDB	EDB	IO 72	70	20	violeta	108	5,2 0,37

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. (°C)	Tiem de adic (mi)
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alco-hil. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolven te (ml)		
XVIII	75	EDB	IO 37,5	$AlEt_3$	EDB	IO	90	3
		50	tolueno	12,5	12,5	13		
XIX	225	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	70	18
		125	225	31,25	31,25	33		
XX	225	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	70	18
		125	225	31,25	31,25	33		
XXI	225	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	70	18
		125	225	31,25	31,25	33		
XXII	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	80	3
		134	200	33,4	33,4	35		
XXIII	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	80	3
		134	200	33,4	33,4	41,5		
XXIV	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	80	3
		134	200	33,4	33,4	52		
XXV	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	80	3
		134	200	33,4	33,4	72		
XXVI	400	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	70	3
		200	200	67	67	72		

e	Solvente (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamien- to poste- rior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Propiedades del polímero	
					Color	Actividad	Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
	10 13	90	3	20	violeta	124	5,6	-
	tolueno 33	70	18	16	violeta/ /pardo	99	6,2	0,17
	tolueno 33	70	18	35	violeta	92	3,0	-
	tolueno 33	70	18	57	violeta	108	3,0	0,28
	10 35	80	3	20	violeta	133	3,0	0,18
	10 41,5	80	3	20	violeta	101	2,4	0,17
	10 52	80	3	20	violeta	123	3,7	0,34
	10 72	80	3	20	violeta	126	4,5	0,43
	10 72	70	3	20	violeta	108	5,2	0,37

Solución de $TiCl_4$ Solución de alcohol. Al

Ejemplo	$TiCl_4$		Disolvente		Alcohol. Al		Disolvente
	(mmol)	éster (mmol)	(ml)	(ml)	(mmol)	éster (mmol)	
XXVII	400	EDB	tolueno	200	ALEt ₃	EDB	IO
		200	200	67	67	67	72
XXVIII	200	EDB	tolueno		ALEt ₃	EDB	tolueno
		134	200		33,4	33,4	52
XXIX	200	EDB	tolueno		ALEt ₃	EDB	tolueno
		134	165		33,4	33,4	52
			IO 35				
XXX	200	EDB	tolueno		ALEt ₃	EDB	tolueno
		134	156		33,4	33,4	52
			IO 44				
XXXI	200	EDB	tolueno		ALEt ₃	EDB	tolueno
		134	148		33,4	33,4	52
			IO 52				
XXXII	200	EDB	tolueno		ALEt ₃	EDB	tolueno
		133	165		33,3	33,3	43
			ciclo- hexano				ciclo- hexano
			35				9

Temp. adición (°C)	Tiempo de adición (min)	Tiempo Tratamiento posterior (min)	Propiedades del $TiCl_3$		Sol. en Densidad xileno aparente (g/ml)
			Color	Actividad (%)	
90	6	20	violeta	110	2,1 0,21
80	20	45	violeta	94	2,6 0,22
80	20	45	violeta	140	2,0 0,19
80	20	45	violeta	121	3,2 0,23
80	20	45	violeta	125	3,1 0,43
80	1,7	45	violeta	100	3,1 0,40

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alcohol. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)		
XXVII	400	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	IO	90	6
		200	200	67	67	72		
XXVIII	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	80	20
		134	200	33,4	33,4	52		
XXIX	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	80	20
		134	165	33,4	33,4	52		
XXX	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	80	20
		134	156	33,4	33,4	52		
			IO 44					
XXXI	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	80	20
		134	148	33,4	33,4	52		
			IO 52					
XXXII	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	tolueno	80	1,7
		133	165	33,3	33,3	43		
			ciclohexano			ciclohexano		
		35			9			

n de
.Al

Disolvente (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
				Color	Actividad		
10 72	90	6	20	violeta	110	2,1	0,21
tolueno 52	80	20	45	violeta	94	2,6	0,22
tolueno 52	80	20	45	violeta	140	2,0	0,19
tolueno 52	80	20	45	violeta	121	3,2	0,23
tolueno 52	80	20	45	violeta	125	3,1	0,43
tolueno 43 ciclo- hexano 9	80	1,7	45	violeta	100	3,1	0,40

Solución de TiCl ₄		Solución de alcohol. Al			
Ejemplo	TiCl ₄ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alco- hil. Al (mmol)	Disolven- te (ml)
XXXIII	200	EDB	xileno	AlEt ₃	IO
		134	200	33,4	35
XXXIV	400	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		200	287	67	57
XXXV	400	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		328	144	67	29
Compara- tivo M	400	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		328	144	67	29
XXXVI	200	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		133	200	33,3	35
XXXVII	200	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		133	200	33,3	35
Compara- tivo N	200	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		133	200	33,3	35
P	200	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		133	200	33,3	35
Compara- tivo Q	52,7	-	EDB	AlEt ₂ Cl	EDB
			250	77	230
XXXVIII	200	EDB	tolueno	AlEt ₃	IO
		133	165	33,3	25,1

Temp. adición (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Sol. en Densidad xileno aparente (g/ml)
			Color	Actividad	
80	20	45	violeta	142	2,6
86	10	60	violeta	116	2,0
90	40	60	violeta	67	-
80	60	150	pardo	10	-
80	30	45	violeta	100	1,7
80	45	45	violeta	74	1,6
80	60	45	pardo	-	-
80	120	180	pardo	25	alta
128	30	30	pardo muy baja	alta	-
80	20	45	violeta	125	2,9

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. ($^{\circ}C$)	Tiempo de adición (min)
	$TiCl_4$ (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)	Alcohol. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolvente (ml)		
XXXIII	200	EDB	xileno	$AlEt_3$	EDB	10	80	20
		134	200	33,4	33,4	35	86	10
XXXIV	400	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	90	40
		200	287	67	67	57	80	60
XXXV	400	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	30
		328	144	67	67	29	80	60
Comparativo M	400	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	30
		328	144	67	67	29	80	60
XXXVI	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	45
		133	200	33,3	33,3	35	80	60
XXXVII	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	120
		133	200	33,3	33,3	35	128	30
Comparativo N	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	20
		133	200	33,3	33,3	35	80	20
P	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	20
		133	200	33,3	33,3	35	80	20
Comparativo Q	52,7	-	EDB	$AlEt_2Cl$	-	EDB	128	30
			250	77		230	80	20
XXXVIII	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	20
		133	165	33,3	25,1	35	80	20

N.º	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del $TiCl_3$		Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
				Color	Actividad		
0	80	20	45	violeta	142	2,6	0,22
5	86	10	60	violeta	116	2,0	-
7	90	40	60	violeta	67	-	-
9	80	60	150	pardo	10	-	-
10	80	30	45	violeta	100	1,7	0,21
10	80	45	45	violeta	74	1,6	0,21
10	80	60	45	pardo	-	-	-
10	80	120	180	pardo	25	alta	-
10	128	30	30	pardo	muy baja	alta	-
10	80	20	45	violeta	125	2,9	0,22

Solución de $TiCl_4$ Solución de alcohol. Al

Ejemplo	(mmol)	(mmol)	Disolvente (ml)	Alco- híl. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolven- te (ml)
Compara- tivo R	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10
	133		165	33,4	8,4	35
XXXIX	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10
	133		100	33,3	33,3	52
			tetra- cloro- etano			
						50

Temp. adición (°C)	Tiempo de (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del $TiCl_3$	Sol. en Densidad xileno aparente (g/ml)
80	20	45	Color pardo muy baja Actividad	-
80	20	45	violeta 114	1,5

Ejemplo	Solución de $TiCl_4$			Solución de alcohol. Al			Temp. ad (°C)	Ti (°C)
	(mmol)	(mmol)	Disolvente (ml)	Alco- hil. Al (mmol)	éter (mmol)	Disolven- te (ml)		
Compara	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	
tivo R		133	165	33,4	8,4	35		
XXXIX	200	EDB	tolueno	$AlEt_3$	EDB	10	80	
		133	100	33,3	33,3	52		
			tetra- cloro- etano					
			50					

de Al	Disolven- te (ml)	Temp. (°C)	Tiempo de adición (min)	Tratamiento posterior (min)	Propiedades del TiCl ₃		Sol. en xileno (%)	Densidad aparente (g/ml)
					Color	Actividad		
	10	80	20	45	pardo	muy baja	-	-
	35							
	10	80	20	45	violeta	114	1,5	-
	52							

EJEMPLOS XL y XLI

El $TiCl_3$ violeta obtenido bajo las condiciones del Ejemplo XXVII se usó como catalizador en un experimento de polimerización de propileno similar al descrito para los ejemplos anteriores, siendo las condiciones precisas las siguientes:

5	temperatura	80°C
	presión	2,7 bar
	tiempo	3,0 horas
10	Al:Ti (molar) =	6:1

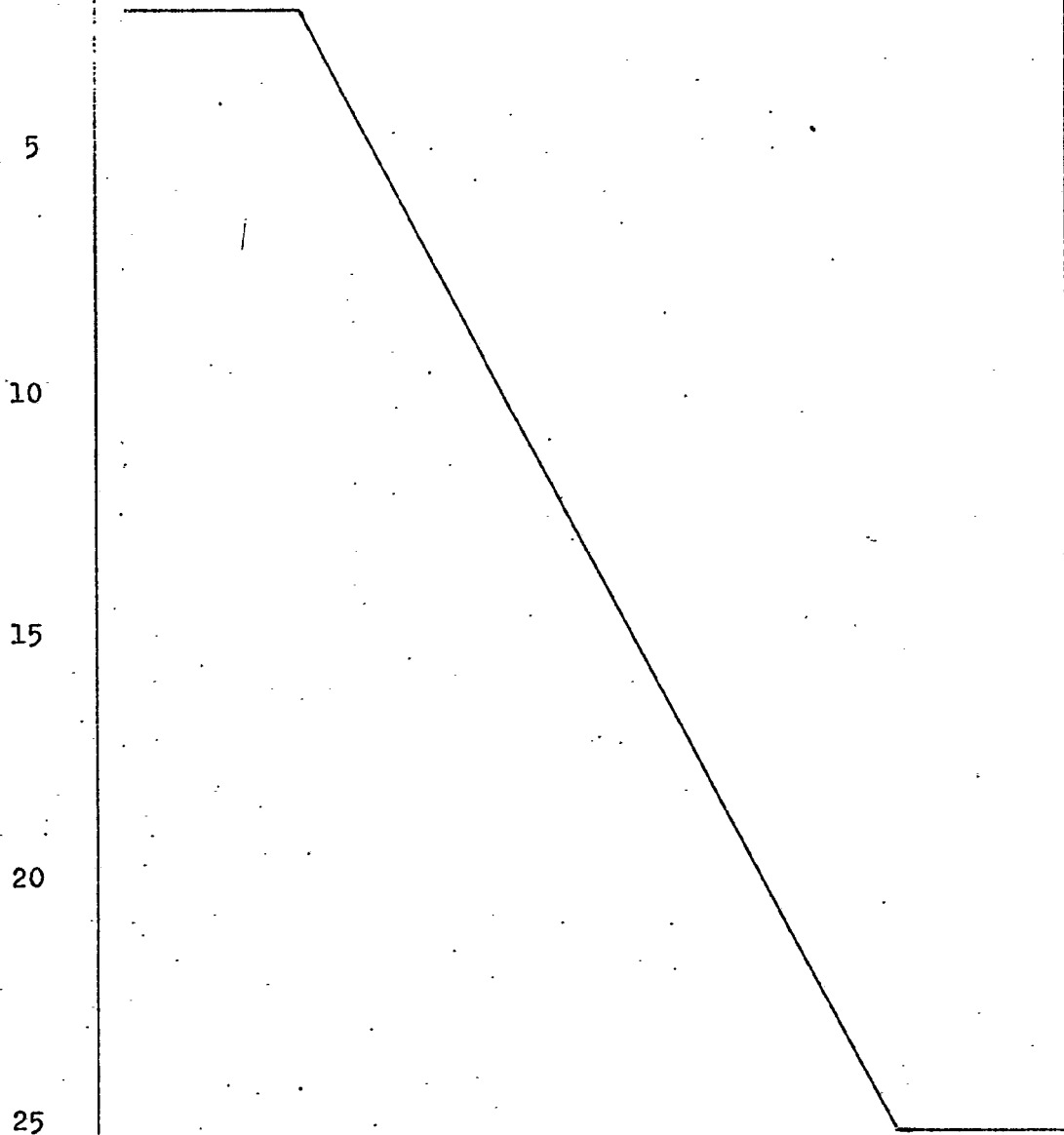
Los resultados de este experimento se dan como Ejemplo XL siguiente.

Luego se repitió la polimerización en presencia de trietilamina, siendo la proporción molar trietilamina: $TiCl_3$ 0,1:1. Los resultados (Ejemplo XLI) también se dan a continuación.

	Ejemplo	Actividad g/g $TiCl_3$ /hr/bar	Sol. en xileno %
20	XL	119	4,16
	XLI	111	2,27

Está claro que la adición de la amina disminuye el tanto por ciento de material atáctico, es decir, mejora el carácter estereoespecífico del catalizador, acom

pañándola solo una pequeña disminución de la actividad.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para preparar $TiCl_3$ violeta por reducción de $TiCl_4$ con un compuesto de organo-aluminio, caracterizado porque (a) el $TiCl_4$ se mezcla previamente con un agente formador de complejo en un disolvente orgánico inerte, estando comprendida la proporción molar agente formador de complejo: $TiCl_4$ entre 0,3 y 2:1; (b) el compuesto de organo-aluminio se mezcla previamente con un agente formador de complejo en un disolvente orgánico, siendo la proporción molar agente formador de complejo:compuesto de organo-aluminio al menos 0,25:1; (c) la reducción se
15 efectúa durante un periodo menor que una hora, a una temperatura comprendida entre 60 y 110°C; y (d) la concentración final de $TiCl_4$ violeta en la mezcla de reacción es al menos 0,2 moles/litro.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación
25 1ª, caracterizado porque el agente formador de complejo es

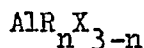
mCe

un éter dialcohílico de fórmula general $R'-O-R'$, donde cada R' es un grupo alcohilo de 2 a 8 átomos de carbono.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la proporción molar agente formador de complejo: $TiCl_4$ es de 0,5:1 a 1,5:1.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque la proporción molar agente formador de complejo: compuesto de organo-aluminio es de 0,5:1 a 1,5:1.

10 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el compuesto de organo-aluminio es un derivado de alcoholaluminio de fórmula empírica:



15 donde R es un grupo alcohilo de 2 a 12 átomos de carbono; X es un átomo de hidrógeno o halógeno; y n tiene un valor de 0,1 a 3.

20 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el disolvente orgánico comprende un alcano o cicloalcano opcionalmente clorados, de hasta 12 átomos de carbono, o un derivado de benceno opcionalmente alcoholado.

25 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la temperatura de reducción es de 70 a 90°C.

m/c

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la concentración final de $TiCl_3$ es de 0,3 a 1,0 moles/litro.

5 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque se da al $TiCl_3$ violeta un tratamiento posterior a la temperatura de reducción, durante un período de 10 a 60 minutos.

10 10ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR $TiCl_3$ VIOLETA POR REDUCCION DE $TiCl_4$.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de VEINTISEIS hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 11 JUL 1977
P.A.

Alberto de Elzaburu
For Poder,



20

25

MCE