

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		462046	
		1 SET. 1977	

Réf.: F5074-K111 (Sanseki)/MS

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
104.312/76	2 Septiembre 1976	Japón

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

24 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS O COPOLIMEROS ALFA-OLEFINICOS"

71 SOLICITANTE (S)
mitsui petrochemical industries, LTD.

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

73 INVENTOR (ES)
Shunji Arita Yoshikuni Soma

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 polímeros o copolímeros de alfa-olefinas que tienen mejorada estereorregularidad y densidad de masa con actividad catalítica mejorada mediante la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, con etileno, en dos etapas bajo condiciones especificadas en presencia de un catalizador que

5. talítica mejorada mediante la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, con etileno, en dos etapas bajo condiciones especificadas en presencia de un catalizador que
10. comprende (A) un componente catalítico complejo de titanio (A) constituido esencialmente por magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.

- Se conoce que un catalizador que comprende (A) un
15. componente catalítico complejo de titanio sólido (A), constituido esencialmente por magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica es útil para la preparación de polímeros o copolímeros de al-

20. fa-olefinas con buena estereorregularidad con actividad catalítica superior y se han propuesto una serie de sugerencias sobre el empleo de componentes catalíticos complejos de titanio sólido (A) preparados a partir de varias combinaciones de componentes formadores de catalizador y/o

25. bajo combinaciones especificadas de combinaciones formadoras de catalizador (por ejemplo Publicación de patente alemana expuesta al público Nº 2230728 correspondiente a la publicación de patente japonesa expuesta al público Nº 16986/73 y patente francesa nº 2143347; Publicación de patente alemana expuesta al público nº 2347577 correspondiente a la publicación de patente japonesa expuesta al público

- nº 86482/74, patente británica 1.435.768 y patente francesa 2.200.290; publicación de patente alemana expuesta al público nº 2504036 correspondiente a las publicaciones de patentes japonesas expuestas al público Nos. 108385/75 y
5. 20297/76, y patente francesa 2259842; publicación de patente alemana expuesta al público Nº 2553104 correspondiente a la patente japonesa expuesta al público nº 126590/75; patente alemana Nº 7510394 correspondiente a la publicación de patente japonesa expuesta al público nº 28189/76
10. y patente francesa Nº 2283909; publicación de patente japonesa expuesta al público nº 57789/76; publicaciones de patentes japonesas expuestas al público nº 64.586/76; publicación de patente alemana expuesta al público Nº 2605922 correspondiente a la publicación de patente japonesa expuesta al público Nº 92885/76; publicación de patente japonesa expuesta al público Nº 127185/76; y publicación de patente japonesa expuesta al público Nº 136625/76).

- Sin embargo no ha existido ninguna sugerencia positiva sobre un procedimiento de polimerización de dos etapas utilizando el componente catalítico (A) debido a que el procedimiento de dos etapas es aparentemente desventajoso frente a un procedimiento de una etapa en operaciones comerciales y del procedimiento de dos etapas no puede esperarse ningún beneficio que elimine dicha desventaja.

25. Se conocen algunas sugerencias sobre la polimerización de dos etapas de propileno con catalizadores de tipo de tricloruro de titanio convencionales tal como una composición de tricloruro de titanio obtenida reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metálico u otros agon

- tos reductores (por ejemplo, publicación de patente japonesa Nº 32312/72, publicación de patente japonesa Nº 14865/74, y patente británica 1359844 correspondiente a la publicación de patente japonesa expuesta al público Nº 2439/72). Sin embargo es bien sabido que en la polimerización de propileno utilizando estos componentes catalíticos del tipo de tricloruro de titanio convencionales que son distintos del componente catalítico A antes citado, el empleo de elevadas temperaturas de reacción con la intención de aumentar la actividad de polimerización reduce la cristalinidad del polímero y, contrariamente, el empleo de bajas temperaturas de reacción con la intención de aumentar la cristalinidad resulta, inevitablemente, en una actividad de polimerización reducida del catalizador. De aquí que,
10. en consideración del equilibrio entre la actividad de polimerización y cristalinidad, se utilizan temperaturas de alrededor de 60 a alrededor de 70°C como las más apropiadas para la polimerización de propileno. Es de destacar que cuando el propileno se polimeriza con estos componentes catalíticos convencionales del tipo de tricloruro de titanio a alrededor de 60 a 70°C no existe sustancialmente diferencia del resultado entre un procedimiento de polimerización de una etapa y un procedimiento de polimerización de dos etapas que implica una primera etapa de polimerización efectuada a bajas temperaturas y una segunda etapa de polimerización efectuada a alrededor de 60-70°C. Concretamente, la cantidad de polímero formado por peso unitario de catalizador por unidad de tiempo es sustancialmente la misma para ambos procedimientos, y en el caso de una reac-
- 15.
- 20.
- 25.

- ción por partidas, la proporción de un polímero estereocorregular formado y la densidad de masa del polímero son sustancialmente iguales para ambos, o es ligeramente superior en el procedimiento de dos etapas. Por consiguiente no se aprecia ningún beneficio sustancial de utilizar el procedimiento de dos etapas que compense las desventajas operacionales.

10. Cuando la segunda etapa del proceso de polimerización de dos etapas, utilizando el componente catalítico convencional de tricloruro de titanio, se lleva a cabo a una temperatura superior a alrededor de 80° C, la cantidad que se obtiene de polímero, la densidad de masa del polímero y el rendimiento de un polímero altamente estereocorregular tiende a disminuir tal como lo demuestra, por ejemplo, los datos experimentales de la publicación de patentes japonesas N° 14865/74 anteriormente citada. El empleo de estas temperaturas superiores no resulta práctico.

20. Los inventores de este invento hicieron investigaciones con el fin de obtener resultados mejorados en la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos 3 átomos de carbono, la copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono con etileno, de preferencia con etileno hasta el 10% en moles, o la copolimerización de estas alfa-olefinas con dienos (éstas, en ocasiones, pueden denominarse simplemente como la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono) utilizando un componente catalítico complejo de titanio sólido (A) constituido esencialmente por magnesio, titanio,

halógeno y un donador de electrones que es de un tipo distinto al de los componentes catalíticos convencionales del tipo de tricloruro de titanio. Estas investigaciones condujeron al inesperado descubrimiento de que el empleo de un proceso de polimerización de dos etapas con el componente catalítico (A) bajo condiciones especificadas puede proporcionar actividad catalítica y estereorregularidad mejoradas y mayor densidad de masa.

5. Se ha descubierto también que cuando el componente catalítico (A) se utiliza en el método de polimerización de dos etapas antes citado con el catalizador de tricloruro de titanio convencional, en donde la segunda etapa se efectúa a alrededor de 60-70°C, dentro de cuya gama de temperatura no se aprecia ningún beneficio sustancial con el empleo del proceso de dos etapas operacionalmente desventajoso en comparación con el proceso de una etapa, puede obtenerse un marcado aumento en la actividad catalítica que es totalmente inesperado a partir de la polimerización de la primera etapa. Estos resultados inesperados no pueden provenir a partir de los resultados obtenidos con el proceso de polimerización de dos etapas utilizando el catalizador de tricloruro de titanio convencional.

10. Se ha descubierto también que a temperaturas de polimerización de por lo menos 70°C, por ejemplo, mas de 80°C, con las que la cantidad de polipropileno cristalino tiende a disminuir, puede impedirse que la mezcla reaccional se vuelva viscosa como resultado de un aumento de la cantidad de un polímero amorfo y puede también evitarse la disminución sustancial en el rendimiento del polímero.

Los resultados excelentes obtenidos con el procedimiento de este invento utilizando el componente catalítico (A) no pueden proveerse de los resultados del proceso de polimerización de dos etapas con los catalizadores de triclорuro de titanio convencionales.

5.

Por consiguiente constituye un objeto de este invento el proporcionar un procedimiento notablemente mejorado para la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono en dos etapas.

10.

Los objetos anteriores y muchos otros y ventajas del invento resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue.

De conformidad con el presente invento se proporciona un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros alfa-olefínicos mediante la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, a la temperatura del ambiente o a una temperatura superior bajo una presión de alrededor de 1 a 100 kg/cm<sup>2</sup> en presencia de un catalizador constituido por (A) un componente catalítico complejo de titanio sólido compuesto esencialmente por magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, tal como un compuesto de alquil-aluminio, en donde la polimerización o copolimerización se lleva a cabo en dos etapas:

15.

20.

25.

(a) una primera etapa en donde por lo menos alrededor de 100 milimoles por milimol del átomo de titanio de una alfa-olefina se polimeriza a una temperatura info-

rior a alrededor de 50°C para formar un polímero o copolímero cuya cantidad no es superior a alrededor del 30% en peso a la del producto final obtenido en la segunda etapa, y,

5. (b) una segunda etapa en donde el producto final se forma a una temperatura superior a la temperatura de la primera etapa y de alrededor de 50°C a alrededor de 90°C.

- El componente de titanio complejo sólido (A) se obtiene poniendo en contacto íntimamente un compuesto de
10. magnesio (o metal de magnesio), un compuesto de titanio y un donador de electrones con medios tales como calentamiento o copulverización. El complejo sólido tiene una relación molar halógeno/titanio de más de alrededor 4, y no permite sustancialmente la liberación de un compuesto de
15. titanio cuando se lava con hexano a la temperatura del ambiente. La estructura química de este complejo sólido no es conocida, pero presumiblemente, el átomo de magnesio y el átomo de titanio están enlazados firmemente, por ejemplo, al tener común el halógeno. El complejo puede
20. contener otro átomo de metal tal como aluminio, silicio, estaño, boro, germanio, calcio y zinc, un donador de electrones, o un grupo orgánico imputable a éste. Este complejo puede contener adicionalmente un diluyente inerte orgánico o inorgánico, tal como LiCl, CaCO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</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>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, polietileno, polipropileno y poliestireno. De preferencia el complejo sólido es el
25. tratado con un donador de electrones. En los ejemplos preferidos del componente de titanio complejo sólido (a),

- la relación molar halógeno/titanio excede de alrededor 4, de preferencia por lo menos alrededor de 5, mas preferentemente por lo menos alrededor 8, y la relación molar magnesio/titanio es de por lo menos alrededor de 3, de preferencia alrededor de 5 a alrededor de 50, y la relación molar donador de electrones/titanio de alrededor de 0,2 a alrededor de 6, de preferencia alrededor de 0,4 a alrededor de 3, mas preferentemente de alrededor de 0,8 a alrededor de 2. Además, el área superficial específica del sólido es de por lo menos  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , de preferencia de por lo menos alrededor de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , y mas preferentemente de por lo menos alrededor de  $100^2/\text{g}$ . Es también deseable que el espectro a los rayos X del complejo sólido (a) muestre un carácter amorfo independientemente del compuesto de magnesio de partida, o se encuentre en un estado mas amorfo al de los tipos que se encuentran normalmente en el comercio de dihaluro de magnesio.
- 5.
- 10.
- 15.

- El componente catalítico complejo de titanio sólido (A) puede prepararse con medios de por sí conocidos. Estos medios se describen, por ejemplo, en las patentes citadas anteriormente con respecto a la utilización de componentes catalíticos complejos de titanio sólido (A), y también en las solicitudes de patentes japonesas N<sup>o</sup>s. 4056/76, 16489/76, 21179/76, 63536/76, 76085/76 y 114836/76.
- 10.
- 25.

Los métodos típicos descritos en estos documentos implican la reacción de por lo menos un compuesto de magnesio (o magnesio metálico), un donador de electrones y un compuesto de titanio.

Ejemplos del donador de electrones son donadores de electrones tales como agua, alcoholes, fenoles, cetonas, aldehidos, ácidos carboxílicos, ésteros, éteres y amidas de ácido, y donadores de electrones conteniendo nitrógeno tal como amoniaco, aminas, nitrilos e isocianatos.

10. Ejemplos específicos de estos donadores de electrones incluyen alcoholes conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, propanol, pentanol, hexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol bencílico, alcohol fenilético, alcohol cumílico, y alcohol isopropil-bencílico; fenoles conteniendo 6 a 15 átomos de carbono que pueden contener un grupo alquílico inferior tal como fenol, cresol, xilenol, etil-fenol, propil-fenol, cumil-fenol y naftol; cetonas conteniendo 3 a 15 átomos de carbono tal como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, acetofenona y benzofenona; aldehidos conteniendo de 2 a 15 átomos de carbono tal como acetaldehido, propionaldehido, octil-aldehido, benzaldehido, tolualdehido y naftaldehido; ésteros de ácido orgánico conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono, tal como formato metílico, acetato metílico, acetato etílico, acetato vinílico, acetato propílico, acetato octílico, acetato ciclohexílico, propionato etílico, butirato metílico, valerato etílico, cloroacetato metílico, dicloroacetato etílico, metacrilato metílico, crotonato etílico, ciclohexancarboxilato etílico, benzoato metílico, benzoato etílico, benzoato propílico, benzoato butílico, benzoato octílico, benzoato ciclohexílico, benzoato fenílico, benzoato bencílico, toluato metílico, toluato etílico, toluato am-

- lico, etilbenzoato etílico, anisato metílico, anisato etílico, otexibenzoato etílico, gamma-butirolactona, delta-valerolactona, cumarina, ftalida y etilon-carbonato; haluros de ácido conteniendo de 2 a 15 átomos de carbono tal como
5. cloruro de acetilo, cloruro de bencilo, cloruro de ácido toluico, y cloruro de ácido anísico; éteres conteniendo de 2 a 20 átomos de carbono tal como éter metílico, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter amílico, tetrahidrofurano, anisol, y éter difenílico; amidas de
10. ácido tal como acetamida, benzamida y toluamida; aminas tal como metilamina, etilamina, dietilamina, tributilamina, piperidina, tribencilamina, anilina, piridina, picolina y totremetiletilon-diamina; nitrilos tal como acetonitrilo, bonzonitrilo y tolunitrilo; y compuestos de aluminio,
15. silicona, estaño, etc, que contencion los grupos funcionales antes citados en la molécula. Estos donadores de electrones pueden utilizarse como una mezcla de dos o mas.

- Los compuestos de magnesio apropiados, utilizados para la formación del compuesto de titanio complejo
20. sólido (A) son los que contencion halógeno y/o grupos orgánicos. Ejemplos específicos de estos compuestos de magnesio incluyen dihaluros de magnesio, alcoxihaluros de magnesio, ariloxihaluros de magnesio, hidroxihaluros de magnesio, dialcóxidos de magnesio, diarilóxidos de magnesio, alcoxiarilóxidos de magnesio, aciloxihaluros de magnesio, alquilhaluros de magnesio, arilhaluros de magnesio, compuestos de magnesio-dialquilo, compuestos de magnesio diarilo, y alquilalcoóxidos de magnesio. Estos pueden estar presentes
25. en forma de aductos con los donadores de electrones antes

- citados. O bien éstos pueden ser compuestos dobles conteniendo otros metales tal como aluminio, estaño, silicona, germanio, zinc o boro. Por ejemplo, pueden ser compuestos dobles de haluros, compuestos alquílicos, alcoxihaluros, ariloxihaluros, alcóxidos y ariloxidos de metales tal como aluminio, y los compuestos de magnesio antes ejemplificados. O bien pueden ser compuestos dobles en donde el fósforo o boro esté enlazado al metal de magnesio a través de oxígeno. Estos compuestos de magnesio pueden ser una
5. mezcla de dos o mas. Normalmente, los compuestos antes ejemplificados pueden expresarse a través de fórmulas químicas simples, pero en ocasiones, según el método de preparación de los compuestos de magnesio, no pueden expresarse con fórmulas simples. Se los denomina, usualmente,
10. como mezclas de los compuestos antes citados. Por ejemplo, los compuestos obtenidos con un método que comprende hacer reaccionar metal de magnesio con un alcohol o fenol en presencia de un halosilano, oxiclорuro de fósforo o cloruro de tionilo, y un método que comprende pirolizar
15. reactivos de Grignard, o descomponerlos con compuestos que tienen un grupo hidroxílico, un grupo carbonílico, un enlace de éster, un enlace de éter, o similares, se consideran mezclas de los diversos compuestos de conformidad con las cantidades de los reactivos o el grado de reacción. Estos compuestos pueden, evidentemente, utilizarse
20. en este invento.
- 25.

Se conocen diversos métodos para producir los compuestos de magnesio anteriormente ejemplificados, y los productos de cualquiera de estos métodos pueden utili-

lizarse en este invento

Asimismo, el compuesto de magnesio, antes de utilizarse, puede tratarse por ejemplo con un método que comprende disolverlo solo o junto con otro compuesto metálico

5. en éter o acetona, y evaporar luego el disolvente o poner la solución en un disolvente inerte con el fin de separar el sólido. Puede utilizarse también un método que implica la pro-pulgorización mecánica de por lo menos un compuesto de magnesio con o sin otro compuesto metálico.

10. Entre los preferidos estos compuestos de magnesio se encuentran los dihaluros de magnesio, haluros ariloalifáticos y arilóxidos, y compuestos dobles de éstos con aluminio, silicón, etc. Mas concretamente son  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$ ,  $MgI_2$ ,  $MgF_2$ ,  $MgCl(OC_6H_5)$ ,  $Mg(OC_6H_5)_2$ ,  $MgCl(OC_6H_4-2-CH_3)$ ,  $Mg(OC_6H_4-2-CH_3)_2$ ,  $(MgCl_2)_x[Al(OR)_nCl_{3-n}]_y$ , y  $(MgCl_2)_x[Si(OR)_mCl_{4-m}]_y$ . En estas fórmulas R es un grupo hidrocarbónico tal como un grupo alquilico o arílico, y los grupos m o n R son iguales o distintos, y  $0 \leq n \leq 2$ ,  $0 \leq m \leq 4$ , y "x" o "y" son números positivos. Se prefieren especialmente el  $MgCl_2$  y sus complejos o compuestos dobles.

- Los compuestos de titanio apropiados y utilizados para la formación del compuesto de titanio complejo sólido (A) son los compuestos de titanio tetravalentes de la fórmula  $Ti(OR)_gX_{4-g}$  en donde R es un grupo hidrocarbónico; de preferencia un grupo alquilico conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno, y  $0 = g = 4$ . Ejemplos de compuestos de titanio son tetrahaluros de titanio tales como  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$  o  $TiI_4$ ; tri-

haluros de alcoxititanio tal como  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(O n-C_4H_9)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Br_3$  y  $Ti(O iso-C_4H_9)Br_3$ ; dihaluros de alcoxititanio tal como  $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(O n-C_4H_9)_2Cl_2$ , y  $Ti(OC_2H_5)_2Br$ ; monohaluros de trialcoxititanio tal como  $Ti(OCH_3)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(O n-C_4H_9)_3Cl$  y  $Ti(OC_2H_5)_3Br$ ; y tetraalcoxititanio tal como  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$  y  $Ti(O n-C_4H_9)_4$ . Entre éstos se profieren los tetrahaluros de titanio y especialmente se profiere el tetracloruro de titanio.

10. Existen varios ejemplos para hacer reaccionar el compuesto de magnesio (o magnesio metálico), el donador de electrones y el compuesto de titanio, para la preparación del componente catalítico complejo de titanio (A) y los ejemplos típicos se describen a continuación

15. [I] Método que implica hacer reaccionar el compuesto de magnesio con el donador de electrones y luego hacer reaccionar la mezcla reaccional con el compuesto de titanio:

(I-a) Método [I] con la copulverización del compuesto de magnesio y el donador de electrones:

20. El donador de electrones adicionado en el momento de la copulverización no precisa estar en estado libre y puede hallarse presente en forma de un aducto con el compuesto de magnesio. En el momento de la copulverización pueden estar presentes conjuntamente ingredientes adicionales, que pueden estar incluidos en el componente de titanio complejo (A), por ejemplo, el diluyente inerte orgánico o inorgánico antes citado, un agente de halogonación tal como un compuesto de silicón halogonado, un compuesto

25.

do silicona tal como polisiloxano y un compuesto de aluminio, germanio o estaño o una parte del compuesto de titanio. O bien el donador de electrones puede estar presente en forma de un aducto (compuesto complejo) con dicho compuesto.

5. La cantidad del donador de electrones utilizada es, de preferencia, de alrededor de 0,005 a alrededor de 10 moles, mas preferentemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 1 mol, por mol del compuesto de magnesio.

- La copulverización puede llevarse a cabo utilizando dispositivos corrientes tales como un molino de bolas giratorio, un molino de bolas vibratorio y un molino de impacto. Cuando se utiliza el molino de bolas giratorio y se acomodan en un cilindro de molino de bolas 100 bolas de acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro de 15 mm, cuyo cilindro tiene una capacidad de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm y es de acrominoxidable (SUS 32) y se introducen en éste de 20 a 40 g de los materiales que han de tratarse, es aconsejable llevar a cabo la pulverización durante por lo menos 24 horas, de preferencia por lo menos 48 horas a una velocidad de giro de 125 rpm. La temperatura del tratamiento de pulverización está comprendida, por lo general, entre la temperatura del ambiente y alrededor de 100°C.
10. zando dispositivos corrientes tales como un molino de bolas giratorio, un molino de bolas vibratorio y un molino de impacto. Cuando se utiliza el molino de bolas giratorio y se acomodan en un cilindro de molino de bolas 100 bolas de acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro de 15 mm, cuyo cilindro tiene una capacidad de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm y es de acrominoxidable (SUS 32) y se introducen en éste de 20 a 40 g de los materiales que han de tratarse, es aconsejable llevar a cabo la pulverización durante por lo menos 24 horas, de preferencia por lo menos 48 horas a una velocidad de giro de 125 rpm. La temperatura del tratamiento de pulverización está comprendida, por lo general, entre la temperatura del ambiente y alrededor de 100°C.
  15. yo cilindro tiene una capacidad de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm y es de acrominoxidable (SUS 32) y se introducen en éste de 20 a 40 g de los materiales que han de tratarse, es aconsejable llevar a cabo la pulverización durante por lo menos 24 horas, de preferencia por lo menos 48 horas a una velocidad de giro de 125 rpm. La temperatura del tratamiento de pulverización está comprendida, por lo general, entre la temperatura del ambiente y alrededor de 100°C.
  20. 48 horas a una velocidad de giro de 125 rpm. La temperatura del tratamiento de pulverización está comprendida, por lo general, entre la temperatura del ambiente y alrededor de 100°C.

- El producto copulverizado puede hacerse reaccionar también con el compuesto de titanio con medios de copulverización. Sin embargo, se prefiere suspender el producto copulverizado en por lo menos alrededor de 0,05 mol, de preferencia entre alrededor de 0,1 a alrededor de 50 moles, por mol del compuesto de magnesio, de un compuesto
25. nar también con el compuesto de titanio con medios de copulverización. Sin embargo, se prefiere suspender el producto copulverizado en por lo menos alrededor de 0,05 mol, de preferencia entre alrededor de 0,1 a alrededor de 50 moles, por mol del compuesto de magnesio, de un compuesto

- do titanio líquido con o sin un disolvente inerte en ausencia de copulverización. La temperatura de la reacción está comprendida entre la temperatura del ambiente y alrededor de 200°C, y el tiempo de reacción está comprendido
5. entre 5 minutos y alrededor de 5 horas. La reacción puede llevarse a cabo, evidentemente, bajo condiciones que no sean las gamas especificadas. Después de la reacción se filtra en caliente la mezcla reaccional a temperatura elevada, o sea, por ejemplo, de alrededor de 60 a 150°C para
10. aislar el producto que luego se lava bien con un disolvente inerte antes de utilizarse en la polimerización.

(I-b) Método [I] sin la copulverización del compuesto de magnesio y el donador de electrones:

- La cantidad del donador de electrones utilizada
15. está comprendida, de preferencia, entre alrededor de 0,01 y alrededor de 10 moles, mas preferentemente entre alrededor de 0,05 y alrededor de 6 moles, por mol del compuesto de magnesio. La reacción se desarrolla suficientemente a una temperatura de reacción comprendida entre la temperatura
20. del ambiente y alrededor de 200°C durante 5 minutos a alrededor de 5 horas. Después de la reacción se filtra o evapora la mezcla reaccional, y se lava con un disolvente inerte para aislar el producto. La reacción del producto reaccional con el compuesto de titanio puede llevarse
25. a cabo en la misma forma que se ha descrito en (I-a).

(I-c) Método que comprende hacer reaccionar el producto de reacción entre el compuesto de magnesio y el donador de electrones con un compuesto orgánico entre los compuestos organoaluminicos, compuestos de silicón y com-

puestos de estaño, y hacer reaccionar luego el producto resultante, adicionalmente, con el compuesto de titanio;

- Este método es una realización especial del método (I-b). Por lo general los complejos obtenidos con el método (I-a) tienen propiedades superiores, pero algunos de los complejos obtenidos con el método (I-b) tienen propiedades inferiores a las obtenidas con el método (I-a). Las propiedades de estos complejos pueden mejorarse de forma muy efectiva llevando a cabo el método (I-c) en donde el compuesto organoaluminico, el compuesto de silicona o el compuesto de estaño se hace reaccionar antes de la reacción con el compuesto de titanio.
- 5.
- 10.

- Ejemplos de los compuestos organoaluminicos que pueden utilizarse en este método son trialkil-aluminios, hidruros de dialquil-aluminio, haluros de dialquil-aluminio, sosquihaluros de dialquil-aluminio, dihaluros de alquil-aluminio, alcóxidos o fonóxidos de dialquil-aluminio, haluros o fonoxihaluros de alquil-aluminio-alcóxido y sus mezclas. Entre éstos se profiere en especial los haluros de dialquil-aluminio, los sosquihaluros de alquil-aluminio, los dihaluros de alquil-aluminio, y sus mezclas. Ejemplos específicos de éstos incluyen trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, hidruro de dibutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de diisobutil-aluminio, sosquicloruro de etil-aluminio, óxido de dietil-aluminio, cloruro de etil-aluminio-eto-xilo, dicloruro de etil-aluminio y dicloruro de butil-aluminio.
- 15.
- 20.
- 25.

Los compuestos de silicona o estaño, por ejemplo

- los compuestos halogenados de silicona o estaño o compuestos orgánicos, son compuestos que contienen, por lo menos, un halógeno o grupo hidrocarbónico enlazado directamente a silicona o estaño, y pueden contener, adicionalmente,
5. hidrógeno, un grupo alcoxílico, un grupo fonoxílico o similares. Ejemplos específicos incluyen tetrahaluros de silicona, tetraalquil-siliconas, alquil-haluros de silicona, alquilhidruros de silicona, tetrahaluros de estaño, alquilhaluros de estaño, y haluros de hidruro de estaño.
10. Éstos se prefiere el tetracloruro de silicona y el tetracloruro de estaño.

- La reacción del producto reaccional resultante entre el compuesto de magnesio y el donador de electrones con el compuesto organoaluminico, compuesto de silicona o compuesto de estaño puede llevarse a cabo en un disolvente inerte. Este compuesto se utiliza en una cantidad comprendida, de preferencia, entre alrededor de 0,1 a alrededor de 20 moles, mas preferentemente entre alrededor de 0,5 y alrededor de 10 moles, por mol del compuesto de magnesio.
- 15.
20. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y alrededor de 100°C durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 horas.

- Después de la reacción la mezcla reaccional se lava bien, preferentemente, con un disolvente inerte, y luego se hace reaccionar con el compuesto de titanio. La reacción de este producto reaccional con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo de conformidad con el método descrito en (I-a).
- 25.

[II] Método que comprende hacer reaccionar simultáneamente el compuesto de magnesio, el donador de electrones y el compuesto de titanio.

5. [III] Método que comprende hacer reaccionar el producto de reacción entre el compuesto de titanio y el donador de electrones con el compuesto de magnesio.

10. Las reacciones de los métodos [II] y [III] se llevan a cabo, de preferencia, mediante copulverización. Las condiciones de la pulverización y las proporciones de los materiales brutos son iguales a las expuestas en el método [I]. En estos métodos, sin embargo, no se prefiere utilizar una gran cantidad del compuesto de titanio. La cantidad del compuesto de titanio es, de preferencia, de alrededor de 0,01 a alrededor de 1 mol por mol del compuesto de magnesio.
- 15.

Los métodos anteriores son métodos típicos y son posibles muchas modificaciones tal como se expone a continuación.

20. (1) Método [I] en donde el donador de electrones está presente cuando se hace reaccionar el compuesto de titanio.

25. (2) Un método en donde el diluyente orgánico o inorgánico y el compuesto de silicón, aluminio, germanio o estaño están presentes durante la reacción; un método en donde estos compuestos actúan entre las reacciones; un método en donde estos compuestos actúan después de la reacción. Un ejemplo típico de los métodos es el método (I-c). Estos reactivos pueden utilizarse en puntos deseados de los métodos anteriores.

(2-a) Método en donde un agente halogenante tal como  $\text{SiCl}_4$  actúa sobre el compuesto obtenido con los métodos [I], [II] y [III].

5. (3) Método en donde el compuesto de titanio actúa dos o mas veces:

(3-a) El método en donde el compuesto de titanio y el donador de electrones se hacen reaccionar con el producto de reacción obtenido por medio de cualquiera de los métodos [I] a [III].

10. (3-b) El método en donde el compuesto de titanio, el compuesto organoaluminico y el donador de electrones se hacen reaccionar con el producto de reacción de cualquiera de estos métodos [I] a [III].

15. Se pueden llevar a cabo una serie de modificaciones alterando el orden de adición de los agentes de reacción, o llevando a cabo una pluralidad de reacciones o utilizando agentes de reacción adicionales. En cualquiera de estos métodos es deseable que el halógeno, titanio y magnesio en el complejo (A), la proporción del donador de electrones, el área superficial del complejo (A) y el espectro a los rayos X del catalizador se encuentren dentro de la gama anterior o en las condiciones anteriormente indicadas.

20. Ejemplos del donador de electrones para incluirse deseablemente en el componente catalítico (A) son los ésteres, éteres, cetonas, aminas terciarias, haluros de ácido, y anhídridos de ácido, que no contienen hidrógeno activo. Se prefirieron especialmente los ésteres y éteres de ácido orgánico y mas preferidos son los ésteres de ácido

- carboxílico aromático y ésteres conteniendo alquilo. Ejemplos típicos de ésteres de ácido carboxílico aromático apropiados incluyen ésteres de alquilo inferior tal como ésteres de alquilo inferior de ácido benzoico y ésteres de alquilo inferior de ácido alcoxi-benzoico. La expresión "inferior" significa la posesión de 1 a 4 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los que tienen 1 o 2 átomos de carbono. Los ésteres conteniendo alquilo apropiados son los que contienen de 4 a 20 átomos de carbono tal como éster
5. diisoamílico y éster dibutílico.

- El compuesto organometálico (B) tiene un grupo hidrocarbónico enlazado directamente al metal e incluye, por ejemplo, compuestos de alquil-aluminio, alcóxidos de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio, haluros de alquil-aluminio, zincos dialquílicos y magnesios dialquílicos. Entre éstos se prefieren los compuestos organoaluminicos. Ejemplos específicos de compuestos organoaluminicos son aluminios trialquílicos o trialquonílicos tal como  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  $Al(C_4H_9)_3$  y  $Al(C_{12}H_{25})_3$ ;
15. compuestos de alquil-aluminio que tienen una estructura tal que muchos átomos de aluminio, se conectan a través de átomos de oxígeno o nitrógeno, tal como  $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_5)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ , y  $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$  o  $(C_4H_9)_2AlH$ ;
20. haluros de dialquil-aluminio tal como  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(C_2H_5)_2AlI$  o  $(C_4H_9)_2AlCl$ ; y alcóxidos o fonóxidos de dialquil-aluminio tal como  $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$  y  $(C_2H_5)_2Al(OC_6H_5)$ . De éstos son más preferidos los trialquil-aluminios.

De preferencia el compuesto organometálico (B)

- se utiliza junto con un donador de electrones (C), por ejemplo los oejemplificados anteriormente con respecto al componente catalítico (A). Sobre todo se utiliza, de preferencia, junto con un éster de ácido orgánico, especialmente
5. un éster de ácido carboxílico aromático conteniendo de 8 a 18 átomos de carbono tal como metil-benzoato, etil-benzoato, metil-p-toluate, etil-p-toluate, metil-p-anisato y etil-p-anisato, Un éster de ácido carboxílico orgánico de este tipo sirve para mantener el rendimiento de un polímero altamente estereorregular a un elevado nivel aún cuando
10. la polimerización se lleve a cabo en presencia de hidrógeno.

El componente catalítico complejo de titanio (A), el compuesto organometálico (B) y el donador de electrones

15. (C), de preferencia el ácido carboxílico orgánico, pueden mezclarse en cualquier orden deseado. La cantidad apropiada del éster de ácido carboxílico orgánico libre no es superior a 1 mol, de preferencia entre 0,01 y 0,5 mol, por átomo de metal del compuesto organometálico.

20. De conformidad con el procedimiento de este invento las alfa-olefinas que contienen por lo menos 3 átomos de carbono se polimerizan o copolimerizan en presencia de un catalizador que comprende (A) el componente catalítico complejo de titanio sólido constituido esencialmente
25. por magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones y (B) el compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica con o sin (C) el donador de electrones.

La temperatura de polimerización en la primera

- etapa no es superior a alrededor de 50° C. Sin embargo, con miras a la eliminación del calor de polimerización o la velocidad de polimerización, no se profiere una temperatura excesivamente baja. Normalmente la temperatura es superior a la del ambiente. La cantidad de una alfa-olefina polimerizada en la primera etapa es de por lo menos de 100 milimoles aproximadamente, de preferencia por lo menos 1000 milimoles aproximadamente, por milimol de átomo de titanio en el componente catalítico complejo de titanio (A). No existe ningún límite superior particular para la cantidad de la alfa-olefina polimerizada. La velocidad de la polimerización aumenta con el aumento de la cantidad de la alfa-olefina polimerizada en la primera etapa, pero rebasando cierto punto, la velocidad de polimerización tiende a disminuir nuevamente. De aquí que la cantidad de la alfa-olefina que ha de polimerizarse en la primera etapa no es superior a aproximadamente el 30% en peso del producto final obtenido en la segunda etapa.

- En la primera etapa de la polimerización se profiere que esté presente un agente controlador del peso molecular, de preferencia hidrógeno. La cantidad de hidrógeno alimentada está comprendida entre unos 0,5 y unos 40 moles, especialmente unos 4 a unos 20 moles, basado en la alfa-olefina.

- Después de la primera etapa de polimerización se eleva la temperatura y la segunda etapa de polimerización se lleva a cabo a una temperatura que es superior a la temperatura de la primera etapa de polimerización, de preferencia 10° C superior a la temperatura de la primera

5. etapa de polimerización, mas preferentemente entre alrededor de 50 y 90°C, especialmente comprendida, de preferencia, entre alrededor de 60 y 80°C. Cuando la temperatura aumenta rebasando alrededor de 90°C, tiende a disminuir la actividad catalítica, la densidad de masa y la relación de un polímero estereorregular formado.

Asimismo en la polimerización de segunda etapa el peso molecular del polímero se ajusta, de preferencia, con hidrógeno.

10. No existe limitación particular sobre la presión de polimerización. Sin embargo, de preferencia, la presión de la primera etapa de la polimerización está comprendida entre la presión atmosférica y alrededor de 30 kg/cm<sup>2</sup> y la presión de polimerización en la segunda etapa está comprendida entre la presión atmosférica y alrededor de 50 kg/cm<sup>2</sup>.

15. Las alfa-olefinas preferidas son las alfa-olefinas que contienen, por lo menos, 3 átomos de carbono, tal como propileno, 1-buteno, y 4-metil-1-penteno. La polimerización puede ser homopolimerización y copolimerización. En calidad de comonomero puede utilizarse hasta el 10% en moles de etileno. También pueden utilizarse en calidad de comonomeros los dienos.

20. En la copolimerización convencional de propileno con etileno la densidad de masa del polímero tiende a decrecer bruscamente con el aumento del contenido de etileno en un proceso de una etapa. Sin embargo, el procedimiento de dos etapas de este invento hace posible ofrecer un polímero con una elevada densidad de masa. Asimismo, en la
- 25.

- homopolimerización, se obtiene una mejora en la densidad de masa y la relación de un polímero estorrogular formado, y un notable aumento se observa en el rendimiento de polímero por unidad ponderal del catalizador por unidad de tiempo. No puede atribuirse una razón clara al resultado inesperado del aumento de la actividad catalítica, pero se presume que ello es una característica única del catalizador utilizado en este invento.
- 5.

- Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento con mayor detalle.
- 10.

EJEMPLO 1.

Preparación del catalizador (componente A)

- Cloruro de magnesio anhidro que se encuentra en el comercio (20 g), 6,0 cc de benzoato de etilo y 3,0 cc de tetracloruro de silicón se cargó bajo atmósfera de nitrógeno en un cilindro de molino de bolas (SUS 32) de acero inoxidable con una capacidad interna de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm y conteniendo 100 bolas de acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro de 15 mm acomodadas en éste y se pusieron en contacto entre sí a 125 rpm durante 48 horas.
- 15.
- 20.

- El producto sólido obtenido con el tratamiento se suspendió en 150 cc de tetracloruro de titanio. Se recogió la materia sólida mediante filtración y se lavó con hexano purificado hasta que no se detectó tetracloruro de titanio libre en el líquido de lavado, para ofrecer el componente (A) que contuvo, en átomos, el 1,6% en peso de titanio, 6,40% en peso de cloro, y 8,9% en peso de benzoato de etilo.
- 25.

### Polimerización

- Una autoclave con un volumen disponible de 2 litros se cargó con 1,0 litro de keroseno, 1,8 milimoles de triálil-aluminio, 0,6 milimol de benzoato de etilo y 0,1 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico A anteriormente expuesto. Se adicionó hidrógeno (250 cc) y mientras se alimentaba propileno se mantuvo el sistema a 40° C y 4 kg/cm<sup>2</sup> de presión durante 10 minutos. De este modo se polimerizó alrededor de 40 g de propileno. Luego, durante el curso de unos 20 minutos, se elevó la temperatura de este sistema hasta 60° C y se alimentó continuamente propileno y se polimerizó durante 20 horas a 8,0 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Se recogió la materia sólida mediante filtración, se lavó con hexano y se secó, lo que dio 486 g de polipropileno en forma de un polvo blanco. El polipropileno pulverulento mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente del 96,4%, una densidad de masa de 0,42 g/cc, y un  $[\eta]$  de 2,9. Por otra parte, la concentración de la fase líquida dio 14,3 g de un polímero soluble.

### EJEMPLOS 2 y 3

- Se polimerizó propileno utilizando el mismo catalizador y procedimiento de polimerización del ejemplo 1, a excepción de que la cantidad de propileno polimerizado en la primera etapa se modificó tal como se expone en la Tabla 1. Los resultados se exponen también en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Cantidad de propileno ali- montada en la primera etapa (g)	Tiempo de polimeri- zación en la prime- ra etapa (minutos)	Cantidad de polí- meros fi- nalmento obtenida (g)	Residuo en n- heptano hirviente (%)	Cantidad de polí- mero so- luble	$[\eta]$	Densidad de masa (g/cc)
2	10	3	474	95,2	12,5	2,7	0,42
3	125	40	536	95,6	14,7	2,9	0,43

EJEMPLO 4.

Se polimerizó propileno utilizando el mismo ca-  
talizador y procedimiento de polimerización del ejemplo 1  
a excepción de que la polimerización en la segunda etapa  
se llevó a cabo a 70°C y la cantidad de hidrógeno adicio-  
nada se modificó para ser de 150 cc. Se obtuvieron 523 g  
de polipropileno en forma de un polvo que mostró un resi-  
duo de extracción en n-heptano hirviente del 95,8%, una  
densidad de masa de 0,38 g/cc, y un  $[\eta]$  de 2,6.

La concentración de la fase líquida dió 17,3 g  
de un polímero soluble.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 y 2

Se polimerizó propileno durante 2 horas y media  
a 60°C, y 70°C, respectivamente, utilizando el mismo pro-  
cedimiento catalítico y de polimerización que en el ejem-  
plo 1, a excepción de que se omitió la primera etapa. La  
cantidad de hidrógeno adicionada se modificó en 150 cc  
cuando la temperatura alcanzó 70°C. Los resultados se ex-  
ponen en la Tabla 2 junto con los resultados del ejemplo

1.

Tabla 2

Ejemplo comparativo	Temperatura de polimerización (g)	Polipropileno en polvo (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviendo (%)	Polímero soluble (g)	Densidad de masa (g/cc)	[ $\eta$ ] ]
1	60	412	92,2	16,3	0,37	2,6
2	70	422	91,3	17,4	0,33	2,6
Ejemplo 3	-	486	96,4	14,3	0,42	2,9

Los resultados muestran que cuando se efectuó la primera etapa se obtuvo un aumento aparente de la densidad de masa y estereorregularidad en comparación con el caso donde se omitió la primera etapa o, infortunadamente, la cantidad del polímero formado por unidad ponderal del catalizador aumentó notablemente. Esto es un efecto evidente del tratamiento de la primera etapa.

EJEMPLO COMPARATIVO 3.

Este ejemplo ilustra la polimerización de primera etapa efectuada con un catalizador del tipo de tricloruro de titanio convencional.

Polimerización

Una autoclave con un volumen disponible de 2 litros se cargó con 1,0 litro de hexano, 6,0 milimoles de cloruro de dietil-aluminio y 2,0 milimoles de tricloruro de titanio (calidad AA). Se adicionó hidrógeno (400 cc) y se polimerizó alrededor de 27 g de propileno mientras se alimentaba propileno durante 20 minutos a 40°C y 4 kg/cm<sup>2</sup> de presión.

20. Luego, durante el curso de 20 minutos, se elevó

la temperatura del sistema hasta 70°C y se alimentó continuamente propileno y se polimerizó durante 4,0 horas a 7,0 kg/cm<sup>2</sup> de presión.

Con fines comparativos la polimerización se llevó a cabo a 70°C durante 4 horas y 40 minutos sin efectuar la primera etapa de polimerización. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

Inclusión de la primera etapa	Polipropileno en polvo (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviente (%)	Polímero soluble (g)	Densidad de masa (g/cc)	[ $\eta$ ]
No	452	97,1	52,0	0,37	2,9
Si	436	96,5	41,4	0,39	3,0

Los resultados muestran que se observó un ligero efecto de la primera etapa de polimerización sobre un aumento en la densidad de masa y estereorregularidad. Sin embargo, el efecto fue bastante menor que el efecto sobre el catalizador del tipo de tetracloruro de titanio soportado y se aprecia que el efecto de la primera etapa no se aprecia sustancialmente con el catalizador convencional. Una comparación de la Tabla 2 con la Tabla 3 muestra que el empleo del procedimiento de dos etapas exhibe un efecto único sobre el catalizador que contiene un componente catalítico de titanio.

EJEMPLO 5.

Este ejemplo ilustra el efecto de la primera etapa de polimerización sobre la copolimerización al usar

**POOR  
QUALITY**

de propileno y etileno en presencia del catalizador mostrado en la Tabla 1.

Polimerización

Una autoclave con un volumen disponible de 2 litros se cargó con 1,0 litro de keroseno, 1,8 milimoles de trietil-aluminio, 0,42 milimol de etil-benzoato y 0,1 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico A obtenido en el ejemplo 1. Se adicionó hidrógeno (150 cc) y se polimerizó alrededor de 15 g de propileno mientras que se alimentaba propileno a 40° C y 2 kg/cm<sup>2</sup> de presión durante 10 minutos.

Luego, en el curso de 20 minutos, se elevó la temperatura del sistema a 60° C, y se alimentó continuamente propileno gaseoso conteniendo 5,7% en moles de etileno, y se polimerizó durante 2 horas a 5,0 kg/cm<sup>2</sup> de presión.

Con fines comparativos se alimentó de forma continua propileno gaseoso conteniendo 5,9 moles % de etileno y se polimerizó a 60° C durante 2 horas y media sin llevar a cabo la polimerización de primera etapa a 40° C.

Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

Inclusión de la primera etapa	Copolimero en polvo (g)	Polimero soluble (g)	Densidad de masa (g/cc)	[ $\eta$ ] ]
No (comparativo)	299	57	0,27	2,7
Sim (invención)	482	58	0,34	2,6

- Los resultados muestran que la relación del polímero soluble frente al copolímero en polvo fue menor y que la densidad de masa del polímero es superior en el caso de efectuarse la primera etapa que en el caso en que se omite la primera etapa. El efecto fue superior que en el caso de homopolimerización.

EJEMPLO - 6.

Preparación del componente catalítico A

10. Se suspendió cloruro de magnesio anhídrido del comercio (0,1 mol) en 0,3 litro de keroseno, y se adicionó a la suspensión y a la temperatura del ambiente 0,4 mol de etanol y 0,1 mol de benzoato de etilo. Luego se adicionó a la temperatura del ambiente 0,3 mol de cloruro de diotil-aluminio y se agitó la mezcla durante 1 hora. Se
15. recogió la porción sólida del producto, se lavó suficientemente con keroseno, se suspendió en 0,3 litro de una solución de keroseno conteniendo 30 cc de tetracloruro de titanio y se hizo reaccionar a 80°C durante 2 horas. Después de la reacción se separó el líquido sobrenadante mediante
20. decantación y se lavó a fondo la porción sólida con keroseno fresco. El sólido resultante contuvo, sobre base atómica, 423 mg de titanio, 582 mg de cloro y 132 mg de benzoato de etilo.

Polimerización

25. Una autoclave con un volumen disponible de 2 litros se cargó con 1,0 litro de keroseno, 1,6 milimoles de trietil-aluminio y 0,5 milimol de etil-benzoato, y 0,07 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico A preparado anteriormente. Se adicionó

hidrógeno (250 cc) y se polimerizó alrededor de 35 g de propileno mientras se alimentaba propileno a 40° C y 4 kg/cm<sup>2</sup> de presión, durante 10 minutos.

Luego, en el curso de 20 minutos, se elevó la temperatura del sistema de polimerización hasta 60° C, y se alimentó de forma continua propileno y se polimerizó durante 2,0 horas a 7,0 kg/cm<sup>2</sup> de presión.

Con fines comparativos se llevó a cabo la anterior polimerización en una etapa a 60° C durante 25 horas sin la primera etapa de polimerización a 40° C.

Los resultados se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5

	Inclusión de la primera etapa	Polipropileno en polvo (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviendo (%)	Polímero soluble (g)	Densidad de masa (g/cc)	[ $\eta$ ]
15.	Si (invención)	525	96,2	23,3	0,38	2,7
	No (comparativo)	382	92,0	16,7	0,32	2,5

20.

EJEMPLO 7.

Preparación del componente catalítico A

Se suspendieron 10 gramos del catalizador obtenido con el método de preparación de catalizador del ejemplo 1 en 150 cc de keroseno, y con agitación se adicionaron sucesivamente, a intervalos de una hora, 3,4 milimoles de trietil-aluminio, 13,6 milimoles de etil-benzoato y 3,4 milimoles de tetracloruro de titanio. Después de la reacción se recogió la porción sólida del producto mediante filtración, se lavó a fondo con n-hexano purificado y

25.

se secó, lo que dió un componente catalítico A que contonia, como átomos; 2,2% en peso de titanio, 60,0% en peso de cloro, y 10,8% en peso de etil-benzoato.

Polimerización

5. Se repitió la polimerización del ejemplo 6 a excepción de que se adicionaron 2,0 milimoles de trietil-aluminio, 1,8 milimoles de benzoato de etilo y 0,20 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico A.
10. Con fines comparativos la anterior polimerización se llevó a cabo de igual modo que en el ejemplo 6, a excepción de que se omitió la primera etapa y el tiempo de polimerización se varió a 2,5 horas.

Los resultados se exponen en la Tabla 6.

15.

Tabla 6

Inclusión de la primera etapa	Polipropileno en polvo (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviente (g)	Polímero soluble (g)	Densidad de masa (g/cc)	[ $\eta$ ]
Si	537	97,0	27,7	0,44	3,0
No	364	92,8	11,4	0,38	2,9

20.

EJEMPLO 8.

Preparación del componente catalítico A

25. Se cargó cloruro de magnesio anhidro del comercio (20 g), 5,3 g de n-butil-benzoato y 2,3 g de p-cresol en un molino de bolas de acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro interno de 100 mm y una capacidad interna de 0,8 litro o incluyendo 2,8 kg de bolas de acero inoxidable

- (SUS 32) con un diámetro de 15 mm en atmósfera de nitrógeno y se copulverizó durante 24 horas con una aceleración de impacto de 7G. El producto copulverizado resultante (10 g) se suspendió en 100 cc de tetracloruro de titanio, y después
5. de elevar la temperatura de la suspensión hasta 100° C, se agitó durante 2 horas. Luego se recogió el sólido mediante filtración en caliente, se lavó con keroseno y hexano, y se secó lo que dio un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contuvo 2,8% en peso de titanio, 61,0% en peso de cloro y 20,0% en peso de magnesio.

#### Polimerización

- El interior de una autoclave de 2 litros se purgó con propileno y luego se cargó con 750 cc de hexano desprovisto totalmente de oxígeno y humedad, 3,75 milimoles de
15. triisobutil-aluminio, 1,25 milimoles de etil-p-tolúato, y 38 mg del componente catalítico sólido preparado en la forma antes expuesta. Se agitó durante 5 minutos a 35° C y se polimerizaron alrededor de 10 g de propileno en la primera etapa. Luego se calentó el sistema de polimerización hasta 55° C
20. durante el curso de alrededor de 5 minutos y se alimentó continuamente un propileno gaseoso conteniendo 6,2 moles % de etileno y se polimerizó durante 2,0 horas a 2,5 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Los resultados se exponen en la Tabla 7.

#### EJEMPLO 9.

25. Preparación de un componente catalítico (A)

Un matraz purgado con nitrógeno se cargó con 50 cc de tolueno y 12 cc de tetracloruro de silicón y se instiló en la mezcla a 10° C, durante el curso de 2 horas, 50 cc de una solución de éter butílico normal conteniendo 0,05

- mol de cloruro de n-butil-magnesio. Después de la adición se elevó la temperatura de la mezcla hasta 60° C y se agitó a esta temperatura durante 2 horas. Se recogió la materia sólida mediante filtración, se lavó a fondo con hexano y se secó. El sólido en polvo se suspendió en 50 cc de keroseno y se adicionó 1,1 g de otil-o-toluate y 0,8 g de otil-ciclohexancarboxilato. Se agitó la mezcla a 80° C durante 2 horas. Se separó el sobrenadante mediante decantación y se prosiguió la decantación utilizando disolvente fresco hasta que se efectuó el lavado completo. Se adicionó tetracloruro de titanio (100 cc) a 30 cc de la suspensión conteniendo un sólido. Se calentó la mezcla a 110° C y luego se agitó durante 2 horas. Se separó el sobrenadante mediante decantación y se adicionaron otros 100 cc de tetracloruro de titanio. Se agitó la mezcla a 130° C durante 2 horas y se recogió la materia sólida mediante filtración en caliente. Se lavó completamente con keroseno y hexano caliente y se secó para ofrecer un componente catalítico (A) que contuvo, como átomos, 1,5% en peso de titanio, 68,0% en peso de cloro y 22,0% en peso de magnesio.

#### Polimerización

- Se polimerizó un propileno gaseoso conteniendo etileno bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 8, a excepción de que se utilizó tri-n-hexil-aluminio en lugar de triisobutil-aluminio, se utilizó otil-p-anisato en lugar de otil-p-toluate y se utilizó 67 mg del componente catalítico sólido preparado como se ha expuesto anteriormente. Los resultados se exponen en la Tabla 7.

EJEMPLO 10.

Preparación de un componente catalítico (A)

5. So cargó un reactor con 50 cc de una solución de butil-éter conteniendo 0,05 mol de cloruro de n-butil-magnesio en una atmósfera de nitrógeno y se instiló 0,05 mol de 2,6-dimetil-fenol. Se calentó la mezcla hasta 70° C y se agitó durante 2 horas. Se separó el éter butílico mediante decantación y se adicionaron 50 cc de keroseno purificado. Además se adicionaron 0,01 mol de etil-p-anisato.
10. So calentó la mezcla a 80° C y se agitó durante 2 horas a esta temperatura. Se recogió la porción sólida mediante filtración, se lavó con hexano purificado y se secó bajo presión reducida. El producto resultante se suspendió en 100 cc de tetracloruro de titanio y con agitación se hizo
15. reaccionar durante 2 horas a 100° C. Se separó el sobrenadante mediante decantación, y se adicionaron 100 cc de tetracloruro de titanio. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 100° C y se recogió la porción sólida mediante filtración en caliente. La porción sólida se lavó completamente con
20. hexano purificado y se secó bajo presión reducida para obtener un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contuvo 2,9% en peso de titanio, 59,0% en peso de cloro y 19,0% en peso de magnesio.

Polimerización



25. So cargó una autoclave de 2 litros con 750 cc de hexano desprovisto de oxígeno y de humedad. Al tiempo que se hacía pasar propileno gaseoso conteniendo 7,39% en moles de etileno se cargaron 3,75 milimoles de un compuesto organoaluminico con una composición media  $\text{Et}_{2,9}\text{Al}(\text{OEt})_{0,1}$ .

- 1,25 milimoles de metil-p-toluate y 37 mg del componente catalítico sólido preparado como se ha expuesto anteriormente. Se selló la autoclave y se introdujeron 0,2NI de H<sub>2</sub>. Se agitó el contenido a 35° C durante 5 minutos para polimerizar 12 g del propileno gaseoso. El análisis mostró que el polímero así formado en la primera etapa contenía 2,1% en moles de etileno. El sistema de polimerización se calentó luego hasta 60° C durante el curso de unos 7 minutos. Se alimentó continuamente un propileno gaseoso conteniendo
5. 7,39% en moles de etileno y se polimerizó durante 2,0 horas a una presión total de 2,5 kg/cm<sup>2</sup>.
- 10.

Los resultados se exponen en la Tabla 7.

EJEMPLO 11.

Preparación de un componente catalítico A

15. Se sintetizó Mg(O  )<sub>2</sub> mediante la reacción de Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> del comercio con fenol. Un cilindro de molino de bolas de acero inoxidable con una capacidad interna de 0,8 litro y un diámetro interno de 100 mm e incluyendo 2,8 kg de bolas de acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro
20. de 15 mm se cargó con 0,2 mol de Mg(O  )<sub>2</sub> y 0,033 mol de n-octil-benzoato en atmósfera de nitrógeno y se copulverizó durante 24 horas con una aceleración de impacto de 7G. El producto sólido resultante se suspendió en 200 cc de tetracloruro de titanio y se agitó la suspensión resultante
25. a 100° C durante 2 horas. Luego se recogió la porción sólida mediante filtración en caliente, se lavó por completo con hexano, y se secó, lo que dio un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contenía 2,8% en peso de titanio, 60,0% en peso de cloro y 21,0% en peso de magnesio.

Polimerización

- Un propileno gaseoso conteniendo etileno se polimerizó bajo las mismas condiciones del ejemplo 10 a excepción de que se utilizaron 37 mg del componente catalítico sólido conteniendo titanio preparado como se ha expuesto antes, se utilizaron 3,75 milimoles del compuesto organoaluminico con una composición media  $\text{Et}_{2,9}\text{AlH}_{0,1}$  en lugar del compuesto  $\text{Et}_{2,9}\text{Al}(\text{OEt})_{0,1}$ , y la cantidad del propileno gaseoso polimerizada en la primera etapa fue de 15 g. Los resultados se exponen en la Tabla 7.

EJEMPLO 12.

Polimerización

- En una autoclave de 2 litros se cargaron 3,75 milimoles de cloruro dietil-aluminio, 3,75 milimoles de cloruro de n-butil-magnesio sintetizado en keroseno, 1,25 milimoles de metil-p-toluate y 37 mg del componente catalítico sólido conteniendo titanio y preparado en el ejemplo 11, en el orden expuesto y en atmósfera de propileno. Se cerró la autoclave y se cargó 0,2 NI de  $\text{H}_2$ . Con la agitación del contenido a  $35^\circ\text{C}$  durante 5 minutos se polimerizó en la primera etapa 9 g del propileno gaseoso. El sistema de polimerización se calentó a  $60^\circ\text{C}$  durante el curso de 5 minutos. Se alimentó de forma continua un propileno gaseoso conteniendo 6,58 moles % de etileno y se polimerizó a  $60^\circ\text{C}$  y  $2,5 \text{ kg/cm}^2$  de presión durante 2 horas. Los resultados se exponen en la Tabla 7.
-

Tabla 7

Ejemplo	Copolímero en polvo (g)	Polímero soluble (g)	Densidad de masa (g/cc) Y	Índice de refacción
5. 8	98,7	7,9	0,29	14,6
9	96,4	7,9	0,30	24,5
10	175,0	13,9	0,39	16,2
11	141,8	15,3	0,30	14,9
10. 12	128,9	9,6	0,30	5,5

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Japonesa n.º 104.312/76 del 2 de Septiembre de 1976.

20. 1.- Un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros alfa-olefínicos, mediante la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono a la temperatura del ambiente o una temperatura superior bajo una presión comprendida entre alrededor de 1 y 100 kg/cm<sup>2</sup> en presencia de un catalizador constituido por (A) un componente catalítico complejo de titanio sólido formado esencialmente por magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, caracterizado en que la polimerización o copolimerización se lleva a cabo en dos etapas:

25.

(a) una primera etapa en donde por lo menos alrededor de 100 milimoles, por milimol de átomo de titanio, de una alfa-olefina se polimerizan o copolimerizan a una temperatura inferior a alrededor de 50° C, para formar un

5. polímero o copolímero cuya cantidad no es superior a alrededor el 30% en peso basado en el producto final obtenido en la segunda etapa, y

(b) una segunda etapa en donde el producto final se forma a una temperatura superior que la temperatura de la primera etapa y comprendida entre alrededor de 50° C y

10. alrededor de 90° C.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización o copolimerización se lleva a cabo en la presencia adicional de

15. un donador de electrones (C).

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar halógeno/titanio del componente (A) del catalizador que participa en la reacción excede de aproximadamente 4, y cuando

20. el componente (A) se lava con hexano a la temperatura del ambiente no se separa sustancialmente de éste el titanio.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar magnesio/titanio en el citado componente catalítico de polimerización es por lo menos de alrededor 3.

25.

5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque asimismo, un dicho componente catalítico la relación molar donador de electrones/titanio del componente (Q) está comprendida



entre alrededor de 0,2 y alrededor de 6.

- 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se selecciona como donador de electrones en el componente catalítico para la realización del proceso un miembro elegido del grupo constituido por cetonas conteniendo de 3 a 15 átomos de carbono, aldehído conteniendo de 2 a 15 átomos de carbono, ésteros de ácido orgánico conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono, haluros de ácido conteniendo de 2 a 15 átomos de carbono, éteres conteniendo de 2 a 20 átomos de carbono, amidas de ácido, aminas y nitrilos.
- 5.
- 10.

- 7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque mas particularmente el donador de electrones (C) es un éster de ácido orgánico conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono.
- 15.

8.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefiere en calidad de componente (B) en el componente catalítico un compuesto organoaluminico.

- 9.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la temperatura a que se verifica la segunda etapa es por lo menos de alrededor 10<sup>2</sup> C superior a la temperatura de la primera etapa y está comprendida entre alrededor de 60<sup>2</sup> C y alrededor de 80<sup>2</sup> C.
- 20.
- 25.

10.- Un Procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros alfa-olefínicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 páginas foliadas y

escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a **1 SET. 1977**

p.a.

p. p. **JAIME ISERN**

~~Enmado: JOSÉ F. NIETO~~

mpc.

*JS*