

- 4 MAYO 1978

ES	462644	AI
29	FECHA DE PRESENTACION	



CONCEDIDA

Réf. F-5084-K123/(Sanseki)/MS

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
141.631/76	27 Septiembre 1976	Japón

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

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN POLIMERO O COPOLIMERO DE UNA OLEFINA CONTENIENDO POR LO MENOS 3 ATOMOS DE CARBONO"

71 SOLICITANTE (S)

MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

Syuji Minami
Akinori Toyota
Norio Kashiwa

73 TITULAR (ES)

MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización o copolimerización de una olefina conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, que puede ofrecer un polímero o copolímero altamente estereorregular con elevados rendimientos al tiempo que inhibe la formación de partículas de polímero muy finas indeseables.

- Los sistemas catalíticos constituidos por haluros de titanio sólido y compuestos organoaluminicos han sido utilizados previamente para la preparación de polímeros altamente estereorregulares de alfa-olefinas. Las polimerizaciones que utilizan estos sistemas catalíticos ofrecen polímeros altamente estereorregulares; pero el rendimiento del polímero por cantidad unitaria del componente catalítico de titanio es todavía baja y se precisa una etapa adicional para separar el residuo catalítico del polímero resultante. Recientemente se han propuesto algunos métodos para eliminar los defectos de las técnicas del arte anterior, por ejemplo, los descritos en las publicaciones de patentes japonesas expuestas al público Nos. 16986/73, 16987/73 y 16988/73 (OIS alemanas 2230728, 2230752 y 2230672). Estos métodos intentan obtener poli(alfa-olefinas) altamente estereorregulares mediante la polimerización de alfa-olefinas tal como propileno utilizando un catalizador constituido por un componente sólido que se obtiene copulverizando un compuesto complejo formado entre un haluro de titanio y un donador de electrones específico junto con un haluro de magnesio anhidro, y el producto de reacción de

- un triálquilaluminio y un donador de electrones específico. Sin embargo, con estos métodos resulta todavía insuficiente la estereorregularidad del polímero resultante y el rendimiento del polímero por átomo de titanio es todavía insatisfactorio. Adicionalmente estos métodos sufren todavía del defecto de que el rendimiento del polímero por átomo de cloro en el catalizador es bajo; que la polimerización debe llevarse a cabo con una baja concentración de suspensión debido a la baja densidad aparente del polímero resultante, haciendo por tanto que los métodos resulten económicamente desventajosos; y que la actividad de polimerización del catalizador se pierde en breves períodos de tiempo.
- 5.
- 10.

- La publicación de patente francesa nº
15. 2.113.313 (29 mayo 1972) expuesta al público, describe un procedimiento para preparar selectivamente un polímero atáctico como un producto principal o un polímero estereorregular como un producto principal. Esta publicación
20. de patente establece que cuando un componente catalítico de Ti obtenido poniendo en contacto un compuesto de titanio con una mezcla de un portador de haluro de magnesio de tipo activo y un compuesto anhídrico de un elemento de los grupos I a IV, por ejemplo, utilizándose Si en el proceso anterior de preferencia en forma soportada sobre un
25. vehículo y modificado subsiguientemente con un donador de electrones, se obtiene un polímero estereorregular como un producto principal. Sin embargo, esta publicación ilustra solo SiO_2 como el compuesto anhídrico de Si. Además, esta publicación describe que los éteres, tioé-

- teros, aminos, fosfinas, cetonas y ésteres pueden utilizarse como los donadores de electrones, pero no ejemplifican ningún compuesto específico que quede comprendido dentro de los ésteres. La isotacticidad del polímero expresada mediante su residuo de extracción en n-heptano hirviente en todos los ejemplos de la publicación de patente anterior es a lo sumo del 70% aproximadamente y, por consiguiente, el procedimiento de esta patente dista mucho de ser satisfactorio para la preparación de polímeros altamente estereorregulares. Por otra parte el donador de electrones utilizado en esta patente para la producción de polímeros isotácticos es solo N,N',N'',N'''-tetrametiltilen-diamina. Además solo el cloruro de litio anhidro y SiO₂ se utilizan concretamente en esta patente como el compuesto anhidro de un elemento de los grupos I a IV.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se conocen también sugerencias para utilizar un componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio obtenido haciendo reaccionar un producto de reacción formado entre un compuesto organo-magnésico tal como un reactivo de Grignard y un organopolisiloxano tal como hidropolisiloxano o polisiloxano, con un compuesto halogenado de titanio o vanadio (publicaciones de patentes japonesas nos. 11975/74, 133488/74 y 58189/74 expuestas al público). En estas sugerencias no se efectúa descripción por lo que respecta a un componente catalítico que resultará de la ulterior reacción del componente catalítico antes citado con un éster de ácido orgánico. Además, el empleo del componente catalítico
- 20.
- 25.

- antes citado se limita a la polimerización de etileno y la copolimerización de etileno con no mas de aproximadamente el 10% de otra alfa-olefina tal como propileno, buteno-1 o hexeno-1. Estas publicaciones del arte anterior
5. no tratan en absoluto de la estereorregularidad requerida por los polímeros o copolímeros de alfa-olefinas conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono. Tampoco describen el empleo de ésteres de ácido orgánico que es esencial en la presente invención para formar el componente catalítico
10. de titanio. El ejemplo comparativo 1 que se expone mas adelante muestra que aún cuando se polimeriza propileno utilizando este componente catalítico de titanio que se forma en ausencia de un éster de ácido orgánico, no puede obtenerse la mejora que tiene por objeto este invento.
15. Los mismos co-inventores del caso que nos ocupa, es un intento de superar las desventajas anteriormente descritas con respecto a la publicación de patente francesa, expuesta al público, nº 2.113.313, ya revelaron que un complejo orgánico derivado de (i) un haluro de
20. magnesio tal como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio o yoduro de magnesio, (ii) un compuesto de Si especificado, de preferencia un compuesto de Si orgánico, especialmente de preferencia un organopolisiloxano, (iii) un éster de ácido carboxílico orgánico y (iv) un compuesto
25. de Ti especificado, cuando se combina con un compuesto organoaluminico, se convierte en un catalizador superior para la preparación de poliolefinas altamente estereorregulares (OIS 2504036). Esta publicación revela la utilización de los compuestos de magnesio inorgánicos,

especialmente dihaluros de magnesio, y establece que este compuesto de magnesio se deshidrata preferentemente bajo presión reducida, o se pulveriza y tamiza hasta un diámetro de partícula medio de 1 a 50 micras, antes de su empleo. La patente no revela nada sobre la utilizabilidad de un compuesto de magnesio orgánico que no requiere una operación o tratamiento de esta índole. Tampoco sugiere que el empleo de compuestos de magnesio orgánico contribuyan adicionalmente a la tecnología que implica este tipo de catalizador.

Los actuales inventores han descubierto que un componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio formado poniendo en contacto (i) un producto de reacción de un compuesto de magnesio orgánico conteniendo magnesio directamente enlazado a, por lo menos, un átomo de carbono con un compuesto conteniendo silicona orgánico elegido del grupo constituido por silanoles orgánicos conteniendo, por lo menos, un grupo hidroxílico directamente enlazado a silicona y organopolisiloxanos, (ii) un éster de ácido orgánico (iii) un compuesto de titanio, es útil para proporcionar un catalizador superior para la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono o la copolimerización de estas olefinas con hasta 10 % en moles de etileno y/o una diolefina. Se ha descubierto también que la utilización del componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio tiene la ventaja de no requerir la operación o tratamiento efectuada en el momento de utilizar el haluro de magnesio como vehículo,

- y ofrece facilmente un catalizador con buena reproduci-
bilidad de actividad catalítica, y que es útil para
producir polímero o copolímeros de olefinas altamente
estereorregulares con, por lo menos, 3 átomos de carbono
5. con elevados rendimientos. Se ha confirmado que puede
reducirse el contenido de halógeno del polímero o copolí-
mero resultante atribuible al catalizador, y que el com-
ponente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio
10. especificado puede contribuir ulteriormente a la tecnolo-
gía de producir polímeros o copolímeros de olefinas alta-
mente estereorregulares con, por lo menos, 3 átomos de
carbono. Los inventores han descubierto además que el
catalizador antes citado es extremadamente útil para pro-
ducir, convenientemente, polímeros o copolímeros de olefi-
15. nas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono, que
tienen una densidad aparente elevada y un contenido re-
ducido de un polímero o copolímero de polvo fino que
causa desventajas de manipulación.

- Por consiguiente, un objeto de este invento
20. consiste en proporcionar un procedimiento para la prepara-
ción de poliolefinas altamente estereorregulares con los
efectos mejoradas anteriormente citados.

- Otro objeto de este invento consiste en
proporcionar un catalizador para utilizarse en el proce-
25. dimiento de este invento.

Otros muchos objetos y ventajas de este inven-
to resultarán mas evidentes a partir de la descripción
que sigue.

La polimerización o copolimerización de al-

- fa-olefinas que tienen, por lo menos, 3 átomos de carbono, tal como se hace referencia en esta solicitud, incluye homopolimerizaciones de alfa-olefinas con, por lo menos, 3 átomos de carbono, copolimerizaciones de, por lo menos, dos alfa-olefinas con, por lo menos, 3 átomos de carbono entre sí, y copolimerizaciones de alfa-olefinas con, por lo menos, 3 átomos de carbono con etileno y/o diolefinas en una cantidad de hasta 10% en moles.
- 5.
10. Ejemplos de las alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, y 3-metil-1-buteno, y ejemplos de las diolefinas incluyen diolefinas conjugadas tal como butadieno y dienos no conjugados tal como dicitropentadienos, etilen-norborneno y 1,5-hexadieno.
15. El catalizador utilizado en este invento esta constituido por (A) el componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio antes descrito y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.
20. Según se ha indicado, el componente (A) es un complejo orgánico derivado de o formado poniendo en contacto
- (i) un producto de reacción de un compuesto de magnesio orgánico conteniendo magnesio directamente enlazado a, por lo menos, un átomo de carbono, con un compuesto orgánico conteniendo silicón elegido del grupo constituido por silanoles orgánicos conteniendo, por lo menos, un grupo hidroxílico enlazado directamente a silicón y organopolisiloxanos,
- 25.

(ii) un éster de ácido orgánico, y

(iii) un compuesto de titanio.

El compuesto de magnesio orgánico es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula

5.



en donde R' representa un miembro del grupo constituido por grupos alquílicos conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos conteniendo de 3 a 10 átomos de carbono y grupos arílicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono, y R'' representa un miembro del grupo

10.

constituido por átomos de halógeno, grupos alquílicos conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos conteniendo de 3 a 10 átomos de carbono y grupos arílicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos

15.

de un compuesto magnésico orgánico de este tipo son compuestos de magnesio orgánicos ampliamente llamados reactivos de Grignard. Estos compuestos pueden utilizarse también en forma de aductos con éteres tal como tetrahidro-

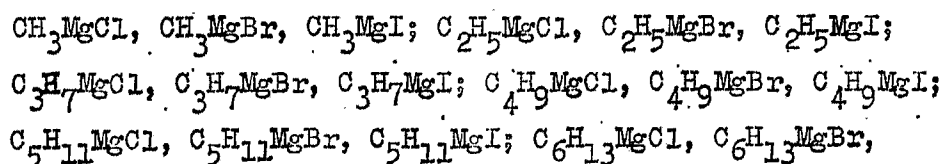
20.

furano. Estos pueden no hallarse en forma de aductos de éter y pueden ser reactivos de Grignard sintetizados en soluciones disolventes inertes corrientes siguiendo el método descrito en Journal of Chemical Society, 1961, p. 1175.

Ejemplos específicos de estos compuestos

25.

de magnesio orgánicos son compuestos de magnesio orgánicos conteniendo halógeno tal como



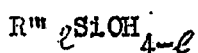
$C_6H_{13}MgI$; $C_7H_{15}MgBr$, $C_7H_{15}MgI$; $C_8H_{17}MgCl$, $C_8H_{17}MgBr$,
 $C_8H_{17}MgI$; $C_9H_{19}MgCl$, $C_9H_{19}MgBr$, $C_9H_{19}MgI$; $C_{10}H_{21}MgCl$;
 C_6H_5MgCl , C_6H_5MgBr , C_6H_5MgI ; $CH_3(C_6H_4)MgCl$,
 $CH_3(C_6H_4)MgBr$, $CH_3(C_6H_4)MgI$, y

5. compuestos de magnesio exentos de halógeno tal como
 $Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Mg(C_3H_7)_2$, $Mg(C_4H_9)_2$, $Mg(C_5H_{11})_2$,
 $Mg(C_6H_{13})_2$, $Mg(C_7H_{15})_2$, $Mg(CH_3)(C_2H_5)$, $Mg(C_2H_5)(C_3H_7)$,
 $Mg(CH_3)(C_4H_9)$, $Mg(C_2H_5)(C_4H_9)$, $Mg(C_6H_5)_2$,
 $Mg[CH_3(C_6H_4)]_2$, $Mg(C_2H_5)(C_6H_5)$, y $Mg(C_2H_5)[CH_3(C_6H_4)]$.

10. Los compuestos de magnesio orgánicos pueden
contener otros metales tal como Al, Zn y B. Estos com-
puestos pueden sintetizarse siguiendo el método expuesto
en Journal of Organometallic Chemistry, 1975, Vol. 93,
pág. 1

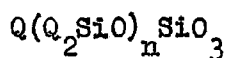
15. El compuesto orgánico conteniendo silicona
que ha de reaccionar con el compuesto de magnesio orgánico
puede ser, por ejemplo:

(a) silanoles orgánicos de la fórmula



20. en donde R^m es un miembro del grupo constituido por hidró-
geno, vinyl-alquilo de C_1-C_4 y fenilo conteniendo, op-
cionalmente, alquilo inferior o halógeno, ℓ es 1, 2 o 3,
y por lo menos uno de los grupos R^m es fenilo opcional-
mente poseyendo alquilo o halógeno;

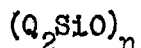
25. (b) polisiloxanos alifáticos orgánicos
de la fórmula



en donde cada Q es un miembro del grupo constituido por

hidrógeno, -OH, alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₃-C₈, arilo de C₆-C₈, alcoxilo de C₁-C₁₂ y fenoxilo, n es un número entero comprendido entre 1 y 1000, y todos los grupos Q no son átomos de hidrógeno al mismo tiempo; y

5. (o) ciclopolisiloxanos orgánicos de la fórmula



en donde Q y n tienen el significado antes indicado.

Ejemplos específicos de los compuestos de

10. silanol orgánicos (a) son silanoles conteniendo un grupo hidroxílico tal como (CH₃)₃SiOH, (CH₃)₂(C₂H₅)SiOH, (CH₃)₂(C₆H₅)SiOH, (C₂H₅)₃SiOH, (C₆H₅)₃SiOH y (C₂H₅)₂HSiOH; silanoles conteniendo dos grupos hidroxílicos tal como (CH₃)₂Si(OH)₂, (CH₃)(C₆H₅)Si(OH)₂, (C₂H₅)₂Si(OH)₂, (C₂H₅)(C₆H₅)Si(OH)₂, (C₆H₅)₂Si(OH)₂ y (CH₃)(CH₂=CH)Si(OH)₂; y silanoles conteniendo tres grupos hidroxílicos tal como Cl₂C₆H₃Si(OH)₃.

20. Ejemplos específicos del polisiloxano alifático orgánico (b) son hexametil-disiloxano, decametil-tetrasiloxano, tetracosametil-undecasiloxano, 3-hidroheptametil-trisiloxano, 3,5-dihidrocotametil-tetrasiloxano, 3,5,7-trihidrononametil-pentasiloxano, tetrametil-1,3-difenil-disiloxano, pentametil-1,3,5-trifenil-trisiloxano, heptafenil-disiloxano, octafenil-trisiloxano, metil-polisiloxano, y fenilmetil-polisiloxano.

25. Ejemplos de ciclopolisiloxano orgánico (c) son 2,4,6-trimetil-ciclotrisiloxano, 2,4,6,8-tetrametil-ciclotetrasiloxano, hexametil-ciclotrisiloxano, octametil-ciclotetrasiloxano, decametil-ciclopentasiloxano,

dodecametil-ciclohexasiloxano, trifenil-1,3,5-trimetil-ciclotrisiloxano, hexafenil-ciclotrisiloxano, y octafenil-ciclotetrasiloxano.

5. Cuando Q en las fórmulas anteriores representa un grupo orgánico, éste puede tener un sustituyente tal como halógeno o hidroxilo:

10. El producto reaccional (i) utilizado para formar el componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio (A) en este invento es un producto reaccional formado entre el compuesto de magnesio orgánico y el compuesto orgánico conteniendo silicón ejemplificado anteriormente. De preferencia la relación molar del compuesto de magnesio orgánico frente al compuesto orgánico conteniendo silicón, en términos de Mg/Si, está comprendida entre alrededor de 0,1 y alrededor de 10.

15. Ejemplos del éster de ácido orgánico (ii), otro componente utilizado para formar el componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio (A), son ésteres de ácido alifático orgánico, ésteres de ácido alioíclico y ésteres de ácido aromático orgánico.

20. Ejemplos preferidos del éster de ácido orgánico (ii) incluyen

25. (a) ésteres formados entre ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_{18} , de preferencia C_1-C_8 , más preferentemente C_1-C_4 , opcionalmente substituidos por halógeno y alcoholes elegidos entre alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_{18} , más preferentemente de C_1-C_4 , alcoholes alioíclicos saturados o insaturados de C_3-C_8 , de preferencia

de C_5-C_6 , fenoles de C_6-C_{10} , de preferencia de C_6-C_8 y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_4 enlazados a un anillo alifático o aromático de C_3-C_{10} ;

5. (b) lactonas alifáticas de C_3-C_{10} ,
(c) ésteres de ácido carbónico;
(d) ésteres formados entre ácidos carboxílicos alicíclicos de C_6-C_{12} , de preferencia de C_6-C_8 y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_8 , de preferencia de C_1-C_4 ;
10. (e) ésteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos de C_7-C_{18} , de preferencia C_7-C_{12} , y alcoholes elegidos entre alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C_1-C_{18} , de preferencia de C_1-C_8 , más preferentemente de C_1-C_4 ;
15. alcoholes alicíclicos saturados o insaturados de C_3-C_8 , de preferencia de C_6-C_8 , fenoles de C_6-C_{10} , de preferencia de C_6-C_8 y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados enlazados a un anillo alifático o aromático de C_3-C_{10} ;
20. (f) lactonas aromáticas de C_8-C_{12} ; y
(g) combinaciones de estos ésteres.

Ejemplos específicos de ésteres de ácido orgánico son ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos saturados tal como formato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-amilo, acetato de 2-etilhexilo, formato de n-butilo, butirato de etilo y valerato de etilo; ésteres alquénílicos de ácidos grasos saturados tal como acetato de vinilo y acetato de alilo; ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos insaturados tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo y crotonato de n-butilo; és-

5. teres de ácidos monocarboxílicos alifáticos halogenados tal como cloroacetato de metilo y dicloroacetato de etilo; lactonas tal como propiolactona; gamma-butirolactona y delta-valerolactona; ésteres de ácido carbónico tal como etilen-carbonato; y ésteres de ácido alicíclico tal como ciclohexancarboxilato de metilo, ciclohexancarboxilato de etilo, metilciclohexancarboxilato de metilo y metilciclohexancarboxilato de etilo.

10. Ejemplos específicos de los ésteres de ácido aromático que son los ésteres de ácido orgánico mas preferidos en este invento incluyen

15. (a) benzoatos alquílicos (en donde el grupo alquílico es un grupo hidrocarbúrico saturado o insaturado conteniendo usualmente de 1 a 8 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono) tal como metil-benzoato etil-benzoato, n- o i-propil-benzoato, n-, i-, sec- o terciobutil-benzoato, n- o i-amil-benzoato, n-hexil-benzoato, n-octil-benzoato, 2-etilhexil-benzoato, vinil-benzoato y alil-benzoato, prefiriéndose el metil y etil-benzoatos;

20. (b) benzoatos cicloalquílicos (en donde el grupo cicloalquílico es un grupo hidrocarbúrico cíclico no aromático que contiene usualmente de 3 a 8 átomos de carbono, de preferencia 5 o 6 átomos de carbono) tal como ciclopentil-benzoato y ciclohexil-benzoato;

25. (c) aril-benzoatos (en donde el grupo arílico es un grupo hidrocarbúrico que contiene de 6 a 10 átomos de carbono, de preferencia 6 a 8 átomos de carbono, a cuyo anillo puede enlazarse halógeno y/o un grupo alquílico conteniendo usualmente de 1 a 4 átomos de carbono)

tal como fenil-benzoato, 4-tolil-benzoato, bencil-benzoato, estiril-benzoato, 2-clorofenil-benzoato y 4-clorobencil-benzoato;

5. (d) ésteres de ácido monocarboxílico aromático en donde se enlaza un sustituyente donador de electrones tal como un grupo alcoxílico o alquílico al anillo aromático;

10. (e) ésteres de ácido alcoxibenzoico (en donde el grupo alquílico constituyente del grupo alcoxílico es un grupo alquílico usualmente conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia un grupo metílico o etílico; y el grupo alquílico y el grupo arílico del éster son tal como se ha definido anteriormente) como metil-anisato, etil-anisato, i-propil-anisato, i-butil-anisato, fenil-anisato, bencil-anisato, etil-o-metoxibenzoato, metil-p-etoxibenzoato, etil-p-etoxibenzoato, n-butil-p-etoxibenzoato, etil-p-aliloxibenzoato, fenil-p-etoxibenzoato, metil-o-etoxibenzoato, etil-veratrato y etil-asim-guayacolcarboxilato;
- 15.

20. (f) ésteres de ácido alquilbenzoico (en donde el grupo alquílico enlazado al anillo aromático del ácido benzoico es un grupo hidrocarbúrico saturado o insaturado conteniendo usualmente 1 a 8 átomos, y los grupos alquílico y arílico del éster son tal como se ha
25. definido anteriormente) como metil-p-toluato, etil-p-toluato, i-propil-p-toluato, n- o i-amil-toluato, alil-p-toluato, fenil-p-toluato, 2-tolil-p-toluato, etil-o-toluato, etil-m-toluato, metil-p-etil-benzoato, etil-p-etilbenzoato, sec-butil-p-etilbenzoato, i-propil-

-o-etilbenzoato, n-butil-m-etilbenzoato, etil-3,5-xilen-carboxilato, y etil-p-estirencarboxilato;

(g) ésteres de ácido benzoato conteniendo amino tal como metil-p-aminobenzoato y etil-p-aminobenzog to;

5.

(h) ésteres de ácido naftoico tal como metil-naftoato, etil-naftoato, propil-naftoato y butil-naftoato; y

(i) lactonas aromáticas tal como cumarina y ftalida.

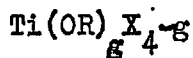
10.

Entre éstos se prefieren los ésteres de ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos alcoxi-benzoicos. Se prefieren especialmente los ésteres alquílicos de C₁-C₄, especialmente ésteres metílicos o etílicos de ácido benzoico, ácido o- o p-toluico o ácido p-anísico.

15.

Los compuestos de titanio preferidos para utilizarse en la reacción de formación del componente catalítico (A) son los compuestos de titanio tetravalentes de la fórmula

20.



en donde R es un grupo alquílico de C₁-C₆ o un grupo arílico de C₆-C₁₂, X representa un átomo de halógeno tal como Cl, Br, o I, y $0 \leq g \leq 4$.

25.

Ejemplos específicos de un compuesto de titanio de esta índole son tetrahaluros de titanio tal como TiCl₄, TiBr₄ y TiI₄; trihaluros de alcoxítitanio tal como Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O n-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃, y Ti(O iso-C₄H₉)Br₃; dihaluros de alcoxítitanio tal como

- $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O n-C_4H_9)_2Cl$ y $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; monohaluros de trialcóxititanio 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 tetraalcóxi-titanios tal como $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ y $Ti(O n-C_4H_9)_4$. Se prefieren los tetrahaluros de titanio y es mas preferido el tetracloruro de titanio.
- 5.

- El componente catalítico de titanio sólido (A) de este invento es un producto reaccional obtenido poniendo en contacto (i) el producto de reacción del compuesto magnésico orgánico con el compuesto orgánico conteniendo silicón, (ii) el éster de ácido orgánico y (iii) el compuesto de titanio.
- 10.

- Se encuentran disponibles diversos medios para la preparación del componente (A). De preferencia el producto reaccional (i) se hace reaccionar primero con el éster de ácido orgánico (ii) y luego se hace reaccionar el producto reaccional con (iii) el compuesto de titanio.
- 15.

- El producto reaccional (i) puede formarse con diversos medios. La reacción puede llevarse a cabo en un éter o un disolvente orgánico inerte tal como heptano, hexano o keroseno. El compuesto de magnesio orgánico puede sintetizarse antes del uso, o bien puede formarse in situ haciendo que este presente en el sistema reaccional de formación del producto reaccional (i) magnesio metálico, un compuesto conteniendo silicón y un haluro de alquilo. La temperatura de la reacción está comprendida, por ejemplo, entre la temperatura del
- 20.
- 25.

- ambiente y alrededor de 300°C, de preferencia entre alrededor de 30 minutos y alrededor de 10 horas. La relación molar del compuesto de magnesio orgánico frente al compuesto orgánico que contiene silicón, que varía según los tipos de estos compuestos, es de preferencia tal que se utilicen de 0,1 a 10 átomos de silicón por átomo de magnesio. Cuando en la formación del producto reaccional (i) no precipite como un sólido el producto reaccional, el producto reaccional final puede obtenerse separando el disolvente mediante destilación durante o después de la reacción.

- La estructura química del producto reaccional (i) del compuesto magnésico orgánico con el compuesto orgánico conteniendo silicón no se conoce con detalle. El espectro de absorción de infrarrojos del producto reaccional (i) muestra una desaparición sustancial de las bandas de absorción de OH en silanol y el enlace Si-O-Si de polisiloxano, y la aparición de nuevas bandas de absorción entre 800 y 1000 cm^{-1} . Este hecho demuestra que el compuesto de magnesio orgánico ha reaccionado con el compuesto que contiene silicón tal como silanol o polisiloxano. El aspecto de las nuevas bandas de absorción se debe, presumiblemente, a la formación de una banda de Si-O-Mg en el producto reaccional.

- Los productos de reacción (i) preferidos son aquellos en donde la relación molar del compuesto de magnesio orgánico frente al compuesto orgánico que contiene silicón, en términos de Mg/Si, está comprendida entre 0,1 aproximadamente y 10 aproximadamente, y en su

espectro de absorción de infrarrojos ha desaparecido sustancialmente un enlace Mg-C observado en el compuesto de magnesio orgánico. Estos productos de reacción pueden contener otros compuestos de magnesio. Por ejemplo, pueden

5. contener pequeñas cantidades de productos de reacción formados entre compuestos de magnesio orgánicos y donadores de electrones, o haluros de magnesio.

En la formación del componente catalítico de titanio sólido (A) en el presente invento, el contacto

10. del producto reaccional (i) con el éster de ácido orgánico (ii) se lleva a cabo, de preferencia, bajo condiciones de copulverización mecánica. En esta etapa la copulverización mecánica puede llevarse a cabo en copresencia de un relleno inorgánico u orgánico o un coadyuvante

15. de pulverización. Ejemplos de estos agentes adicionales son LiCl, CaCO₃, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃, TiO₂, NaB₄O₇, Ca₃(PO₃)₂, CaSO₄, BaCO₃, Al₂(SO₄)₃, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, polietileno, polipropileno y poliestireno.

El tratamiento de copulverización se lleva

20. a cabo utilizando un dispositivo tal como un molino de bolas, molino vibratorio o molino de impacto en ausencia sustancial de oxígeno y agua. La relación entre el producto de reacción (i) y el éster de ácido orgánico (ii) es tal que la cantidad del éster de ácido orgánico (ii)

25. está comprendida, de preferencia, entre alrededor de 0,001 y alrededor de 10 veces molares, más preferentemente entre alrededor de 0,01 y alrededor de 1 vez molar, basado en un átomo del magnesio en el producto reaccional (i). Se prefiere seleccionar las condiciones de pulveri-

- zación apropiadamente según, por ejemplo, los tipos del producto reaccional (i) y el éster de ácido orgánico (ii) o el dispositivo pulverizador. Por lo general el tiempo de pulverización está comprendido entre alrededor de 1 hora y alrededor de 10 días y a la temperatura de pulverización es la temperatura del ambiente o su proximidad sin necesidad alguna especial de refrigerar o calentar el sistema de pulverización. En el caso de, por ejemplo, un molino vibratorio en donde se acomoden 2,8 kg de bolas acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro de 15 mm en un cilindro de molino de bolas de acero inoxidable (SUS 32) y con una capacidad interna de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm y se carguen de 20 a 40 g de los materiales de copulverización, la pulverización se efectúa, de preferencia, según una extensión correspondiente a un tiempo de pulverización de, por lo menos, 6 horas, de preferencia por lo menos alrededor de 24 horas, a una aceleración de impacto de 7G.
- 5.
- 10.
- 15.

- Pueden utilizarse diversos métodos de operación para hacer reaccionar el compuesto de titanio (iii) y otro componente para formar el componente catalítico de titanio sólido (A) en este invento. Por ejemplo, el producto reaccional (i) y el éster de ácido orgánico (ii) se copulverizan mecánicamente en presencia del compuesto de titanio (iii) para poner en contacto los tres bajo las condiciones de pulverización mecánica; o el producto pulverizado obtenido con el método antes citado se pone en contacto adicionalmente con el compuesto de titanio; o el compuesto de titanio (iii) se pone en contacto en
- 20.
- 25.

ausencia de pulverización mecánica con el producto mecánicamente copulverizado del producto reaccional (i) y el éster de ácido orgánico (ii).

5. Cuando el contacto con el compuesto de titanio se lleva a cabo bajo condiciones de copulverización, es también posible utilizar el compuesto de titanio en forma de un complejo con el éster de ácido orgánico. Cuando el contacto con el compuesto de titanio se lleva a cabo bajo condiciones de copulverización, la cantidad del compuesto de titanio utilizada está comprendida, de preferencia, entre alrededor de 0,001 y alrededor de 10 átomos, mas preferentemente entre alrededor de 0,01 y alrededor de 1 átomo, por átomo de magnesio. Este producto pulverizado puede utilizarse como el componente catalítico sólido (A) con o sin lavado. De preferencia en la etapa final de la preparación del catalizador se hace reaccionar con un compuesto de titanio líquido en ausencia de copulverización mecánica.
- 10.
- 15.

20. En la reacción del compuesto de titanio en fase líquida en ausencia de pulverización mecánica, es preferido suspender el producto pulverizado resultante de (i) y (ii), o el producto pulverizado resultante de (i), (ii) y (iii) en un compuesto de titanio líquido tal como tetracloruro de titanio o en una solución del compuesto de titanio en un disolvente orgánico inerte tal como hexano, heptano o keroseno. Según este método las pequeñas cantidades de impurezas que se producen en la etapa de pulverización no ejercen efectos adversos y las relaciones de los materiales brutos pueden variarse ampliamente.
- 25.

- El compuesto de titanio se utiliza, de preferencia, en una proporción tal que la cantidad de átomo de titanio está comprendida entre alrededor de 0,001 y alrededor de 1000 átomos, especialmente en por lo menos
5. alrededor de 0,05 átomo, por átomo de magnesio, si bien la cantidad puede variar según la cantidad del éster de ácido orgánico utilizado. No existe limitación particular sobre la temperatura a que se hace reaccionar el compuesto de titanio líquido en ausencia de pulverización mecánica.
10. No obstante el contacto se lleva a cabo, se preferencia, a una temperatura comprendida entre alrededor de 20 y alrededor de 200°C durante, por lo menos, alrededor de media hora.

15. Cuando el contacto se efectúa bajo condiciones de pulverización mecánica, el componente catalítico resultante (A) se aísla, por ejemplo, mediante filtración y se utiliza para la polimerización después de haberse lavado bien en un disolvente orgánico inerte de los tipos antes ejemplificados.

20. El contacto del producto reaccional (i) conteniendo magnesio y silicóna con el éster de ácido orgánico (ii) puede llevarse a cabo también en un disolvente inerte, por ejemplo un disolvente hidrocarbúrico tal como hexano, heptano o keroseno, en ausencia de pulverización mecánica.
- 25.

Quando los materiales (i) y (ii) se ponen en contacto en ausencia de copulverización mecánica, la cantidad de éster de ácido orgánico (ii) está comprendida, de preferencia entre alrededor de 0,01 y alrededor de 1 mol,

- por mol de magnesio en el producto reaccional (i). La reacci3n en este caso es suficiente si se lleva a cabo a una temperatura de reacci3n comprendida entre la temperatura del ambiente y alrededor de 200°C durante unos 5 minutos a unas 2 horas.

- Despu3s de la reacci3n se filtra la mezcla reaccional o se evapora y se lava con un disolvente inerte para aislar el producto final deseado. La reacci3n del producto reaccional con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo, sustancialmente, de conformidad con el m3todo de reacci3n entre el producto copulverizado y el compuesto de titanio antes descrito.

- El componente catal3tico de titanio s3lido (A) obtenido seg3n este invento tiene, de preferencia, una composici3n t3pica que comprende entre alrededor de 1,0 a 6,0% en peso de titanio, 10,0 a 20,0% en peso de magnesio, 40 a 70% en peso de hal3geno y 5,0 a 15,0% en peso del 3ster de 3cido org3nico. La composici3n no se modifica sustancialmente con el lavado con hexano a la temperatura del ambiente.

El componente (A) tiene un 3rea superficial usualmente de por lo menos 10 m²/g, de preferencia de por lo menos 50 m²/g.

- El compuesto organomet3lico de un metal de los grupos I a III de la tabla peri3dica utilizado como componente catal3tico (B) contiene un grupo hidrocarb3nico enlazado directamente a un metal, y se prefiere el empleo de compuestos organoaluminicos. Ejemplos de estos compuestos organomet3licos son los de la f3rmula general

$R'_m Al(OR')_{3-m}$ en donde R' es un grupo alquílico, de preferencia un grupo alquílico de cadena lineal o ramificada con C_1-C_4 , los dos o mas grupos R' son idénticos o distintos, y m es un número en la gama de $1,5 \leq m \leq 3$;

5. por ejemplo compuestos de alquilaluminio, alcóxidos de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, haluros de alquilaluminio, zincs dialquílicos y magnesios dialquílicos.

Ejemplos de compuestos organoaluminicos preferidos incluyen trialquil o trialquenil-aluminio tales como $Al(C_2H_5)_3$,

10. $Al(CH_3)_3$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_4H_9)_3$ y $Al(C_{12}H_{25})_3$; compuestos alquil-alumínicos en donde una pluralidad de átomos de Al están conectados a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno, tal como $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ o $(C_2H_5)_2AlNAL(C_2H_5)_2$; hidruros de dialquil-aluminio tal

15. C_6H_5
como $(C_2H_5)_2AlH$ y $(C_4H_9)_2AlCl$; y alcóxidos de dialquil-aluminio o fenóxidos tal como $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ y $(C_2H_5)_2Al(OC_6H_5)$.

Entre éstos se prefiere el trialquil-aluminio.

20. De conformidad con este invento pueden polimerizarse o copolimerizarse olefinas conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono entre sí o con hasta el 10% en moles de etileno y/o diolefinas en presencia de un catalizador constituido por (A) el componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio y (B) el compuesto
25. organometalico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. De preferencia se utilizan temperaturas de polimerización comprendidas entre la temperatura del ambiente y alrededor de $200^\circ C$, mas preferentemente entre

alrededor de 50 y alrededor de 180°C y presiones comprendidas entre la presión atmosférica y alrededor de 50 kg/cm² mas preferentemente entre alrededor de 2 y alrededor de 20 kg/cm².

5. Las polimerizaciones o copolimerizaciones pueden llevarse a cabo en presencia o en ausencia de un medio líquido inerte. Ejemplos del medio líquido son pentano, hexano, heptano, iso-octano y keroseno. En ausencia del medio líquido la polimerización o copolimerización puede

10. llevarse a cabo en presencia de un monómero olefínico líquido o puede llevarse a cabo en fase de vapor, por ejemplo, utilizando un catalizador de lecho fluidificado.

La polimerización puede llevarse a cabo por partidas, semi-continua o de forma continua. También es posible llevar a cabo la polimerización en dos o mas etapas con diferentes condiciones reaccionales.

15.

La concentración del catalizador que ha de alimentarse en el sistema de polimerización puede modificarse en caso deseado. Por ejemplo, en la polimerización de fase líquida, el componente catalítico sólido (A) se utiliza en una concentración comprendida normalmente entre 0,001 y 0,5 milimol/litro del medio líquido calculado como átomo de titanio y el componente catalítico (B) se utiliza en una concentración usualmente comprendida entre 0,1 y 50 milimoles/litro de medio líquido calculado como átomo de metal. La relación entre Al u otro átomo metálico y el átomo de Ti está comprendida de preferencia entre 1:1 y 100:1, mas preferentemente entre 1:1 y 30:1. En la polimerización de fase de vapor el componente cata-

20.

25.

lítico sólido (A) puede utilizarse en una concentración comprendida entre 0,001 y 0,5 milimol (calculado como átomo de titanio) y el componente catalítico (B), en una cantidad comprendida entre 0,01 y 5 milimoles (calculado como átomo de aluminio u otro átomo metálico), ambos por litro del volumen de la zona reaccional.

5. En el sistema de polimerización puede estar presente hidrógeno para reducir el peso molecular del polímero resultante (para aumentar el índice de fusión del polímero).

10. Para el control de la estereorregularidad de alfa-olefinas, conteniendo por lo menos, 3 átomos de carbono, pueden estar presentes en el sistema de polimerización éteres, derivados de etilenglicol, aminas, amidas, compuestos conteniendo azufre, nitrilos, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas de ácido, oxi-ácidos, ceto-ácido, anhídridos de ácido, haluros de ácido, aminoácidos, etc. Entre éstos se prefieren los ésteres de ácido orgánico, sobre todo los ésteres de ácido carboxílico aromático.

15. Un éster de ácido carboxílico aromático de esta índole puede elegirse de entre los ejemplificados anteriormente para utilizarse en la preparación del componente catalítico sólido (A). Los ésteres especialmente preferidos son los ésteres de ácido benzoico y los ésteres de ácido benzoico nuclearmente substituidos tal como toluatos, anisatos, diftalatos, ditereftalato, hidroxibenzoatos, y aminobenzoatos. Los mas preferidos son el metil-p-toluato y el etil-p-toluato.

20. Estos agentes controladores de la estereorregu-

laridad pueden utilizarse en forma de aductos con el compuesto organometálico (B). La cantidad efectiva del agente controlador de la estereorregularidad está comprendida, usualmente, entre alrededor de 0,001 y alrededor de 10 moles, de preferencia entre alrededor de 0,01 y alrededor de 2 moles, especialmente de preferencia entre alrededor de 0,1 y alrededor de 1 mol, por mol del compuesto organometálico (B).

Los ejemplos y el ejemplo comparativo siguientes ilustran el presente invento de forma mas concreta.

EJEMPLO 1.

Se suspendió un reactivo de Grignard del comercio, C_2H_5MgCl (en tetrahidrofurano, 2 moles/litro; 50 cc), en 300 cc de keroseno purificado y se adicionó 14,8 g de Toshiba Silicone TSE-451 (metil-polisiloxano, 20 centistokes). Se calentó la solución reaccional hasta 200°C y se hizo reaccionar durante 30 minutos para ofrecer un sólido blanco. Se recogió el sólido mediante filtración, se lavó con hexano y se secó. Luego se cargaron, en atmósfera de nitrógeno, 15 g del compuesto y 2 cc de etil-benzoico en un cilindro de molino de bolas de acero inoxidable con una capacidad interna de 800 cc y un diámetro interno de 100 mm y con 100 bolas de acero inoxidable (SUS 32) acomodadas en su interior con un diámetro de 15 mm y luego se pusieron en contacto durante 100 horas a una velocidad de giro de 125 rpm.

Se suspendió el producto sólido tratado en 300 cc de tetracloruro de titanio y se agitó la suspensión a 80°C durante 2 horas. Después de la reacción se recogió

la porción sólida mediante filtración y se lavó bien con hexano, lo que dió un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contuvo 2,5% en peso de titanio, 56% en peso de cloro, 8,5% en peso de magnesio y 8,2% en peso de etil-benzoato,

5.

Se cargó una autoclave de 2 litros con 750 cc de hexano que se había liberado suficientemente de oxígeno y agua, y en una atmósfera de propileno a 40°C, se alimentaron en la autoclave 5,0 milimoles de trietil-aluminio y 1,59 milimoles de metil-p-tolurato. Cinco minutos después se alimentó el componente catalítico sólido conteniendo titanio en la autoclave en una cantidad de 0,03 milimol calculado como átomo de titanio. El sistema de polimerización se calentó hasta 60°C y se elevó la presión total hasta 7,0 kg/cm² mediante propileno. A continuación se introdujeron 400 cc de hidrógeno y se polimerizó propileno durante 4 horas.

10.

15.

20.

25.

Después de la polimerización se recogió el sólido mediante filtración para ofrecer 125 g de polipropileno en forma de un polvo blanco que mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente de 95,8%, una densidad de masa de 0,38 y un índice de fusión de 6,0. La distribución del diámetro de partícula del polvo fue tal que el 90% de éste estuvo constituido por partículas con un diámetro de por lo menos 74 micras.

La concentración de la porción líquida ofreció 8,3 g de un polímero soluble en disolvente.

EJEMPLOS 2 a 5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 a ex-

cepción de que en la preparación del catalizador se utilizó cada uno de los polisiloxanos indicados en la Tabla I en lugar de Toshiba Silicone TSP-451.

Los resultados se exponen en la Tabla 1.

5.

Tabla 1

Ejemplo	Componente catalítico sólido conteniendo titanio						Resultados de polimerización					
	Compuesto conteniendo silicón		Análisis (% en peso)				Sólido el polvo (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviente	Polímero soluble (g)	Índice de fusión	Densidad de masa (g/cc)	Polvo de más de 74 micras
	Tipo	Cantidad (g)	Ti	Cl	Mg	Ester						
2	Toshiba Silicone YF-37 (+1)	21,4	3,9	57	13	9,8	112	94,7	7,8	5,8	0,37	91
3	Toshiba Silicone TSP-433 (+2)	13,6	4,0	55	11	8,7	133	95,6	8,0	5,5	0,36	93
4	Toshiba Silicone TSP-431 (+3)	27,2	2,8	58	12	12,5	124	94,3	6,4	6,0	0,37	90
5	Toshiba Silicone TSP-484 (+4)	12,0	3,4	55	12	10,3	139	95,0	6,7	5,3	0,38	89

25. (+1): siloxano modificado por ácido graso (20 centistokes)

(+2): Metilfenil-siloxano (400 centistokes)

(+3): Metilfenil-siloxano (100 centistokes)

(+4): Metil-hidrogen-siloxano (20 centistokes)

EJEMPLO 6.

Se suspendió difenil-silano-diol (22,4 g) sintetizado mediante hidrolización de difenil diclorosilano en 200 cc de tolueno y se instilaron 104 cc de una solución de tetrahidrofurano 2M/l del cloruro de etilmagnesio. Debido a la vigorosa reacción exotérmica que se produjo con la adición se enfrió la mezcla con hielo para mantenerse a la temperatura del ambiente. Después de la adición se equipó el reactor con un condensador de reflujo y la reacción se llevó a cabo 65°C durante 1 hora. Después de la reacción se separó el disolvente mediante destilación, lo que dió un sólido blanco.

En 200 cc de keroseno se suspendieron 16,6 g del sólido anterior y se adicionaron 2 cc de benzoato de etilo y se hizo reaccionar a 80°C durante 2 horas. Se recogió el sólido resultante mediante filtración, se lavó con hexano, se secó y luego se suspendió de nuevo en 200 cc de tetracloruro de titanio. La reacción se llevó a cabo a 80°C durante 2 horas con agitación. Después de la reacción se recogió la porción sólida mediante filtración y se lavó a fondo con hexano, lo que dió un componente catalítico sólido conteniendo titanio con 3,6% en peso de titanio, 58% en peso de cloro, 17% en peso de magnesio y 6,5% en peso de etil-benzoato.

Se polimerizó propileno en la misma forma que en el ejemplo 1 a excepción de que el componente catalítico sólido conteniendo titanio se utilizó en una cantidad de 0,03 milimol como átomo de titanio. Se obtuvieron 133 g de polipropileno en forma de un polvo blanco.

- El polímero mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente de 94,2%, una densidad de masa de 0,37 y un índice de fusión de 5,3. La distribución del diámetro de partícula del polímero fue tal que el 800% estuvo constituido por partículas con un diámetro de partícula de por lo menos 74 micras.

La concentración de la porción líquida dió 9,5 g de un polímero soluble en disolvente.

EJEMPLO 7

10. Se suspendieron en 100 cc de hexano 20 gramos de Toray Silicone SH-6018 (siloxano conteniendo hidroxilo con un peso molecular medio de 1.600 y un contenido en hidroxilo de 6,0% en peso). Se calentó la suspensión hasta 60°C y se instilaron en el curso de 30 minutos
15. 23 cc de una solución de tetrahidrofurano 2M/l de cloruro de n-butilmagnesio y se hizo reaccionar a esta temperatura durante 1 hora. Después de la reacción se recogió la porción sólida mediante filtración a la temperatura del ambiente. Se suspendió el sólido resultante en 300
20. cc de keroseno y se adicionó 3 cc de benzoato de etilo y se hizo reaccionar a 80°C durante 1 hora. Se recogió el producto reaccional mediante filtración, se lavó con hexano, se secó, y luego se suspendió en 150 cc de tetracloruro de titanio. De este modo se hizo reaccionar con el tetracloruro de titanio a 120°C durante 2 horas. Se recogió
25. la porción sólida resultante mediante filtración, se lavó con hexano, y se secó, lo que dió un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contuvo 5,0% en peso de titanio, 56% en peso de cloro, 12% en peso de mag-

nesio y 4,4% en peso de etil-benzoato.

5. Se polimerizó propileno en la misma forma que en el ejemplo 1 a excepción de que se utilizó el componente catalítico sólido conteniendo titanio en una cantidad de 0,03 milimol como átomo de titanio. Se obtuvieron 127 g de propileno en forma de un polvo blanco. El polímero mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente del 95,3%, una densidad de masa de 0,36 y un índice de fusión de 5,7. La distribución del diámetro de partícula del polvo fue tal que el 91% estuvo constituido por partículas con un diámetro de partícula de por lo menos 74 micras.
10. La concentración de la porción líquida dió 7,9 g de un polímero soluble en disolvente.

15. EJEMPLOS 8 a 11.

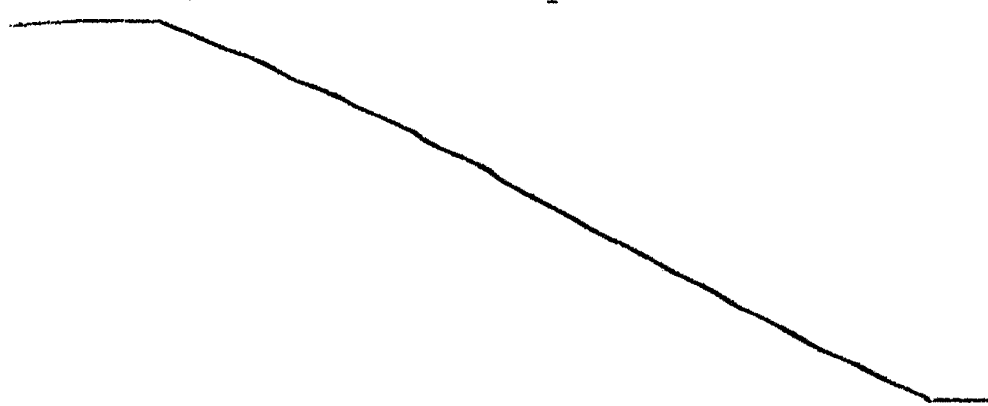
20. Se sintetizó un componente catalítico sólido conteniendo titanio y se polimerizó propileno en la misma forma que en el ejemplo 1 a excepción de que en la preparación del catalizador se utilizó cada uno de los ésteres orgánicos mostrados en la Tabla 2 en lugar del etil-benzoato. Los resultados se exponen en la Tabla 2.
- 

Tabla 2

Ejemplo	Catalizador sólido conteniendo titanio				Resultados de la polimerización					
	Ester de ácido orgánico		Cantidad soportada		Polvo sólido (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviente (%)	Polímero soluble (g)	Índice de fusión	Densidad de masa (g/cc)	Partículas con un diámetro de por lo menos 74 micras (%)
	Tipo	Cantidad (cc)	Ti (% en peso)	Cl (% en peso)						
8	Metilbenzato	2	2,7	56	132	95,2	7,6	5,7	0,37	87
9	Etil-p-toluenato	2	2,6	57	126	94,8	8,7	5,6	0,34	88
10	Etilacetato	2	2,5	56	115	93,9	5,2	7,8	0,33	90
11	Isopropilbenzato	2	2,7	58	127	94,0	6,3	6,3	0,35	89

EJEMPLO 12.

A 100 milimoles de trimetilhidroxisilano se instilaron 50 cc de una solución de tetrahydrofurano 2M de cloruro de n-butilmagnesio sintetizado a partir de magnesio metálico y cloruro de n-butilo, mientras que se mantenía la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente. Después de la adición se hizo reaccionar la mezcla reaccional bajo reflujo durante 1 hora y al punto de ebullición de tetrahydrofurano. Después de la

reacción se separó el tetrahidrofurano mediante destilación y se secó el residuo para ofrecer un polvo blanco.

5. El contacto en un molino de bolas giratorio se llevó a cabo de igual modo que en el ejemplo 1 utilizando 10 g del sólido blanco resultante y 1,5 cc de benzoato de metilo. Se suspendió el producto sólido tratado en 200 cc de tetracloruro de titanio y se hizo reaccionar a 80°C durante 2 horas con agitación. Después de la reacción se recogió la porción sólida mediante filtración y se lavó a fondo con hexano, lo que dió un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contuvo 2,1% en peso de titanio y 95% en peso de cloro.
- 10.

15. Se polimerizó propileno de igual modo que en el ejemplo 1 a excepción de que se utilizó 0,03 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico sólido conteniendo titanio resultante. Se obtuvieron 120 g de polipropileno en forma de un polvo blanco. El polímero mostró un residuo de extracción de n-heptano hirviendo del 93,8%, una densidad de masa de 0,36 y un índice de fusión de 7,6. La distribución del diámetro de partícula del polvo fue tal que el 90% de éste estuvo constituido por partículas con un diámetro de por lo menos 74 micras.
- 20.

25. La concentración de la porción líquida dió 8,9 g de un polímero soluble en disolvente.

EJEMPLO 13.

Se sintetizó un sólido blanco de igual modo que en el ejemplo 6 a excepción de que 52 milimoles de $(n-C_4H_9)_2Mg$ se utilizó en lugar del cloruro de etil-

magnesio.

5. Se preparó un componente catalítico sólido conteniendo titanio mediante contacto por rotación de igual forma que en el ejemplo 1 a excepción de que se utilizaron 15 g del sólido blanco y 2 cc de etil-benzoato. El componente catalítico obtenido contuvo 2,9% en peso de titanio y 57% en peso de cloro.

10. Se polimerizó propileno de igual modo que en el ejemplo 1 a excepción de que el componente catalítico sólido conteniendo titanio se utilizó en una cantidad de 0,03 milimol calculado como átomo de titanio. Se obtuvieron 98 g de polipropileno en forma de un polvo blanco. El polímero mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente de 94,7%, una densidad de masa de 0,35 y un índice de fusión de 6,2. La distribución del diámetro de partícula del polvo fue tal que el 87% de éste estuvo constituido por partículas con un diámetro de partícula de por lo menos 74 micras.
- 15.

20. La concentración de la porción líquida dió 6,4 g de un polímero soluble en disolvente.

Ejemplo 1 comparativo

25. Se suspendieron en 300 cc de tetracloruro de titanio 15 gramos del sólido blanco obtenido en el ejemplo 1 (el producto de reacción entre cloruro de etilmagnesio y Toshiba Silicone TS-451), sin reaccionar con un éster de ácido orgánico, y se hizo reaccionar a 130°C durante 2 horas. Después de la reacción se recogió la porción sólida mediante filtración mientras que la mezcla reaccional se encontraba todavía caliente. Se lavó

a fondo el sólido con hexano purificado para ofrecer un componente catalítico sólido conteniendo titanio que contuvo 3,9% en peso de titanio y 59% en peso de cloro.

- Se cargó una autoclave de 2 litros con
5. 750 cc de hexano que se había desprovisto suficientemente de oxígeno y humedad y se alimentaron en la autoclave en atmósfera de propileno a 40°C 2 milimoles de trietil-aluminio y 0,03 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico sólido conteniendo titanio
10. resultante. Se calentó el sistema de polimerización hasta 60°C y se elevó la presión total hasta 6,0 kg/cm² utilizando propileno. A continuación se introdujeron 300 cc de hidrógeno y se polimerizó propileno durante 2 horas.

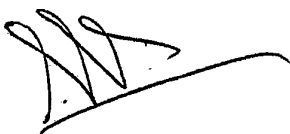
- Después de la polimerización se intentó recoger un material sólido, pero no fue posible debido a que
15. la totalidad de la mezcla de polimerización resultó ser polipropileno cauchoso. La precipitación con metanol dió 38,1 g de polipropileno cauchoso con un residuo de extracción en n-heptano hirviente del 40,1 %, que mostró
20. estereorregularidad marcadamente baja.

= . =

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patente japonesa nº 114.631/76 del 27 Septiembre de 1976.
- 25.

1. Un procedimiento para producir un polímero o copolímero de una olefina conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono, caracterizado porque en su realización



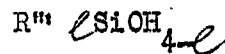
- comprende polimerizar o copolimerizar por lo menos una olefina que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, o copolimerizar la olefina con hasta el 10% en moles de etileno y/o una diolefina en presencia de un catalizador
5. constituido por (A) un componente catalítico de titanio sólido conteniendo magnesio y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica; en donde el componente catalítico de titanio sólido (A) es una composición formada por
10. (i) un producto de reacción de un compuesto de magnesio orgánico conteniendo magnesio directamente enlazado a, por lo menos, un átomo de carbono, con un compuesto orgánico conteniendo silicona elegido del grupo constituido por silanoles orgánicos conteniendo, por lo
15. menos, un grupo hidroxílico enlazado directamente a silicona y organopolisiloxanos,
- (ii) un éster de ácido orgánico, y
- (iii) un compuesto de titanio.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el catalizador para la realización
20. del proceso el producto de reacción (i) es uno en donde la relación molar del compuesto de magnesio orgánico frente al compuesto orgánico que contiene silicona, en términos de Mg/Si, está comprendida entre alrededor de 0,1 y
25. alrededor de 10.
3. Un procedimiento según la reivindicación , caracterizado porque en el catalizador para la realización del proceso, el compuesto de magnesio orgánico es un compuesto de la fórmula





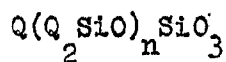
5. en donde R' representa un miembro del grupo constituido por grupos alquílicos conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos conteniendo de 3 a 10 átomos de carbono y grupos arílicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono, y R'' representa un miembro del grupo constituido por átomos de halógeno, grupos alquílicos conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos conteniendo de 3 a 10 átomos de carbono y grupos arílicos conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono,
10. o su aducto etéreo.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el catalizador para la realización del proceso, los silanoles orgánicos son preferentemente los de la fórmula
- 15.

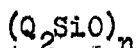


20. en donde R''' es un miembro del grupo constituido por hidrógeno, vinilo, alquilo de C₁-C₄, y fenilo conteniendo opcionalmente alquilo inferior o halógeno, *l* es 1, 2 o 3, y por lo menos uno de los grupos R''' es fenilo opcionalmente con alquilo o halógeno.

5. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en el catalizador para la realización del proceso, los organopolisiloxanos con preferentemente polisiloxanos alifáticos orgánicos de la fórmula
- 25.



5. en donde cada Q es un miembro del grupo constituido por hidrógeno, -OH, alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₃-C₈, arilo de C₆-C₈, alcoxilo de C₁-C₁₂ y fenoxilo, n es un número entero comprendido entre 1 y 1000, y todos los grupos Q no son átomos de hidrógeno al mismo tiempo, o ciclopolisiloxanos orgánicos de la fórmula



en donde Q y n tienen el significado antes indicado.

10. 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el catalizador para realizar el proceso, el éster de ácido orgánico (ii) es un miembro elegido del grupo constituido por

15. (a) ésteres formados entre ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados opcionalmente sustituidos por halógeno y alcoholes elegidos entre alcoholes alifáticos primarios saturados o insaturados de C₁-C₁₈, alcoholes alicíclicos saturados o insaturados de C₃-C₈, fenoles de C₆-C₁₀ y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados enlazados a un anillo alifático o aromático de C₃-C₁₀;

(b) lactonas alifáticas de C₃-C₁₀;

(c) ésteres de ácido carbónico;

20. (d) ésteres formados entre ácidos carboxílicos alicíclicos de C₆-C₁₂ y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C₁-C₈;

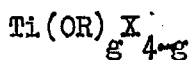
25. (e) ésteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos de C₇-C₁₈ y alcoholes elegidos entre alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C₁-C₁₈,



alcoholes alicíclicos saturados o insaturados de C₃-C₈, fenoles de C₆-C₁₀ y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados de C₁-C₄ enlazados a un anillo alifático o aromático de C₃-C₁₀;

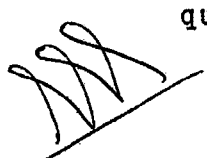
5. (f) lactonas aromáticas de C₈-C₁₂; y
(g) mezclas de estos ésteres en cualquier combinación deseada.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el catalizador para realizar el proceso, el compuesto de titanio (iii) es un compuesto de titanio tetravalente de la fórmula
- 10.



15. en donde R representa un grupo alquílico de C₁-C₆ o un grupo arílico de C₆-C₁₂, X representa un átomo de halógeno y $0 \leq g \leq 4$.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el catalizador para realizar el proceso, el compuesto organometálico (B) es un compuesto organoaluminico.

20. 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la cantidad del catalizador que participa en el proceso es tal que la proporción del componente catalítico de titanio (A) es de 0,0001 a 0,5 milimol/litro, calculado como átomo de titanio, basado en el volumen de la fase líquida del sistema de polimerización y la proporción del compuesto organometálico (B) es de 0,1 a 50 milimoles/litro, calculada como átomo de metal, basado en el volumen de la fase líquida del sistema de polimerización.
- 25.
- 

10. Un procedimiento para producir un polímero o copolímero de una olefina conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono.


5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Septiembre de 1.977

p. a.

p. p. DAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

A handwritten signature, possibly reading 'JFN', is written over a horizontal line in the bottom left corner of the page.