

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

5 DIC. 1978

(10) ES

(11)

(21)

(22)

NUMERO	4 6 7 5 3 9
FECHA DE PRESENTACION	3 MAR, 1978

(12) A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(Case F6015-K129 (Sanseki) / MS)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 22754/77	(32) FECHA 4 Marzo 1.977	(33) PAIS Japón
--	-----------------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA POLIMERIZAR O COPOLIMERIZAR ALFA OLEFINAS CON 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 (Japon)
--

(72) INVENTOR (ES) Akinori Toyota - Ken Yoshitugu - Norio Kashiwa
--

(73) TITULAR (ES) MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
--

(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros o copolímeros olefínicos altamente estereorregulares con una distribución superior del tamaño de partícula y una elevada densidad de masa polimerizando o copolimerizando olefinas que contienen, por lo menos 3 átomos de carbono y que pueden contener, a lo sumo, 10% en moles de etileno y/o un dieno. El invento se refiere además a un catalizador para utilizarse en este procedimiento.

Se han efectuado numerosas sugerencias con respecto a la producción de polímeros o copolímeros olefínicos con la ayuda de un catalizador constituido por (A) un componente catalítico de titanio sólido obtenido haciendo reaccionar un componente sólido de magnesio con un compuesto de titanio y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. Estas sugerencias indican que se producirán cambios impredecibles en el comportamiento de un catalizador particular dependiendo de la combinación de compuestos para formar el componente sólido de magnesio, las condiciones para formar el componente sólido de magnesio y la combinación de estas condiciones, y concretamente el uso de catalizadores preparados bajo distintas condiciones para formar el componente de magnesio sólido utilizando diferentes combinaciones de compuestos para formar el componente sólido de magnesio.

La peticionaria ha llevado a cabo un extenso trabajo sobre la producción de polímeros o copolímeros olefínicos con un catalizador que contenga en calidad de componente catalítico de titanio sólido un pro

ducto obtenido haciendo reaccionar un componente de magnesio sólido derivado de (i) un compuesto de magnesio conteniendo halógeno, (ii) un compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo, (iii) un éster de ácido orgánico y (iv) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, con un compuesto de titanio.

En calidad de técnica anterior que utiliza un componente catalítico de titanio sólido de este tipo o similar, la publicación de patente alemana nº 7510394 (publicada el 5 de marzo de 1976) revela la utilización de un componente de titanio sólido obtenido haciendo reaccionar un componente de magnesio sólido con un compuesto de titanio en ausencia de un compuesto organometálico libre de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica y separando el componente sólido del producto reaccional, obteniéndose el componente de magnesio sólido separando un sólido de una suspensión de un producto reaccional derivado de (i) un haluro de magnesio, (ii) un compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo, (iii) un éster de ácido orgánico y (iv) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.

Esta publicación no describe en modo alguno que el éster de ácido orgánico y el haluro de magnesio reaccionen bajo pulverización mecánica en la formación del componente de titanio sólido y ningún ejemplo de esta publicación muestra pulverización mecánica. Se obtienen buenos resultados en la formación de polímeros olefinicos con una elevada densidad de masa, pero los resultados no son del todo satisfactorios en la formación de polímeros que tengan una buena distribución del tamaño de partícula con la formación inhibida de polímeros pulve-

rulentos indeseados.

Además, la publicación de patente alemana nº 2553104 (publicada el 8 de junio de 1977) revela el empleo de un componente de magnesio sólido obtenido (1) contractan
5 do un componente de magnesio elegido entre haluros de magnesio y sus aductos con ésteres de ácido monocarboxílico aromático monocíclico, con un éster de ácido monocarboxílico aromático monocíclico mediante pulverización mecánica o (2) poniendo en contacto el componente de magnesio y el
10 éster con un componente de titanio elegido de los compuestos de titanio y sus complejos con ésteres de ácido monocarboxílico aromático monocíclico mediante pulverización mecánica.

En esta publicación no se utiliza en la
15 formación de un compuesto de titanio sólido ningún compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo ni compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. De conformidad con esta sugerencia pueden obtenerse resultados favorables en la actividad del catalizador,
20 pero se experimentan dificultades en la formación de polímeros con una buena distribución del tamaño de partícula y una elevada densidad de masa.

La publicación de patente alemana nº 2656055 (publicada el 23 de junio de 1977) revela el empleo
25 de un componente catalítico de titanio sólido obtenido tratando (a) un producto mecánicamente copulverizado de un compuesto conteniendo halógeno y un éster de ácido orgánico con (b) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, y haciendo reaccionar luego el producto sólido resultante con (c) un compuesto de titanio en ausencia de pulverización mecánica.
30

En esta sugerencia no se utiliza un compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo en la formación del componente catalítico de titanio sólido.

5 Con la técnica sugerida con esta publicación resulta difícil obtener polímeros con una distribución del tamaño de partícula satisfactoria.

La peticionaria ha realizado extensivas investigaciones en un intento de proporcionar un procedimiento mejorado que produzca resultados satisfactorios en cualquiera de las distribuciones del tamaño de partícula y densidades de masa de los polímeros resultantes y la actividad del catalizador, y por consiguiente, en proporcionar un procedimiento mejorado para producir polímeros altamente estereorregulares con una buena distribución del tamaño de partícula y con una elevada densidad de masa al tiempo que se inhiba la formación de polímeros pulverulentos.

10 Las investigaciones de la peticionaria han conducido al descubrimiento de que el procedimiento mejorado antes citado puede obtenerse utilizando un catalizador específico que está constituido por (A) un componente catalítico de titanio sólido obtenido (1) haciendo reaccionar un producto mecánicamente pulverizado de un éster de ácido orgánico y un compuesto de magnesio conteniendo halógeno, con un compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo en ausencia de

15 pulverización mecánica, (2) haciendo reaccionar adicionalmente el producto de reacción con un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica en ausencia de pulverización mecánica, (3) lavando el producto reaccional sólido resultante con un disolvente orgánico inerte, haciendo reaccionar luego el producto reaccional sólido lavado con un compuesto de titanio en ausencia de

20

25

30

pulverización mecánica, y separando un sólido del sistema de reacción y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.

5 Constituye un objeto de este invento, por consiguiente, el proporcionar un procedimiento para producir polímeros o copolímeros olefínicos altamente estereorregulares de olefinas conteniendo, por lo menos, 3 átomos de carbono con o sin a lo sumo 10% en moles de etileno y/o un dieno, cuyo procedimiento resulta satisfactorio en cualquiera de las distribuciones del tamaño de partícula y densidades de masa de los polímeros o copolímeros resultantes y actividad del catalizador.

10 Otro objeto del invento consiste en proporcionar un catalizador para utilizarse en este procedimiento.

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

20 En la formación del componente catalítico de titanio sólido (A), la primera etapa (1) consiste en hacer reaccionar un producto mecánicamente pulverizado de un éster de ácido orgánico y un compuesto de magnesio conteniendo halógeno, con un compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo en ausencia de pulverización mecánica.

25 En la preparación del producto mecánicamente pulverizado de un éster de ácido orgánico y un compuesto de magnesio conteniendo halógeno, el éster de ácido y el compuesto de magnesio pueden alimentarse por separado en estado libre y pulverizarse mecánicamente. O bien pueden ponerse en contacto previamente para formar un complejo o aducto, y pulverizarse mecánicamente en este estado. Alternativamente, estos compuestos pueden alimentar-

30

se en forma de compuestos que puedan formar estos compuestos mediante reacción bajo pulverización mecánica.

Por ejemplo, un éster de ácido orgánico puede formarse in situ en el sistema de pulverización utilizando una combinación de un compuesto conteniendo alcoxilo y un haluro de ácido o una combinación de un compuesto orgánico conteniendo hidroxilo y un haluro de ácido.

La pulverización mecánica se lleva a cabo, de preferencia, en ausencia sustancial de oxígeno y agua, utilizando, por ejemplo, un molino de bolas, molino vibratorio, o molino de impacto.

El tipo de pulverización, si bien difiere de aparato a aparato, es de alrededor de 1 hora a alrededor de 10 días, por ejemplo. La pulverización puede llevarse a cabo a la temperatura del ambiente, y no es particularmente necesario calentar o enfriar el sistema de pulverización. Cuando existe una vigorosa exotermia el sistema de pulverización se enfría, de preferencia, con medios apropiados. La temperatura está comprendida, por ejemplo entre alrededor de 0 y alrededor de 100°C.

La pulverización se lleva a cabo, de preferencia, hasta que el compuesto de magnesio conteniendo halógeno obtiene un área superficial de por lo menos $3 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente de por lo menos $30 \text{ m}^2/\text{g}$. La pulverización se lleva a cabo, normalmente, en una sola etapa, pero si se desea, puede llevarse a cabo en una serie de etapas. Por ejemplo, es posible pulverizar primero el compuesto de magnesio conteniendo halógeno y los coadyuvantes de pulverización que se describirán mas adelante, adicionar luego el éster de ácido orgánico, y proseguir la pulverización.

La pulverización mecánica puede llevarse a ca-

bo en presencia de coadyuvantes de pulverización orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de coadyuvantes de pulverización incluyen disolventes líquidos orgánicos inertes tal como hexano, heptano, y keroseno; disolventes sólidos orgánicos tal como poliestireno y polipropileno; y sólidos inorgánicos inertes tal como óxido de boro y óxido de silicio.

Los coadyuvantes de pulverización pueden utilizarse en una cantidad de alrededor de 1/100 a alrededor de 1 vez el peso del compuesto de magnesio conteniendo halógeno.

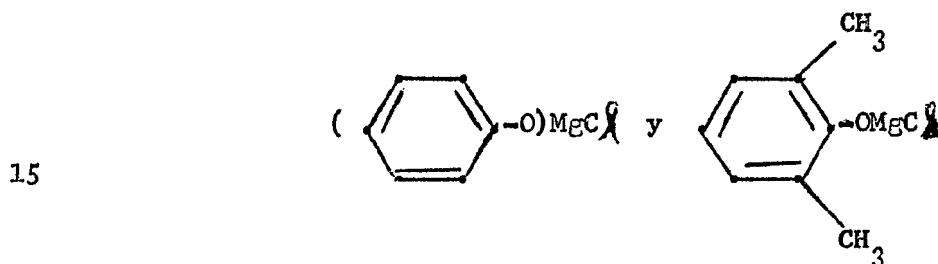
En la presente solicitud el término "pulverización mecánica" denota pulverización con un medio apropiado para llevar los componentes de reacción en contacto mutuo, por ejemplo mediante molturación en un molino de bolas, molino vibratorio o molino de impacto, y en su definición no se incluye la simple agitación mecánica.

Por consiguiente, el término "ausencia de pulverización mecánica" significa la ausencia de estos medios de pulverización, y no excluye la presencia de simple agitación mecánica que se utiliza normalmente en las reacciones químicas.

El compuesto de magnesio conteniendo halógeno es deseablemente un sólido que es de preferencia tan anhidro como resulta posible, pero es permisible la inclusión de humedad en una cantidad que no afecte, sustancialmente, el rendimiento del catalizador. Por conveniencia de manipulación es ventajoso utilizar el compuesto de magnesio como un polvo con un diámetro medio de partícula de alrededor de 1 a alrededor de 50 micras. Pueden utilizarse partículas mayores debido a que pueden pulverizarse con el tratamiento de pulverización mecánica durante la preparación del componente catalítico (A). El compuesto de meg-

nesio conteniendo halógeno puede ser aquél que contenga otros grupos tales como un grupo alcofilico o fenoxilico, pero los dihaluros de magnesio son los que ofrecen mejores resultados.

5 Ejemplos de compuestos de magnesio conteniendo halógenos preferidos son los dihaluros de magnesio tal como el cloruro de magnesio, bromuro de magnesio y yoduro de magnesio, siendo mas preferido el cloruro de magnesio, los haluros de alquil-magnesio con alquilo de C_1-C_4 tal como cloruro de etil-magnesio y cloruro de butil-magnesio y haluros de fenoxi-magnesio tal como



20 La cantidad del éster de ácido orgánico utilizada en la reacción de formación del producto mecánicamente pulverizado del compuesto de magnesio conteniendo halógeno y el éster de ácido orgánico está comprendida entre alrededor de 0,01 y menos de 1 mol, de preferencia entre alrededor de 0,1 y alrededor de 0,5 mol, por mol del compuesto de magnesio conteniendo halógeno.

25 El éster orgánico utilizado en la formación del producto mecánicamente pulverizado se elige, de preferencia, del grupo constituido por ésteres de ácido carboxílico alifático, ésteres de ácido carboxílico alifático halogenado, ésteres de ácido carboxílico alicíclico, y ésteres de ácido carboxílico aromático. Los preferidos son

30 los ésteres de ácido carboxílico alifáticos conteniendo

hasta 18 átomos de carbono, los ésteres de ácido carboxílico alifáticos halogenados conteniendo hasta 18 átomos de carbono, los ésteres de ácido carboxílico alicíclicos conteniendo hasta 12 átomos de carbono y los ésteres de ácido carboxílico aromáticos conteniendo hasta 20 átomos de carbono.

Ejemplos de estos ésteres de ácido orgánico son los ésteres formados entre ácidos carboxílicos o ácidos halocarboxílicos elegidos del grupo constituido por ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 4 átomos de carbono y sus productos de sustitución de halógeno, y alcoholes o fenoles elegidos del grupo constituido por alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 4 átomos de carbono, alcoholes alicíclicos saturados o insaturados conteniendo 3 a 8 átomos de carbono, especialmente 5 a 6 átomos de carbono, fenoles conteniendo 6 a 10 átomos de carbono, especialmente 6 a 8 átomos de carbono y alcoholes primarios alicíclicos o aromáticos con una fracción alcohólica primaria saturada o insaturada alifática con 1 a 4 átomos de carbono enlazada a un anillo alicíclico o aromático con 3 a 10 átomos de carbono.

Otros ejemplos incluyen ésteres formados entre ácidos carboxílicos alicíclicos conteniendo 6 a 12 átomos de carbono, especialmente 6 a 8 átomos de carbono y alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados conteniendo 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 4. Pueden citarse también los ésteres formados entre ácidos carboxílicos aromáticos conteniendo 7 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 10 átomos de carbono, y alcoholes o fenoles elegidos del grupo constituido por alcoholes primarios alifáticos saturados o insatu-

rados conteniendo 1 a 8 átomos de carbono, especialmente, 1 a 4 átomos de carbono, fenoles conteniendo 6 a 10 átomos de carbono, especialmente 6 a 8 átomos de carbono, y alcoholes primarios alicíclicos o aromáticos con una fracción
5 alcohólica primaria saturada o insaturada de C_1-C_4 enlazada a un anillo alicíclico o aromático con 3 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de los ésteres carboxílicos alifáticos son ésteres alquílicos primarios de
10 ácidos grasos saturados tal como metil-formato, etil-acetato n-amil-acetato, 2-etilhexil-acetato, n-butyl-formato, etil-butirato y etil-valerato; ésteres alquénílicos de ácidos grasos saturados tal como vinil-acetato y alil-acetato; ésteres alquílicos primarios de ácidos grasos insaturados
15 tal como metil-acrilato, metil-metacrilato, y n-butyl-crotonato; y los productos de sustitución de halógeno de estos ésteres.

Ejemplos específicos de los ésteres de ácido carboxílico alicíclico incluyen ciclohexancarboxilato metílico, ciclohexancarboxilato etílico, metilciclohexancarboxilato metílico y metilciclohexancarboxilato etílico.

Ejemplos específicos de los ésteres de ácido carboxílico aromáticos son los ésteres alquílicos primarios de ácido benzoico tal como metil-benzoato, etil-benzoato, n-propil-benzoato, n- o i-butyl-benzoato, n- e i-amil-benzoato, n-hexil-benzoato, n-octil-benzoato, y 2-etilhexil-benzoato; ésteres alquílicos primarios de ácido toluico tal como metil-toluato, etil-toluato, n- o i-butyl-toluato, y 2-etilhexil-toluato; ésteres alquílicos primarios de ácido anísico tal como metil-anisato, etil-anisato, o n-propil-anisato; y ésteres alquílicos primarios de ácido naftoico tal como metil-naftoato, n-propil-naftoato, n-butyl-naftoato y 2-etilhexil-naftoato.

Entre estos compuestos se prefieren los ésteres de ácido carboxílico aromáticos. Se prefieren especialmente los ésteres alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente los ésteres metílico o etílico de ácido benzoico, ácido p-toluico o ácido p-anísico.

El producto mecánicamente pulverizado de un éster de ácido orgánico y un compuesto de magnesio conteniendo halógeno preparado en la forma antes expuesta se hace reaccionar luego con un compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo en ausencia de pulverización mecánica.

Esta reacción se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de un diluyente líquido orgánico - inerte tal como hexano, heptano, keroseno o tolueno. La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, adicionando el compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo a una suspensión del producto mecánicamente pulverizado en un diluyente líquido orgánico e inerte del tipo antes ejemplificado. La cantidad del producto mecánicamente pulverizado esta comprendida, de preferencia, entre alrededor de 10 y alrededor de 500 g por litro de diluyente. Debido a que la reacción se produce a la temperatura del ambiente, no se requiere particularmente calentamiento o enfriamiento. La temperatura de reacción se elige, apropiadamente, por ejemplo, entre alrededor de 0° y alrededor de 100°C. El tiempo de reacción puede variarse también según se desee y, por ejemplo, está comprendido entre alrededor de 10 minutos y alrededor de 5 horas. La cantidad del compuesto orgánico conteniendo hidrógeno puede elegirse apropiadamente. La cantidad del compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo puede elegirse, apropiadamente, y por ejemplo, se encuentra, de preferencia, entre alrededor de 0,01 y alrededor de 10 moles, mas preferentemente entre

alrededor de 0,05 y alrededor de 3 moles, especialmente entre alrededor de 0,1 y alrededor de 1 mol, por átomo de magnesio en el producto mecánicamente pulverizado.

5 Ejemplos del compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo son los alcoholes, fenoles, tioles, aminas primarias y secundarias, aldehidos, ácidos orgánicos, y amidas e imidas de ácidos orgánicos. Los alcoholes y fenoles son los especialmente preferidos. Ejemplos de estos
10 compuestos orgánicos conteniendo hidrógeno activo, especialmente preferidos, incluyen alcoholes alifáticos conteniendo 1 a 8 átomos de carbono tal como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, i-pentanol, hexanol, 2-etilhexanol y eter monome-
15 tílico de etilenglicol; alcoholes alicíclicos conteniendo 5 a 12 átomos de carbono tal como ciclohexanol o metilciclohexanol; alcoholes con 7 a 18 átomos de carbono conteniendo un
20 anillo aromático tal como alcohol bencílico, alcohol fenético o alcohol cumílico; y fenoles conteniendo 6 a 18 átomos de carbono tal como fenol, cresol, 2,6-dimetilfenol, butil-fenil, octil-fenol, nonil-fenol, dibutil-fenol, cumil-fenol y naftol.

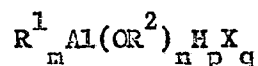
El producto de reacción resultante se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica en ausencia de pulverización mecánica.

25 Esta reacción se lleva a cabo también, de preferencia, en presencia de un diluyente líquido orgánico e inerte, ejemplificado anteriormente con respecto a la reacción del producto mecánicamente pulverizado con el compuesto orgánico conteniendo hidrógeno activo. La reacción
30 se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre alrededor de 0°C y alrededor de 100°C., y el tiempo

de reacción está comprendido, por ejemplo, entre alrededor de 10 minutos y alrededor de 10 horas. La cantidad del compuesto organometálico de un metal de los grupos I, a III de la tabla periódica puede elegirse apropiadamente y, de preferencia, está comprendida entre alrededor de 0,01 y alrededor de 10 moles, mas preferentemente alrededor de 0,1 y alrededor de 10 moles, por mol del compuesto conteniendo hidrógeno activo.

De preferencia el compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica se elige del grupo constituido por

(1) compuestos organoaluminicos de la fórmula



en donde

R^1 y R^2 iguales o diferentes entre sí, representan un radical hidrocarbúrico conteniendo de 1 a 15 átomos de carbono, de preferencia un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono,

X representa un átomo de halógeno,

m es superior a 0 pero no excede de 3 ($0 < m \leq 3$),

n es por lo menos 0 pero inferior a 3 ($0 \leq n < 3$),

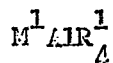
p es por lo menos 0 pero inferior a 3 ($0 \leq p < 3$), y

q es por lo menos 0 pero inferior a 3 ($0 \leq q < 3$),

con la condición de que $m+n+p+q = 3$.

(2) compuestos alquílicos complejos de aluminio

de la fórmula



5 en donde

R^1 tiene el mismo significado que el antes indicado,
 M^1 representa litio, sodio o potasio,
(3) compuestos de la fórmula



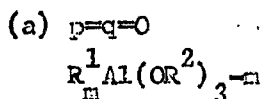
en donde

R^1 tiene el significado antes indicado,
 R^3 es igual a R^1 , o representa un átomo de halógeno y
 M^2 representa magnesio, zinc o cadmio.

15

Ejemplos de los compuestos organoaluminicos

(1) anteriores son los siguientes:



en donde

20 R^1 y R^2 tienen el significado antes indicado, y
 m tiene un valor comprendido, de preferencia, entre
1,5 a 3 ($1,5 = m = 3$).

(b) $n=p=0$

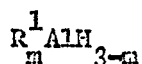


en donde

R^1 tiene el significado antes indicado,
 X es un átomo de halógeno y
 m es $0 < m < 3$.

30

(c) $n=q=0$

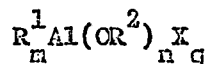


en donde

R^1 tiene el significado antes indicado y
 m es de preferencia $2 \leq m < 3$.

(d) $p=0$

5



en donde

R^1 y R^2 tienen el significado antes indicado,

X es un halógeno, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq q < 3$,
y $m+n+q = 3$.

10

Ejemplos específicos del compuesto de aluminio (1) incluyen trialquil-aluminios tal como

trietyl-aluminio o tributyl-aluminio y sus combinaciones, de preferencia trietyl-aluminio y tributyl-aluminio

($p=q=0$, y $m=3$); alcóxidos de dialquil-aluminio tal como

15

etóxidos de dietyl-aluminio y butóxido de dibutyl-aluminio; sesquialcóxidos de alquil-aluminio tal como sesquie-

toxido de etyl-aluminio y sesquibutóxido de butyl-aluminio;

y alquil-aluminios alcóxilados con una composición media expresada, por ejemplo, por $R^1_{2,5} Al(OR^2)_{0,5}$ ($p=q=0$, $1,5 \leq$

20

$m < 3$); alquil-aluminios parcialmente halogenados ($n=p=0$)

tal como halogenuros de dialquil-aluminio ($m=2$) tal como cloruro de dietyl-aluminio, cloruro de dibutyl-aluminio

y bromuro de dietyl-aluminio; sesquihalogenuros de alquil-

25

-aluminio ($m=1,5$) tal como sesquicloruro de etyl-aluminio, sesquicloruro de butyl-aluminio y sesquibromuro de etyl-

-aluminio; y dihalogenuros de alquil aluminio ($m=1$) tal

como dicloruro de etyl-aluminio, dicloruro de propyl-aluminio y dibromuro de butyl-aluminio, alquil-aluminios par-

30

cialmente hidrogenados ($n=p=0$) tal como hidruros de dialquil-aluminio ($m=2$) tal como hidruro de dietyl-aluminio e hidruro de dibutyl-aluminio; y dihidruros de alquil-alumi-

5 nio ($m=1$) tal como dihidruro de etil-aluminio y dihidruro
de propil-aluminio; y alquil-aluminios parcialmente alcoxi-
lados y halogenados ($p=0$) tal como etoxicloruro de etil-alu
minio, butoxicloruro de butil-aluminio y etoxibromuro de
etil-aluminio ($m=n=q=1$).

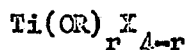
10 Ejemplos de los compuestos organometá-
licos (2) a (4) anteriores incluyen tetraetilo de litio-alu
minio $[(LiAl(C_2H_5)_4)]$, tetrabutilo de sodio-aluminio, tetrae-
tilo de potasio-aluminio, dietil-magnesio, dietil-zinc, die-
til-cadmio y cloruro de etil-magnesio.

15 En la etapa final [etapa (3)] de forma-
ción del componente catalítico de titanio sólido (A) de
conformidad con este invento, el producto reaccional sólido
resultante obtenido por reacción con el compuesto organome-
tálico se lava con un disolvente orgánico inerte, y el pro-
20 ducto lavado se hace reaccionar con un compuesto de titanio.
Esta reacción se lleva a cabo en ausencia de pulverización
mecánica. El disolvente orgánico inerte que se utiliza en
el tratamiento de lavado puede ser, por ejemplo, hexano, hep-
tano y keroseno. Cuando se omite el tratamiento de lavado
surgen inconvenientes tales como un deterioro del comporta-
miento del catalizador por la inclusión del componente de ti-
tanio inerte en el catalizador. Por consiguiente es neces-
ario utilizar el producto de reacción sólido que se ha lavado
25 en la forma anteriormente descrita.

30 La reacción del producto reaccional só-
lido lavado con el compuesto de titanio en ausencia de pul-
verización mecánica puede llevarse a cabo suspendiendo el
producto reaccional sólido lavado en un compuesto de tita-
nio líquido o una solución de un compuesto de titanio en un
disolvente orgánico inerte del tipo ejemplificado anteriormen-
te bajo las condiciones de la reacción.

La cantidad del compuesto de titanio es de por lo menos de alrededor de 0,001 mol, de preferencia por lo menos de alrededor de 0,1 mol prefiriéndose especialmente de por lo menos 50 moles aproximadamente por mol de magnesio en el producto de reacción sólido lavado. La temperatura de la reacción está comprendida, usualmente, entre la temperatura del ambiente y alrededor de 200°C, y el tiempo de reacción está comprendido entre alrededor de 10 y alrededor de 5 horas. La reacción puede llevarse a cabo con periodos de tiempo mas prolongados. Después de la reacción se separa el compuesto de titanio sin reaccionar mediante filtración o decantación y se lava, de preferencia, el producto reaccional con un disolvente apropiado inerte tal como hexano, heptano o keroseno para separar el compuesto de titanio soportado tanto como sea posible.

Ejemplos del compuesto de titanio utilizado en esta reacción se expresan por la fórmula general



en donde

R representa un grupo hidrocarbónico,

X representa un átomo de halógeno y

r es 0 a 4 ($0 \leq r \leq 4$).

Ejemplos del grupo hidrocarbónico R son grupos alquílicos con 1 a 8 átomos de carbono, grupos cicloalquílicos con 5 a 12 átomos de carbono y grupos arílicos con 6 a 18 átomos de carbono. Entre estos compuestos de titanio se prefieren, especialmente, los tetrahaluros de titanio tal como el tetracloruro.

El componente catalítico de titanio sólido (A), de conformidad con este invento contiene, apropiada

damente, entre alrededor de 1 y alrededor de 5% en peso de titanio, alrededor de 15 y alrededor de 30% en peso de magnesio, alrededor de 50 y alrededor de 70% en peso de halógeno y alrededor de 2,5 y alrededor de 10% en peso del éster de ácido orgánico basado en el peso del componente catalítico y tiene un área superficial específica de, usualmente, $10 \text{ m}^2/\text{g}$, de preferencia de por lo menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$, y mas preferentemente de por lo menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

De conformidad con este invento se proporciona un catalizador constituido por (A) el componente catalítico de titanio sólido y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. Se proporciona también un procedimiento para producir polímeros o copolímeros olefínicos de olefinas conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono que pueden contener por lo menos 10% en moles de etileno y/o un dieno.

En el sistema catalítico utilizado en este invento el compuesto organometálico (B) puede ser, por ejemplo, el compuesto organoaluminico (1) ejemplificado anteriormente como los compuestos organometálicos de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.

El catalizador de este invento puede catalizar la polimerización de alfa-olefinas con por lo menos 3 átomos de carbono, de preferencia alfa-olefinas con 3 a 8 átomos de carbono, tal como propileno, 1-buteno, 1-octeno, 4-metilpenteno-1 y 3-metil-1-buteno, por ejemplo la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas con por lo menos 3 átomos de carbono, o la copolimerización de alfa-olefinas con por lo menos 3 átomos de carbono y no mas del 10% en moles de etileno y/o un dieno.

Ejemplos del dieno son butadieno, dicitlopentadieno, etili

den-norborneno y 1,5-hexadieno. La polimerización o copolimerización puede llevarse a cabo bajo condiciones convencionales conocidas. Por ejemplo, la polimerización o copolimerización puede llevarse a cabo en presencia o ausencia
5 de un disolvente inerte tal como hexano, heptano o keroseno a una temperatura comprendida entre alrededor de 0° y alrededor de 300°C, de preferencia entre alrededor de 20° y alrededor de 200°C, mas preferentemente entre alrededor de 50 y alrededor de 180°C y una presión comprendida entre 1 y alrededor de 70 kg/cm², de preferencia entre 1 y alrededor de 50 kg/cm², mas preferentemente entre alrededor de 2 y alrededor de 20 kg/cm². En calidad de disolvente pueden utilizarse también monómeros licuados. La polimerización o copolimerización puede llevarse a cabo utilizando de 0,0001 a
15 1 milimol, calculado como átomo de titanio, del componente catalítico de titanio sólido (A) por litro del disolvente inerte (o por litro del espacio en la zona de polimerización en ausencia del disolvente), y el compuesto organometálico (B) en una cantidad tal que la relación molar del
20 átomo metálico en el compuesto organometálico frente al átomo de titanio esté comprendida entre alrededor de 1:1 y alrededor de 1000:1, de preferencia entre alrededor de 1:1 y alrededor de 100:1. Durante la polimerización puede utilizarse conjuntamente un agente controlador del peso molecular tal como hidrógeno y un agente controlador de la este
25 reorregularidad, por ejemplo un éster de ácido carboxílico aromático, tal como ácido benzoico, ácido p-toluico o ésteres de ácido anísico, por ejemplo ésteres alquílicos de -
C₁-C₄, especialmente ésteres metílicos o etílicos. Estos
30 agentes controladores de la estereorregularidad pueden utilizarse en una cantidad comprendida, de preferencia, entre

alrededor de 0,01 y alrededor de 2 moles, mas preferentemen-
te entre alrededor de 0,1 y alrededor de 1 mol, por mol del
compuesto organometálico (B).

5 Los ejemplos que siguen ilustran el presen-
te invento con mayor detalle.

EJEMPLO 1

(preparación del componente catalítico de titanio)

10 En un molino de bolas cilíndrico de acero
inoxidable (SUS 32) y con un diámetro interno de 100 mm, una
capacidad interna de 0,8 litro y acomodando 2,8 kg de bolas
de acero inoxidable (SUS 32) con un diámetro de 15 mm, se
cargó cloruro de magnesio anhidro (20 g), 4,85 g de benzoa-
to etílico y Si-Oil (viscosidad 100 C.S. a 25°C)
15 Luego se pusieron en contacto estos compuestos y se pulveri-
zaron durante 24 horas a una aceleración de impacto de 7G.
Se suspendieron 10 gramos del producto pulverizado resultan-
te en 50 cc de keroseno y se instiló 5,67 g de p-cresol a
la temperatura del ambiente. Después de la adición se ca-
lentó la mezcla a 50°C y se agitó durante 1 hora. Luego
20 se instilaron 3,00 g de trietil-aluminio a la temperatura
del ambiente, se agitó la mezcla a la temperatura del ambien-
te durante 1 hora para efectuar el contacto. Se recogió la
porción sólida por filtración y se lavó con 1 litro de hexa-
no.

25 El producto sólido tratado resultante se
suspendió en una solución conteniendo 150 cc de tetracloru-
ro de titanio y 30 cc de keroseno. Se calentó la suspensión
a 100°C y el contacto se efectuó durante 1 hora. La porción
sólida se recogió por filtración y se lavó con 1 litro de
30 hexano, lo que dió un componente catalítico de titanio.

El componente catalítico resultante contu-

vo 2,6% en peso de titanio, 65,0% en peso de cloro, 22,0% en peso de magnesio y 7,3% en peso de benzoato de etilo y mostró un área superficial específica de $192 \text{ m}^2/\text{g}$.

(Polimerización)

Se cargó una autoclave con una capacidad interna de 2 litros con 0,75 litro de hexano, y se purgó con propileno y luego se alimentaron en el sistema, siguiendo el orden expuesto, 3,75 milimoles de trietil-aluminio, 1,25 milimoles de p-toluenato de metilo, 0,0225 milimol calculado como titanio del componente catalítico de titanio antes citado y 400 ml de hidrógeno. El contenido se calentó a 60°C y se introdujo propileno y polimerizó durante 4 horas a 7 kg/cm^2 . Después de la polimerización se filtró el componente sólido, lo que dió 435,3 g de polipropileno en forma de un polvo blanco. El polímero mostró un residuo de extracción en n-heptano hirviente del 95,7%, una densidad aparente de $0,38 \text{ g/cc}$, y un índice de fusión (IF) de 5,1. El tamizado del producto mostró que contenía el 95% de partículas con un tamaño de por lo menos 105 micras.

La concentración de la fase líquida dió 11,4 g de un polímero soluble en disolvente.

EJEMPLOS 2 a 7

Se repitió el ejemplo 1 a excepción de que se varió el tipo y la cantidad del compuesto conteniendo hidrógeno activo y la cantidad de trietil-aluminio. Los resultados se exponen en la Tabla 1.




TABLA 1

Condiciones para la preparación del catalizador			Composición		Polimerización							
Ejemplo	Compuesto conteniendo hidrógeno activo		Cantidad de trietanol-aluminio	Ti (mg/g)	Cl (mg/g)	Cantidad de polímero blanco en polvo (g)	Cantidad de lubricante disolvente (g)	Residuo de extracción en n-heptano hirviendo del polímero en polvo blanco (%)	t-II (%)	Densidad aparente (g/cc)	IF (g/10 min.)	DTP ⁺ (% en peso de partículas con un tamaño de por lo menos 105 micras)
	Tipo	Cantidad (g)										
2	Fenol	7,40	3,00	38	650	319,4	11,3	96,2	92,9	0,35	8,1	93,8
3	Etanol	0,97	4,79	22	660	297,0	8,9	95,8	93,0	0,35	8,0	96,0
4	Cumil-alcohol	7,14	3,00	24	630	291,3	10,0	94,6	91,5	0,34	9,5	91,4
5	Metanol	1,01	7,19	23	670	240,7	66,8	95,2	92,6	0,38	10,5	94,2
6	Ciclohexanol	5,25	3,00	29	650	227,0	6,3	94,6	92,0	0,36	6,2	91,2
7	Isopropanol	1,89	10,78	26	660	251,0	8,1	94,7	91,8	0,37	9,3	93,2

* DTP = distribución del tamaño de partícula

EJEMPLO 8

(Preparación de un componente catalítico de titanio)

Se suspendieron 10 gramos del producto pulverizado obtenido en el ejemplo 1 en 50 cc de keroseno y se instiló 1,45 g de etanol a la temperatura del ambiente.

Se agitó la mezcla durante 1 hora a la temperatura del ambiente. Además se instiló a la temperatura del ambiente 7,59 g de cloruro de dietil-aluminio. Se agitó la mezcla durante 1 hora a la temperatura del ambiente. Se recogió la porción sólida por filtración, se lavó con 1 litro de hexano y se secó. Se suspendió el sólido en 200 cc de $Ti(OC_2H_5)_2O_{1,3}Cl_{3,9}$, y se puso en contacto con agitación durante 2 horas a 110°C. La porción sólida se recogió por filtración y se lavó con 1 litro de hexano, lo que dió un componente catalítico de titanio. El componente catalítico de titanio contuvo 2,0% en peso de titanio y 66,0% en peso de cloro y mostró un área superficial específica de $213 \text{ m}^2/\text{g}$.

(Polimerización)

Se polimerizó propileno bajo las mismas condiciones del ejemplo 1 a excepción de que se substituyó 3,75 milimoles de trietil-aluminio por 3,75 milimoles de triisobutil-aluminio, y 1,25 milimoles de p-tolueno de metilo por 1,25 milimoles de p-tolueno etílico.

Los resultados se exponen en la tabla 2.

EJEMPLO 9

(preparación de un componente catalítico de titanio)

Se pulverizó cloruro de magnesio anhidro (20 g), 5,74 g de o-tolueno de etilo y 3 cc de keroseno y se pusieron en contacto bajo las condiciones del ejemplo

plo 1.

Se suspendieron 10 gramos del producto pulverizado resultante en 100 cc de keroseno y se instiló 1,45 g de etanol a la temperatura del ambiente. Después de la adición se agitó la mezcla durante 1 hora a 50°C; Además se instilaron a la temperatura del ambiente 12,49 g de triisobutil-aluminio y se agitó la mezcla durante 5 horas a la temperatura del ambiente. El líquido sobrenadante obtenido por decantación se lavó a fondo con keroseno. A 40 cc de la suspensión se adicionaron 150 cc de $TiCl_4$. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 110°C y se recogió la porción sólida por filtración y se lavó a fondo con hexano.

El componente catalítico de titanio resultante contuvo 2,1% en peso de titanio y 64,0% en peso de cloro.

(Polimerización)

La polimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 8, a excepción de que se substituyó el p-toluoato de etilo por anisato de etilo.

Los resultados se exponen en la tabla 2.

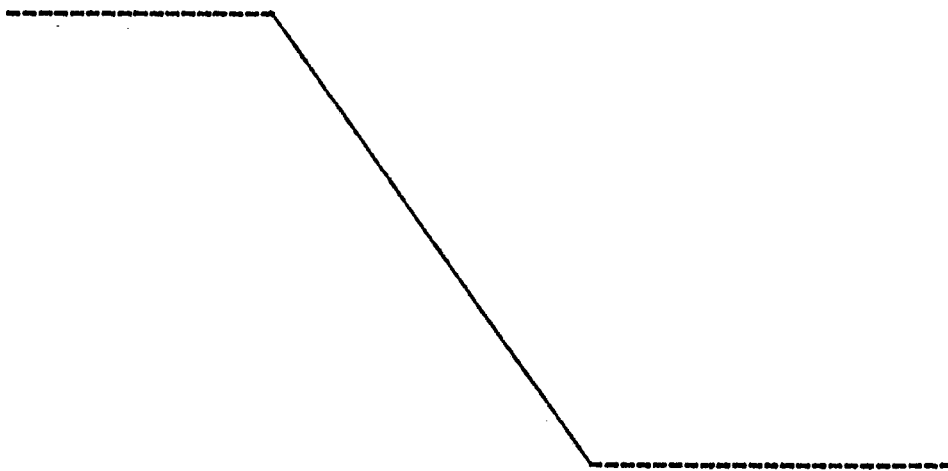


TABLA 2

Ejemplo	Cantidad de polímero en polvo blanco (g)	Cantidad de polímero soluble en disolvente (g)	Residuo de extracción de n-heptano hirviendo (%)	t-II (%)	Densidad aparente (g/cc)	IF (g/10 min.)	DTP (% en peso de partículas con un tamaño de por lo menos 105 micras)
8	275,1	7,9	95,0	92,3	0,32	10,9	98,0
9	230,7	6,9	95,6	92,8	0,34	11,4	96,0

EJEMPLO 10

Se purgó una autoclave de 24 litros con propileno y se cargaron 15 litros de hexano. Luego se alimentaron 75 milimoles de trietil-aluminio, 25 milimoles de p-tolueno de metilo, 0,3 milimol calculado como átomo, del componente catalítico de titanio. Mientras se alimentaba 900 N /h de propileno, 45 N /h de etileno y 7 N /h de H₂, se elevó la temperatura del interior de la autoclave a 50°C. De este modo se polimerizó etileno y propileno durante 5 horas a caudal de flujo constante.

La separación centrífuga dió un polímero en polvo blanco. El polímero contuvo 3,0 ppm de Ti y, mediante espectroscopia de absorción de infrarrojos, se apreció que contenía 7,8% en moles de etileno. El polímero mostró una densidad aparente de 0,37 g/ y un índice de fusión de 6,2.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 3

Se preparó un catalizador de igual modo que en el ejemplo 3 a excepción de que la pulverización se omitió (ejemplo comparativo 1), se omitió el tratamiento con etanol (ejemplo comparativo 2), o se omitió el tratamiento con etanol y el tratamiento con trietil-aluminio (ejemplo comparativo 3). Las condiciones de polimerización fueron las mismas que las utilizadas en el ejemplo 3.

Los resultados se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo comparativo	Condiciones de preparación del catalizador		Composición		Resultados de la polimerización						
	Compuesto de Mg	Compuesto contenido H activo	Ti (mg/g)	Cl (mg/g)	Polímero soluble en disolvente	Residuo de extracción en n-heptano hirviendo del polímero en polvo (%)	t-II (%)	Densidad aparente (g/cc)	IF (g/10 min.)	DTP (% en peso de partículas con un tamaño de por lo menos 105 micras)	
1	7,2 g de $MgCl_2$	0,97 g de etanol	10	685	194,4	12,6	92,1	86,5	0,25	3,1	80,5
2	10 g del producto pulverizado	-	27	620	205,0	14,5	93,6	87,0	0,33	4,8	82,3
3	10 g del producto pulverizado	-	24	630	272,8	8,5	96,3	93,4	0,32	5,9	80,6

EJEMPLOS 11 a 14

Se repitió el ejemplo 1 bajo las condiciones de preparación de catalizador y condiciones de polimerización expuestas en las tablas 4 y 5. Los resultados se exponen en la Tabla 5.

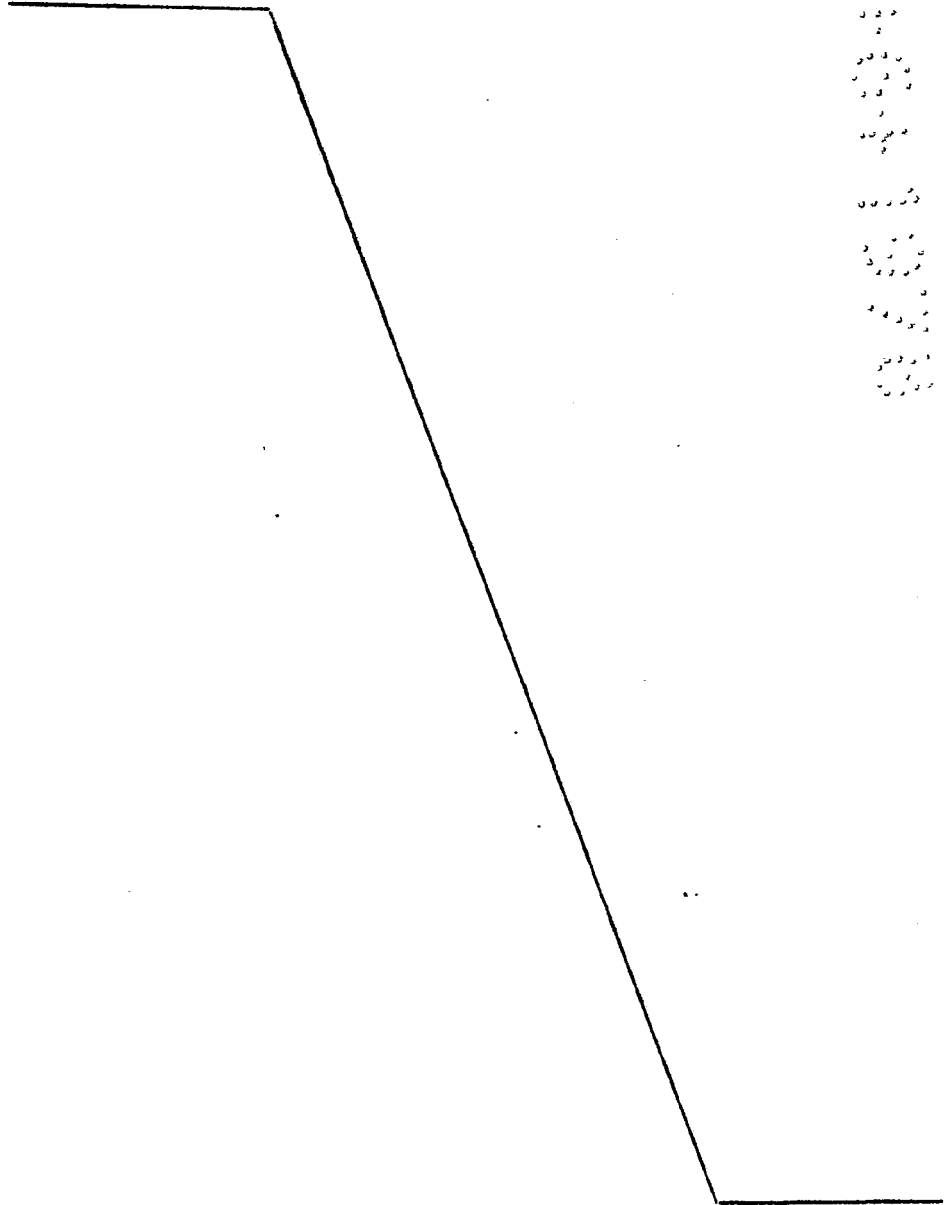


TABLA 4

Ejemplo	Condiciones de pulverización										Tratamiento con un compuesto conteniendo hidrógeno activo		
	Compuesto de Mg		Ester de ácido orgánico		Tercer componente		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Compuesto	Cantidad (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	
	Tipo	Cantidad (g)	Tipo	Cantidad (g)	Tipo	Cantidad (g)							
11	MgCl ₂	40	benzoato n-butílico	18,7	Keroseno	6	80	144	2-etil-hexanol	0,8	80	2	
12	MgCl ₂	10	acetato butílico	3,7	-	-	70	6	2,6-dimetil-fenól.	10,1	50	4	
13	Mg(OC ₂ H ₅) ₂	20	Etil-anisato	1,9	Si-oil (TSF-451-20CS)	5	70	48	Butanol	1,2	50	2	
14	Mg(C ₄ H ₉ O) ₂	20	H-COOC ₂ H ₅	0,8	Si-oil (TSF-451-20CS)	1	70	48	Butanol	0,8	0	6	

TABLA 4 Continuación

Ejemplo	Tratamiento con un compuesto organo-alumínico				Tratamiento con un compuesto de Ti					Composición	
	Compuesto	Cantidad (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Compuesto	Cantidad (g)	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Ti (mg/g)	Cl (mg/g)
11	$Al(n-C_6H_{13})_3$	17,6	20	1	$TiCl_4$ $TiBr_4$	100 5	-	80	2	23	640
12	$Al(i-C_4H_9)_2H$	1,2	0	2	$Ti(OR)_{0,1}Cl_{3,9}$	300	-	130	2	29	620
13	$Al(C_2H_5)_2(OC_4H_9)$	5,0	100	1	$TiCl_4$	50	Keroseno (50 ml)	100 20	1 6	25	630
14	C_4H_9MgCl	2,6	80	2	$TiCl_4$	200	-	100	2	24	630

TABLA 5

Ejemplo	Condiciones de polimerización										Cantidad de Tiutilizado (milimoles)
	Compuesto organoaluminico		Ester		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	alfa-olefina		Presión (kg/cm ² .G)		
	Tipo	Cantidad (g)	Tipo	Cantidad (g)			Tipo				
11	Al(n-C ₆ H ₁₃) ₃	2,82	CH ₃ -	-COOC ₄ H ₉	0,083	75	1	500 g de propileno	35	0,001	
12	Al(C ₂ H ₅) ₂ ,9 [*] (OC ₄ H ₉) _{0,1}	0,24	CH ₃ -	-COOCH ₃	0,086	5 35	0,1 1	400 g de 1-buteno	2,5	0,002	
13	Al(C ₂ H ₅) ₃	1,71		-COOC ₄ H ₉	1,068	20 50	0,1 1	92% en moles de propileno y 8% en moles de etileno (750 cc de keroseno)	0	0,3	
14	Al(C ₂ H ₅) ₂ ,9 ^H 0,1	0,34	CH ₃ O-	-COOC ₂ H ₅	0,15	50	1	96% en moles de propileno y 4% en moles de etileno Etiliden-norborneno (2 cc) Butadieno (0,05 cc) (750 cc de keroseno)	0	0,3	

TABLA 5 continuación

Resultados de polimerización									
Ejemplo	Polímero en polvo blanco (g)	Polímero soluble en disolvente (g)	t-II (%)	IF (g/10 min.)	Densidad aparente (g/cc)	DTP (% en peso de partículas con un tamaño de por lo menos 105 micras)	Actividad específica (g-PP/mmol i. h. atm)	Observaciones	
11	11,6	-	97,3	inferior a 0,01	0,38	96,4			
12	183	-	92,1*	inferior a 0,01	0,30	98,5		*Extraído con éter etílico hirviente	
13	132,3	13,1	-	inferior a 0,01	0,33	-	485	Contenido de etileno 5,1% en moles; se hizo reaccionar una mezcla gaseosa de etileno y propileno mientras pasaba a través del reactor.	
14	70,3	5,2	-	inferior a 0,01	0,33	-	259	148°C. (punto de fusión por DSC); el componente diénico se adicionó en una etapa primera y se hizo reaccionar una mezcla gaseosa de etileno y propileno mientras que pasaba a través del reactor.	

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

- 5 1.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador para polimerizar o copolimerizar una alfa olefina con por lo menos 3 átomos de carbono, que esencialmente puede contener a lo sumo el 10% en moles de etileno y/o un dieno cuyo catalizador es del tipo constituido por (A) un componente catalítico de titanio sólido obtenido haciendo reaccionar un componente de magnesio sólido derivado de (i) un compuesto de magnesio conteniendo halógeno, (ii) un compuesto orgánico activo conteniendo hidrógeno, (iii) un éster de ácido orgánico y (iv) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica, con un compuesto de titanio y (B) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica; caracterizado porque el componente catalítico de titanio sólido (A) se forma haciendo reaccionar en una primera etapa un producto mecánicamente pulverizado de un éster de ácido orgánico y un compuesto de magnesio conteniendo halógeno, con un compuesto orgánico activo conteniendo hidrógeno en ausencia de pulverización mecánica; y el producto reaccional resultante se hace reaccionar a su vez en una segunda etapa con un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica en ausencia de pulverización mecánica y, en una tercera etapa se lava el producto reaccional sólido obtenido con un disolvente orgánico inerte, para finalmente hacer reaccionar el producto reaccional sólido lavado con un compuesto de titanio en ausencia de pulverización mecánica y separando el sólido del sistema de reacción.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa del mismo, el compuesto de magnesio que contiene hidrógeno se selecciona del grupo constituido por dihaluros de magnesio, alquil-haluros de magnesio, alcoxi-haluros de magnesio y fenoxi-haluros de magnesio.

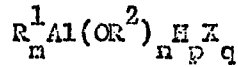
3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de ácido orgánico que constituye el componente reactivo en la primera etapa del proceso es un compuesto elegido del grupo constituido por ésteres de ácido carboxílico alifático conteniendo hasta 18 átomos de carbono, ésteres de ácido carboxílico alifático halogenados conteniendo 18 átomos de carbono a lo sumo, ésteres de ácido carboxílico alicíclico conteniendo a lo sumo 12 átomos de carbono y ésteres de ácido carboxílico aromático conteniendo 20 átomos de carbono a lo sumo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico activo conteniendo hidrógeno que participa como reactivo en la primera etapa del proceso es un compuesto elegido del grupo constituido por alcoholes alifáticos conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, alcoholes alicíclicos conteniendo de 5 a 12 átomos de carbono, alcoholes aromáticos conteniendo de 7 a 18 átomos de carbono y fenoles conteniendo de 6 a 18 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico que participa en la segunda etapa de formación del componente catalítico de titanio sólido (A) es un compuesto elegido del grupo constituido por:

compuestos organoaluminicos de la fórmula





en donde

5 R^1 y R^2 iguales o distintos entre sí representan un grupo alquílico conteniendo 1 a 8 átomos de carbono, bono,

X representa un átomo de halógeno,

m es superior a 0 pero no supera 3 ($0 < m \leq 3$),

n es por lo menos 0 pero inferior a 3 ($0 \leq n < 3$),

10 p es por lo menos 0 pero inferior a 3 ($0 \leq p < 3$),

q es por lo menos 0 pero inferior a 3 ($0 \leq q < 3$), y

$$m+n+p+q = 3,$$

o bien compuestos alquílicos complejos de aluminio de la fórmula



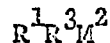
en donde

R^1 tiene el significado antes indicado,

M^1 representa litio, sodio o potasio, y

o bien, compuestos de la fórmula

20



en donde

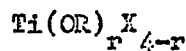
R^1 tiene el significado antes indicado,

R^3 es igual que R^1 o representa un átomo de halógeno, y

25 M^2 representa magnesio, zinc o cadmio.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de titanio que participa como reactivo en la etapa final del proceso es un compuesto de la fórmula

30



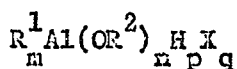
en donde

- R representa un grupo hidrocarbónico,
- X representa un átomo de halógeno y
- r representa un número de 0 a 4 (0 = r = 4).

5

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico (B) que constituye el segundo componente del catalizador, es un compuesto organometálico de la fórmula

10



en donde

R¹ y R² son iguales o distintos entre sí y representan un grupo alquílico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono,

15

X representa un átomo de halógeno,

m es superior a 0 pero no supera 3 (0 < m ≤ 3),

n es por lo menos 0 pero inferior a 3 (0 ≤ n < 3),

p es por lo menos cero pero menor que 3 (0 ≤ p < 3),

q es por lo menos 0 pero inferior a 3 (0 ≤ q < 3), y

20

m+p+q = 3.

8.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador para polimerizar o copolimerizar una alfa olefina con por lo menos 3 átomos de carbono.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara

25

Madrid, a 3 de Marzo de 1.977

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

30

mc.