

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 AI
	472.025	
	13 FECHA DE PRESENTACION	
	30 JUN. 1978	

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

PATENTE DE INVENCION

GRUPO CASADO

14 PRIORIDADES:	15 NUMERO	16 FECHA	17 PAIS
	78655/77	30 Junio 1977	Japón

18 FECHA DE PUBLICIDAD	19 CLASIFICACION INTERNACIONAL	20 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C08F	---

21 TITULO DE LA INVENCION

"Método para producir polímeros olefinicos"

22 SOLICITANTE (S)

SUNITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 15 Kitahana 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka, Japón

23 INVENTOR (ES)

Akinobu Shiga, Yoshiharu Fukui, Kazuhiro Matsumura, Toshio Sasaki y Masahisa Okawa

24 TITULAR (ES)

25 REPRESENTANTE

M. Curell Sufiol

S-1-19809C(Y-16254)  
EX-JA-III

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

- solicitada en España a favor de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, de nacionalidad japonesa, domiciliada en No. 15 Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka, Japón, por
5. "Método para producir polímeros olefinicos", con prioridad de la solicitud japonesa 78655/77 de fecha 30 Junio 1977. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10. 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a la preparación de un catalizador capaz de ser utilizado para producir polímeros olefinicos con alta cristalinidad y a un método para producir tales polímeros olefinicos con este catalizador. -

2. Descripción de la técnica anterior

5. Es bien conocido que pueden producirse polímeros olefínicos con alta cristalinidad utilizando el denominado catalizador de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de un metal de transición de los Grupos IV a VI de la Tabla Periódica y un metal de los Grupos I a III de la Tabla Periódica o un compuesto orgánico del mismo. - - - - -

10. En la producción industrial de polímeros olefínicos, tales como polímeros de propileno y polímeros de buteno-1, se utilizan particularmente como catalizadores composiciones de tricloruro de titanio. Sin embargo, en este procedimiento se producen polímeros amorfos como subproductos además de polímeros olefínicos con alta estereorregularidad, siendo los últimos polímeros muy valiosos desde el punto de vista industrial. - - - - -

15. Los polímeros amorfos tienen poco valor industrial y afectan adversamente en alto grado las propiedades mecánicas de los productos procesados de polímeros olefínicos, tales como las películas, las fibras y similares. - - - - -

20. Además, la formación de los polímeros amorfos consume inútilmente material de partida monomérico y, al mismo tiempo, se hace necesario equipo para la eliminación de los polímeros amorfos. Esta es una desventaja muy importante desde el punto de vista industrial. - - - - -

Por consiguiente, sería muy ventajoso si pudiera inhibirse total o, por lo menos, substancialmente la formación de tales polímeros amorfos. - - - - -

5. Además, en los polímeros olefínicos producidos por medio de este procedimiento de polimerización quedan residuos de catalizador que afectan adversamente la estabilidad y la procesabilidad de los polímeros producidos. Según ello, se hace necesario un equipo para la eliminación de los residuos de catalizador y para la estabilización de los polímeros. - - - - -
- 10.

- Estas desventajas del procedimiento de polimerización pueden resolverse en parte aumentando la actividad catalítica que se expresa como el rendimiento de polímero olefínico por peso unitario de catalizador. Así, resulta innecesario el equipo para la eliminación de los residuos de catalizador y por lo tanto se hace también posible una reducción del coste de fabricación del polímero olefínico. - - - - -
- 15.

- El tricloruro de titanio utilizado para este fin se obtiene por (1) reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno, a lo que sigue activación por medio de pulverización en un molino de bolas, (2) reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metálico, a lo que sigue activación por medio de pulverización en un molino de bolas y (3) reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico a de  $-30^{\circ}$  a  $30^{\circ}\text{C}$  y tratamiento térmico del tricloruro de ti-
- 20.
- 25.

tanio del tipo beta resultante a 120°-160°C para cambiar la forma cristalina del mismo. - - - - -

5. Sin embargo, ninguno de los catalizadores de tricloruro de titanio así obtenidos es satisfactorio por lo que se refiere a la actividad catalítica y a la estereoregularidad de los polímeros producidos con los mismos. - - - - -

10. Además, se han propuesto varios otros procedimientos para producir tricloruro de titanio. Por ejemplo, el procedimiento en el cual se trata tricloruro de titanio del tipo beta con un agente complejante y luego con tetracloruro de titanio se revela en la solicitud de patente japonesa (OPI) 34478/1972 (la expresión "OPI" tal como se utiliza aquí designa una "solicitud de patente japonesa publicada pero no examinada"). También son bien conocidos procedimientos 15. en los cuales se tratan composiciones de tricloruro de titanio obtenidas en los anteriores procedimientos con un agente complejante o en los cuales se copulverizan en un molino de bolas, a lo que sigue lavado con un disolvente. - - - - -

20. Además, son bien conocidos procedimientos para producir tricloruro de titanio por reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organometálico en presencia de un compuesto dador de electrones, tal como un éter. Por ejemplo. (1) un procedimiento que comprende reducir tetracloruro de titanio con un compuesto organomagnésico u organoaluminico 25. en un medio éter, a lo que sigue el envejecido a 150-200°C

- (por ejemplo como se revela en la publicación de la patente japonesa 8768/1971), (2) un procedimiento que comprende reducir tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico a 160°-200°C en un disolvente éter (por ejemplo como se revela en la patente US 3.558.271) y (3) un procedimiento que comprende reducir tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico en un disolvente aromático en presencia de polioxietileno o polioxipropileno, a lo que sigue tratamiento térmico en la proximidad del punto de ebullición del tetracloruro de titanio (por ejemplo como se revela en la solicitud de patente japonesa (OPI) 27285/1972). También se revelan en las solicitudes de patente japonesa (OPI) 16298/1976, 76196/1976, 90998/1976 y 94496/1976 procedimientos para producir un tricloruro sólido de titanio que comprenden tratar tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico en presencia de un éter para producir un producto líquido, a lo que sigue tratamiento térmico a 150°C o a una temperatura inferior. - - - - -
5. 10. 15.

- Han sido propuestos varios procedimientos para producir catalizadores de tricloruro de titanio con yodo o con un compuesto de yodo. Por ejemplo, se revelan en las solicitudes de patente japonesa (OPI) 9178/1976, 81889/1976 y 117787/1976 procedimientos en los cuales se trata tricloruro de titanio con yodo, bromo o con un compuesto de yodo o de bromo. - - - - -
20. 25.

Un procedimiento en el cual se hacen reaccionar composiciones de tricloruro de titanio con un compuesto éter en presencia de yodo o de un compuesto de yodo se revela en la solicitud de patente japonesa (OPI) 108276/1976. - -

5. También se revela en la solicitud de patente japonesa (OPI) 46598/1976 un procedimiento en el cual el producto líquido, que se obtiene tratando tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico en presencia de un compuesto éter y yodo o un compuesto de yodo, se pone en contacto con
10. un agente de liberación (por ejemplo un ácido de Lewis) a 150°C o a temperatura inferior para obtener un tricloruro sólido de titanio. La descripción de la solicitud de patente japonesa (OPI) 46598/1976 respecto al momento en que se añade el yodo o el compuesto de yodo en el procedimiento indica
15. que "se añade antes del tratamiento de reducción pero, si existe un momento de reducción substancial, puede añadirse después de realizado el tratamiento de reducción. La expresión "momento de reducción substancial" significa el tiempo en que aún no está acabada la reducción del tetracloruro de
20. titanio". En particular se observa que aparece la siguiente descripción: "El efecto de la presente invención no tiene lugar incluso aunque se añada yodo o un compuesto de yodo después de acabada la reducción". - - - - -

#### SUMARIO DE LA INVENCIÓN

25. A fin de obtener un catalizador que tenga una na-

- por actividad catalítica y que pueda utilizarse para producir polímeros olefinicos cristalinos de una estereorregularidad incluso superior a la de los que pueden producirse utilizando los procedimientos bien conocidos descritos anteriormente, se han realizado ahora extensos estudios sobre la reducción en presencia de un compuesto éter, sobre el momento en que se añade el yodo y sobre las condiciones de reacción. Como resultado de ello se ha hallado sorprendentemente que cuando una olefina se polimeriza utilizando el catalizador de tricloruro sólido de titanio obtenido por reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico en presencia de un compuesto éter y, después de acabada substancialmente la reducción, añadiendo yodo a la mezcla de reacción y haciendo reaccionar la mezcla a 150°C o a una temperatura inferior, mejoran notoriamente la actividad catalítica del catalizador y la estereorregularidad y densidad aparente de los polímeros olefinicos producidos con ello, en comparación con el caso del catalizador de tricloruro sólido de titanio producido por tratamiento térmico a 150°C o a una temperatura inferior en ausencia de yodo y, además, el efecto de la mejora es mucho mayor que en el caso en que se halla presente durante el momento de reducción yodo o un compuesto de yodo. Se ha obtenido así el objeto de la presente invención.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Un objetivo de la presente invención es proveer un procedimiento para producir catalizadores que tengan una al-

ta actividad catalítica en la polimerización de olefinas y capaces de ser utilizados para producir polímeros olefinicos con alta estereorregularidad y alta densidad aparente. - - -

Otro objetivo de la presente invención es proveer  
5. un procedimiento para producir polímeros olefinicos por poli-  
merización de olefinas con el catalizador preparado según es  
ta invención. - - - - -

Estos y otros objetivos y ventajas resultarán evi-  
dentes de la siguiente descripción de la invención. - - -

10. Según la presente invención, una realización pro-  
porciona un procedimiento para producir un catalizador sólido  
de tricloruro de titanio que comprende - - - - -

reducir tetracloruro de titanio con un compuesto  
organoaluminico de la fórmula (I): - - - - -



15. en la cual R tiene hasta 10 átomos de carbono y es un grupo  
hidrocarbúrico alifático que puede ser de cadena recta, de  
cadena ramificada o cíclico o un grupo hidrocarbúrico aromáti-  
co; X es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno; y n  
es un número que satisface la relación  $1,5 \leq n \leq 3$ ; - - -

20. en presencia de un compuesto éter de la fórmula (II): - - -



(II)

en la cual  $R^2$  y  $R^3$ , que pueden ser iguales e diferentes, son cada uno un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo alquenoilo, teniendo cada uno hasta 10 átomos de carbono; - - -

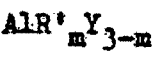
5. añadir, en el momento en que la reducción está substancialmente acabada, yodo al tricloruro de titanio líquido resultante como producto; - - - - -

tratar el producto líquido a unos 300-150°C por lo cual se realiza el tratamiento con la mezcla de yodo y el compuesto éter para precipitar tricloruro de titanio sólido; y - - - - -

10. separar entonces el tricloruro de titanio sólido.

Esta invención proporciona también, según otra realización, un procedimiento o método para producir polímeros olefinicos que comprende - - - - -

15. polimerizar una olefina con un sistema catalítico que comprende el catalizador sólido de tricloruro de titanio producido como se ha descrito anteriormente y un agente activante de la fórmula (III): - - - - -



(III)

en la cual  $R^m$  tiene hasta 10 átomos de carbono y es un grupo

hidrocarbúrico alifático que puede ser de cadena recta, rami-  
ficada o cíclico, o un grupo hidrocarbúrico aromático; Y es  
un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno; y m es un núme-  
ro que satisface la relación  $1 \leq m \leq 3$ .

5.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención, el catalizador sólido de  
tricloruro de titanio se produce como se describe a continua-  
ción. Antes de separar el tricloruro de titanio sólido del  
tricloruro de titanio líquido producto obtenido por reducción

10.

de tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico  
de la fórmula (I) en presencia de un compuesto éter de la  
fórmula (II), se añade yodo al producto de tricloruro de ti-  
tanio líquido que luego se hace reaccionar a unos 150°C o a  
una temperatura inferior en presencia de una mezcla de yodo  
y del compuesto éter de la fórmula (II).

15.

En la presente invención son ejemplos adecuados  
del compuesto organoaluminico de la fórmula (I):



en la que R tiene hasta 10 átomos de carbono y es un grupo  
hidrocarbúrico alifático que puede ser de cadena recta, de  
cadena ramificada o cíclico, o un grupo hidrocarbúrico aromá-  
tico, X es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno y n  
es un número que satisface la relación  $1,5 \leq n \leq 3$ , que se

20.

utiliza para la reducción de tetracloruro de titanio, incluyen preferentemente sesquihaluros alquilaluminicos, haluros dialquilaluminicos, trialquilaluminicos e hidruros dialquilaluminicos. - - - - -

5. Los ejemplos específicos de los compuestos organoaluminicos de la fórmula (I) incluyen sesquicloruro metilaluminico, sesquicloruro etilaluminico, cloruro dimetilaluminico, cloruro dietilaluminico, cloruro di-n-propilaluminico, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, etil  
10. dicitclohexilaluminio, trifenilaluminio, hidruro dietilaluminico, diisobutilaluminico y similares. De estos compuestos se prefieren el sesquicloruro etilaluminico, el cloruro dietilaluminico, el trietilaluminio y el hidruro dietilaluminico y se prefiere particularmente el cloruro dietilaluminico.

15. El compuesto éter utilizado para la reducción es representado por la fórmula (II): - - - - -



- en la cual  $R^2$  y  $R^3$ , que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo alquenilo, teniendo cada uno hasta 10 átomos de carbono. Los  
20. compuestos éter preferidos de la fórmula (II) son aquéllos en que  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno un grupo alquilo que tiene de 2 a 5 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de compuestos éter de la fórmula (II) incluyen éter de dietilo, éter

de di-n-propilo, éter de di-n-butilo, éter de di-n-amilo, éter de diisoamilo, éter de n-amil-n-butilo, éter de n-amil-isobutilo, éter de n-amiletilo, éter de n-butiletilo, éter de n-butilisoamilo, éter de n-butil-n-propilo y similares.

5. De estos compuestos se prefieren el éter de di-n-butilo y el éter de diisoamilo y se prefiere particularmente el éter de di-n-butilo. - - - - -

La cantidad de compuesto organoaluminico de la fórmula (I), que se utiliza como agente reductor, es de unos 0,2-1,1 mol por mol de tetracloruro de titanio. Preferentemente, tales cantidades son suficientes para que, por reacción entre el compuesto organoaluminico y el tetracloruro de titanio, todo el tetracloruro de titanio se convierta substancialmente en triclóruo de titanio y el compuesto organoaluminico pase substancialmente a cloruro aluminico. En otras palabras, los equivalentes-gramo del organoaluminio utilizados en la reducción son substancialmente iguales que los de tetracloruro de titanio. Por ejemplo, la cantidad es de 0,5 mol con cloruro de dietilaluminio y la cantidad es de 0,33 mol con trietilaluminio. - - - - -

10.

15.

20.

La cantidad utilizada del compuesto éter de la fórmula (II) es en general de unos 0,1-3 moles y preferentemente de 0,5-1,5 moles, por mol de tetracloruro de titanio. - -

La reducción del tetracloruro de titanio con el compuesto organoaluminico en presencia del compuesto éter

25.

puede realizarse de varias formas, por ejemplo como sigue:

- 5. (1) El compuesto organoaluminico diluido con un disolvente hidrocarbúrico se añade a una disolución mixta del tetracloruro de titanio y del compuesto éter en un disolvente hidrocarbúrico o, alternativamente, la disolución mixta del tetracloruro de titanio y del compuesto éter se añade al compuesto organoaluminico. (2) Una disolución mixta del compuesto éter y del compuesto organoaluminico en un disolvente hidrocarbúrico se añade al tetracloruro de titanio diluido con un
- 10. disolvente hidrocarbúrico o, alternativamente, el tetracloruro de titanio se añade a la disolución mixta del compuesto organoaluminico y el compuesto éter. (3) Una disolución mixta del compuesto organoaluminico y del compuesto éter en un disolvente hidrocarbúrico se añade a una disolución mixta
- 15. del tetracloruro de titanio y del compuesto éter en un disolvente hidrocarbúrico o, alternativamente, la disolución mixta del tetracloruro de titanio y del compuesto éter se añade a la disolución mixta del compuesto organoaluminico y el compuesto éter. - - - - -

20. Una temperatura adecuada para la reducción es de unos  $-40^{\circ}$  a unos  $40^{\circ}\text{C}$  y preferentemente de  $-20^{\circ}$  a  $30^{\circ}\text{C}$  y, más preferentemente, de  $-10^{\circ}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ . - - - - -

25. Los disolventes hidrocarbúricos adecuados que pueden utilizarse para la reducción incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos

aromáticos. Los ejemplos específicos de tales disolventes incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, parafina líquida, ciclohexano, metilciclohexano, decalina, benceno, tolueno, xileno y similares. De estos hidrocarburos se prefieren los disolventes hidrocarbúricos aromáticos. - -

5.

Después de substancialmente acabada la reducción del tetracloruro de titanio con el compuesto organoaluminico en presencia del compuesto éter, por la cual el compuesto organoaluminico, agente reductor, pasa a cloruro aluminico y el tetracloruro de titanio pasa a producto líquido de tricloruro de titanio, se añade yodo a la mezcla de reacción y la reacción se realiza a unos 150°C o a una temperatura inferior en presencia de yodo y del compuesto éter. La cantidad de yodo utilizada para esta reacción es de unos 0,01-1,0 mol y preferentemente de 0,03-0,5 mol, por mol de tetracloruro de titanio. - - - - -

10.

15.

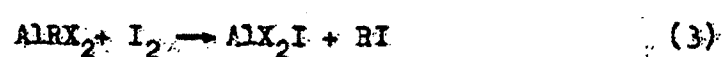
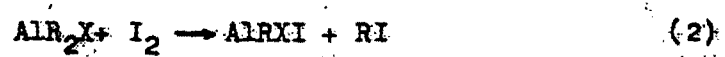
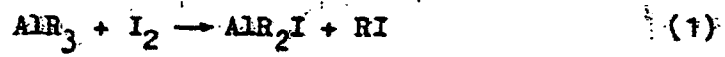
El catalizador sólido de tricloruro de titanio obtenido de esta reacción a unos 150°C o temperatura inferior con la adición de yodo tiene una actividad catalítica notablemente mejorada y la estereorregularidad y la densidad aparente de los polímeros producidos con el mismo son mucho mejores cuando se comparan con el caso del tricloruro de titanio sólido obtenido por tratamiento térmico a unos 150°C o temperatura inferior sin el uso de yodo. - - - - -

20.

25.

El momento en que se añade el yodo es un factor im

portante que gobierna el comportamiento del catalizador. Según la exposición de la solicitud de patente japonesa (OPI) 46598/1976, el efecto de mejorar el comportamiento del catalizador no tiene lugar cuando el yodo o el compuesto de yodo no se añade antes de acabada la reducción. Como resultado de las investigaciones detalladas sobre la reducción, sobre el momento en el que se añade el yodo y sobre los métodos de cómo añadir el yodo, se ha hallado sorprendentemente que cuando el yodo se añade después de substancial acabado de la reducción, a lo que sigue reacción a unos 150°C o temperatura inferior, se obtienen efectos incluso más notorios en la mejora de la actividad catalítica y en la estereorregularidad y la densidad aparente de los polímeros olefínicos producidos con el catalizador en comparación con el caso en que el yodo se añade antes de acabada la reducción. Esto puede considerarse debido a la siguiente razón: Las reacciones entre el yodo y un compuesto organoaluminico representadas por las siguientes fórmulas de reacción son bien conocidas: - - -



en las cuales R es un grupo alquilo, un grupo hidrocarbúrico alicíclico o un grupo hidrocarbúrico aromático y X es un átomo de halógeno. Por consiguiente, cuando el yodo está presente en el sistema de reacción en que aún no se ha acabado

- substancialmente la reducci3n del tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico, tienen lugar las anteriores reacciones (1) a (3) por lo que se consume yodo y se forma el compuesto RI. Por ello, la adici3n de yodo durante la reducci3n corresponde substancialmente a la reducci3n en presencia del compuesto RI producido por las reacciones (1) a (3). Es evidente que esto es totalmente diferente del procedimiento de la presente invenci3n en el cual, despu3s de que ha acabado substancialmente la reducci3n del tetracloruro de titanio con el compuesto organoaluminico en presencia del compuesto 3ter, se a3ade yodo al producto liquido resultante de tricloruro de titanio. Por medio del an3lisis del catalizador s3lido resultante de tricloruro de titanio, se hall3 realmente, como se ha descrito anteriormente, que los catalizadores preparados y utilizados segun la presente invenci3n contienen yodo pero que los de la t3cnica anterior en los que el yodo se a3ade durante la reducci3n no contienen nada de yodo. La presencia de yodo en el catalizador s3lido puede considerarse un factor de mejora de la actividad catalitica y de la estereorregularidad y de la densidad aparente de los polimeros producidos con aqu3l. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El yodo se a3ade despu3s de que el compuesto organoaluminico ha pasado a cloruro aluminico y de que el tetracloruro de titanio ha pasado al producto liquido de tricloruro de titanio. Despu3s de contactar una disoluci3n de tetracloruro de titanio, por ejemplo, con una disoluci3n de cloru

- ro dietilaluminico en presencia de un compuesto éter; la reacción se realizó a temperatura ambiente (por ejemplo de unos 25°C) durante 1,5 horas y luego se analizó el producto líquido resultante de la reacción por lo que se refiere a  $Ti^{4+}$  y  $Ti^{3+}$ . No se detectó  $Ti^{4+}$  y sólo se detectó 100% de  $Ti^{3+}$  (basado en 1 mol de tetracloruro de titanio introducido). Por ello es suficiente si el yodo se añade en el momento en que han transcurrido 1,5 horas a temperatura ambiente (por ejemplo unos 25°C) después de contactación del tetracloruro de titanio con el compuesto organoaluminico. Preferentemente, el yodo se añade después de que la reacción ha prosiguído adicionalmente durante 30 minutos o más. Alternativamente, el yodo puede añadirse después de que la temperatura del sistema de reacción ha aumentado a 30°-50°C. El tiempo requerido para acabar la reacción depende de la temperatura de reducción, pero pueden utilizarse análisis de rutina para determinar el acabado de la reacción. Sin embargo, se prefiere que el yodo se añada antes de que el tricloruro de titanio sólido haya precipitado totalmente del producto líquido de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El yodo puede añadirse en forma de sólido o como una disolución en un disolvente hidrocarbúrico inerte, tal como hexano, heptano, tolueno, etc.

- Después de adición del yodo, el producto líquido de tricloruro de titanio se trata adicionalmente a unos
- 25.

150°C o temperatura inferior, preferentemente de 50° a 150°C y más preferentemente de 80° a 130°C, con la mezcla del yodo y del compuesto éter. Por medio de este tratamiento precipita un sólido. Un tiempo adecuado de tratamiento es en general de 10 minutos o más pero preferentemente oscila entre unos 30 minutos y unas 5 horas. - - - - -

5.

La expresión "tratamiento" tal como se utiliza aquí designa la operación de llevar el producto líquido de tricloruro de titanio al contacto con los agentes de tratamiento y precipitar el sólido resultante. - - - - -

10.

Después de acabado el tratamiento, se separa el sólido. Por ejemplo, el nuevo catalizador de tricloruro de titanio sólido se obtiene eliminando el líquido sobrenadante de la disolución de reacción, a lo que sigue repetición de lavado con un disolvente hidrocarbúrico inerte tal como hexano, heptano, tolueno, etc. - - - - -

15.

Se describen a continuación algunas de las características ventajosas de los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio producidos por medio del procedimiento de la presente invención. Los catalizadores producidos por medio de esta invención tienen una actividad catalítica notoriamente mejorada en comparación con los catalizadores convencionales, bien conocidos, y en particular los catalizadores preparados según esta invención desarrollan un notorio efecto en

20.

- la mejora de la estereorregularidad y de la densidad aparente de los polímeros olefínicos producidos con los mismos. Estos aspectos están relacionados con que el contenido del compuesto aluminico del catalizador sólido de tricloruro de titanio es anormalmente pequeño y con que el catalizador contiene yodo. El contenido del compuesto aluminico en el catalizador es como máximo del 2% sobre una base molar (conversión a una base de cloruro aluminico) por mol de tricloruro de titanio. En contraposición con ello, los catalizadores sólidos obtenidos sin yodo contienen de 2 a 5% sobre una base molar de cloruro aluminico. Además, los catalizadores sólidos preparados según la presente invención contienen yodo en forma de ión yodo y el contenido de yodo es de 0,1 a 5% sobre una base molar por mol de tricloruro de titanio. - - - -
- 5.
- 10.
15. Dado que la polimerización de las olefinas tiene lugar en la superficie del catalizador se comprende fácilmente que la estructura y la composición de la superficie del catalizador afectan en gran manera la actividad catalítica y la estereorregularidad de los polímeros producidos con el mismo. En particular, a fin de obtener información sobre la composición de la superficie del catalizador sólido de tricloruro de titanio, se realizó un análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (abreviatura: XPS o ESCA) utilizando un espectroscopio Du Pont ESCA 650B (producido por Shimadzu Seisakusho Co.). Como resultado de ello se halló
- 20.
25. que los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio prepa

rados según la presente invención tenían picos  $Ti_{2p,3/2}$ ,  $Cl_{2p}$  e  $I_{3d,5/2}$ , y que la intensidad relativa de los picos era como sigue: - - - - -

$$Ti_{2p,3/2} : Cl_{2p} : I_{3d,5/2} = 1 : 0,55-0,90 : \dots$$

- 5. 0,01-0,05, suponiendo que la intensidad de  $Ti_{2p,3/2}$  era 1. Sin embargo no se detectó en absoluto pico  $Al_{2p}$ . En el caso del tricloruro de titanio sólido obtenido sin el yodo presente se detectaron picos  $Ti_{2p,3/2}$ ,  $Cl_{2p}$  y  $Al_{2p}$ , lo que significa que hay presentes átomos de aluminio en la superficie del catalizador. Además, la intensidad relativa de los picos era como sigue: - - - - -

$$Ti_{2p,3/2} : Cl_{2p} : Al_{2p} = 1 : 0,8-1,3 : 0,005-0,03.$$

- 10. Suponiendo de nuevo que la intensidad de  $Ti_{2p,3/2}$  es 1, los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio preparados según la presente invención tienen muchos átomos de yodo pero ningún átomo de aluminio en su superficie, mientras que los catalizadores que se obtienen sin yodo presente tienen átomos de aluminio en su superficie. De este resultado se observa que los dos catalizadores son diferentes entre sí en cuanto a composición superficial y que esta diferencia afecta en gran manera la actividad catalítica y la estereorregularidad de los polímeros producidos con los mismos. - - - - -
- 15.
- 20.

Sin embargo, incluso cuando se añade yodo, el procedimiento revelado en la solicitud de patente japonesa

(OPI) 46598/1976 en que se añade yodo antes de acabar la reducción produce un catalizador sólido de tricloruro de titanio que no contiene ningún átomo de yodo. Así, la presencia de átomos de yodo en los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio preparados según la presente invención puede considerarse la causa de la mejora de la actividad catalítica y de la estereorregularidad y densidad aparente de los polímeros producidos con los mismos. - - - - -

5.

Los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio preparados según la presente invención son representados por la fórmula: - - - - -

10.



en la cual E es un compuesto éter representado por la fórmula  $R^2OR^3$  en la cual  $R^2$  y  $R^3$  son como se ha descrito anteriormente, y p, q y r son números que satisfacen las relaciones  $0 < p < 0,02$ ,  $0 < q < 0,15$  y  $0,001 < r < 0,05$ , respectivamente. -

15.

Pueden obtenerse polímeros olefínicos que tienen alta densidad aparente utilizando los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio preparados según la presente invención. Los polímeros obtenidos con las composiciones de tricloruro de titanio de la técnica anterior tienen una densidad aparente de sólo unos 0,3 g/ml como máximo, mientras que los polímeros obtenidos con los catalizadores sólidos preparados según la presente invención tienen una densidad aparen

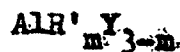
20.

te de unos 0,37 g/ml o más. - - - - -

El área superficial específica de los catalizadores sólidos de tricloruro de titanio preparados según la presente invención es pequeña y es de 30 m<sup>2</sup>/g o inferior cuando se mide por medio del método BET. - - - - -

5.

Los agentes activadores adecuados de la fórmula (III): - - - - -



(III)

en la cual R' tiene hasta 10 átomos de carbono y es un grupo hidrocarbúrico alifático que puede ser de cadena recta, de cadena ramificada o cíclico o un grupo hidrocarbúrico aromático, Y es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno y m es un número que satisface la relación  $1 \leq m \leq 3$ , que constituyen los catalizadores de polimerización de olefinas según la presente invención incluyen haluros dialquilaluminicos, trialquilaluminios e hidruros dialquilaluminicos y similares que son los preferidos. Particularmente se prefiere el cloruro dietilaluminico. - - - - -

10.

15.

En la polimerización de olefinas, la relación molar del catalizador sólido de tricloruro de titanio respecto al agente activador de la fórmula (III) puede elegirse dentro de una amplia gama de unos 10 : 1 a unos 1 : 500. Preferentemente se utilizan relaciones molares que oscilan entre

20.

2 : 1 y 1 : 200. -----

5. La polimerización puede realizarse a de unos -30° a unos 200°C. Sin embargo, usualmente se prefieren temperaturas de 0° a 100°C debido a que a una temperatura inferior a 0°C disminuye la velocidad de la polimerización mientras que a una temperatura superior a 100°C no se obtienen polímeros altamente estereorregulares. -----

10. La presión de polimerización no está particularmente limitada pero por razones comerciales y económicas son deseables presiones de unas 3 a unas 100 atmósferas. -----

La polimerización puede realizarse ya sea continuamente o intermitentemente. -----

15. Las olefinas adecuadas que pueden utilizarse en el procedimiento de polimerización de la presente invención son alfa-olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 3-metilpenteno-1 y 4-metilpenteno-1. Sin embargo, la presente invención no debe entenderse limitada a estos compuestos.

20. La polimerización de la presente invención incluye una homopolimerización y una copolimerización. En la copolimerización se mezclan dos o más olefinas y se ponen en contacto con el sistema catalítico para obtener copolímeros. Puede también realizarse fácilmente una copolimerización en

dos o más etapas para producir copolímeros de heterobloques, utilizando la polimerización de la presente invención. - - -

5. La polimerización puede realizarse utilizando una polimerización en suspensión que emplea un disolvente hidrocarbúrico inerte tal como propano, butano, pentano, hexano, heptano u octano, o sin disolvente. Además, la polimerización puede realizarse en la fase vapor de las olefinas. - -

10. La presente invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos que, sin embargo, no deben interpretarse limitadores de la presente invención. A menos que se indique de otra forma, todas las partes, porcentajes, relaciones y similares lo son en peso. - - - - -

#### Ejemplo 1

15. (A) Producción de catalizador sólido de tricloruro de titanio:

20. Se substituyó suficientemente con argón la atmósfera de un matraz de 300 ml y cuatro cuellos, provisto de agitador y de embudo de goteo. Se introdujeron en el mismo 10 ml de tetracloruro de titanio, 100 ml de tolueno y luego 15,5 ml de éter de di-n-butilo. Esta disolución se mantuvo a 25°C. Después se introdujeron en el embudo de goteo 5,7 ml de cloruro dietilaluminico y 15 ml de tolueno y la disolución resultante se añadió, en un período de 30 minutos, a una diso-

- lución mixta de tetracloruro de titanio y éter de di-n-butilo del matraz. Acabada la adición, la disolución de reacción se agitó a 25°C durante otras 1,5 horas. Se midió el contenido de  $Ti^{4+}$  y  $Ti^{3+}$  del producto líquido resultante de la reacción y se detectó sólo 100% de  $Ti^{3+}$  (basado en 1 mol del tetracloruro de titanio introducido). Se confirmó así que había acabado la reducción. Después de agitar durante 30 minutos se añadieron 2,31 g de yodo a la disolución y la temperatura de la disolución de reacción se aumentó hasta 100°C durante un período de 1 hora, a lo que siguió agitación a 100°C durante otra hora. Entonces se realizaron la separación, el lavado y el secado bajo presión reducida para obtener 14,5 g de un catalizador sólido de tricloruro de titanio.
- 5.
- 10.

- La composición y el área superficial específica de este catalizador sólido de tricloruro de titanio fueron como sigue: aluminio: 0,72% en peso (convertido a una base de cloruro aluminico); éter de di-n-butilo: 8,7% en peso; yodo: 0,65% en peso; y área superficial específica: 5 m<sup>2</sup>/g. - - -
- 15.

(B) Polimerización de propileno:

- La atmósfera de un autoclave de 5 litros equipado con un agitador electromagnético se substituyó por argón y se introdujeron en el autoclave 1,5 g de cloruro dietilaluminico y 50 mg de catalizador sólido de tricloruro de titanio obtenido en la anterior producción (A), junto con 100 ml de heptano. Después de ello se introdujo bajo presión hidrógeno
- 20.
- 25.

5. correspondiente a una presión parcial de 0,53 kg/cm<sup>2</sup> y luego 1,4 kg de propileno líquido. El contenido del autoclave se mantuvo a 70°C durante 4 horas con agitación. Se purgó el propileno en exceso y se añadieron 2 litros de metanol para descomponer el catalizador. El polímero producido se filtró y se secó a 60°C bajo presión reducida para obtener 680 g de un polímero. La actividad catalítica del catalizador sólido de tricloruro de titanio, Rp, fue de 3400 por gramo de catalizador y por hora. - - - - -

10. Además se midió la porción insoluble en heptano hirviente (denominada a continuación "II") del polímero por extracción del polímero con heptano hirviente durante 8 horas en un extractor Soxhlet mejorado. El valor de II fue de 98,3%. Se midió la densidad aparente del polímero y resultó ser de 0,42 g/ml. La viscosidad intrínseca del polímero en tetralina a 135°C (denominada a continuación  $[\eta]$ ) fue de 1,96. - - - - -

Ejemplo comparativo 1

20. Se produjo tricloruro de titanio sólido exactamente de igual manera que en (A) del Ejemplo 1 excepto que no se añadió yodo. Este tricloruro de titanio sólido contenía 2,7% en peso de aluminio (convertido a una base de cloruro aluminico) y 9,1% en peso de éter de di-n-butilo. - - - - -

Se polimerizó propileno según la polimerización

(B) del Ejemplo 1 utilizando este tricloruro de titanio sólido. Rp = 2480. II = 94,2%. Densidad aparente = 0,28 g/ml.  $[\eta] = 1,98$ . De los anteriores resultados se observan claramente la diferencia de composición catalítica y el efecto de la mejora de la actividad catalítica y de la estereorregularidad y densidad aparente del polímero producido. - - - -

Ejemplo 2.

La atmósfera de un matraz de 300 ml se substituyó suficientemente con argón y se introdujeron en aquél 10 ml de tetracloruro de titanio, 100 ml de tolueno y luego 15,5 ml de éter de di-n-butilo. La mezcla se mantuvo entonces a 25°C. Después de ello se le añadió gota a gota una disolución de 5,7 ml de cloruro de dietilaluminio en 15 ml de tolueno en un período de 30 minutos, a lo que siguió agitación a 25°C durante 1 hora. La temperatura de la disolución de reacción se elevó entonces a 40°C, a lo que siguió agitación durante 30 minutos. Después de añadir 2,31 g de yodo a la disolución, la temperatura se aumentó hasta 100°C, a lo que siguió agitación durante 1 hora. Se realizaron separación, lavado y secado bajo presión reducida para obtener un catalizador sólido de tricloruro de titanio. Se polimerizó propilano según la polimerización (B) del Ejemplo 1 utilizando este catalizador sólido de tricloruro de titanio. Rp = 3370. II = 98,1%. Densidad aparente = 0,41 g/ml.  $[\eta] = 1,94$ . - - - -

Ejemplo 3

5. Se produjo un catalizador sólido de tricloruro de titanio exactamente de igual manera que en (A) del Ejemplo 1 excepto que se añadieron 3,46 g de yodo. El catalizador sólido de tricloruro de titanio así obtenido contenía 0,67% en peso de aluminio (convertido en una base de cloruro aluminico), 7,9% en peso de éter de di-n-butilo y 0,87% en peso de yodo y el área superficial específica del catalizador era de 12,1 m<sup>2</sup>/g. - - - - -

10. Se polimerizó propileno según la polimerización (B) del Ejemplo 1 utilizando este catalizador sólido de tricloruro de titanio. Rp = 3330. II = 98,4%. Densidad aparente = 0,43 g/ml.  $[\eta] = 1,96$ . - - - - -

Ejemplo comparativo 2

15. Se produjo tricloruro de titanio sólido de igual manera que en (A) del Ejemplo 1 excepto que se añadió yodo antes de la adición de la disolución de cloruro dietilaluminico. El tricloruro de titanio sólido obtenido contenía 2,1% en peso de aluminio (convertido en una base de cloruro aluminico) y 9,2% en peso de éter de di-n-butilo, pero no se detectó en absoluto yodo en el catalizador. - - - - -

20.

Se polimerizó propileno según la polimerización (B) del Ejemplo 1 utilizando este tricloruro de titanio sólido

do. Rp = 2790. II = 96,3%. Densidad aparente = 0,33 g/ml.

$[\eta] = 1,95$ . De los anteriores resultados se observan claramente la diferencia de composición del catalizador y el efecto de mejora de la actividad catalítica y de estereoregularidad y densidad aparente del polímero producido. - - - - -

5.

Ejemplo 4

La atmósfera de un matraz de 300 ml se substituyó suficientemente con argón y se introdujeron en el mismo 10 ml de tetracloruro de titanio, 100 ml de tolueno y luego 15,5 ml de éter de di-n-butilo. La disolución se enfrió entonces a -5°C. Después de ello se le añadió una disolución de 4,1 ml de trietilaluminio en 10 ml de tolueno, en un período de 30 minutos. La temperatura de la disolución de reacción se aumentó a 25°C, a lo que siguió agitación a 25°C durante 1,5 horas. Después de ello se añadieron a la disolución 2,31 g de yodo y la temperatura se aumentó a 100°C, a lo que siguió agitación durante 1 hora. Se realizaron separación, lavado y secado bajo presión reducida para obtener un catalizador sólido de tricloruro de titanio. - - - - -

10.

15.

20.

Se polimerizó propileno según la polimerización (B) del Ejemplo 1 utilizando este catalizador sólido de tricloruro de titanio. Rp = 3280. II = 98,0%. Densidad aparente = 0,39 g/ml.  $[\eta] = 1,94$ . - - - - -

Ejemplo comparativo 3.

5. Se introdujeron 10 g del tricloruro de titanio sólido obtenido en el Ejemplo comparativo 1 en un matraz de 200 ml en el que la atmósfera había sido substituida por argón. Después de ello se introdujeron en el matraz 50 ml de tolueno y 1,65 g de yodo y la temperatura de la mezcla se aumentó a 100°C, a lo que siguió agitación a 100°C durante 1 hora. Se realizaron separación, lavado y secado bajo presión reducida para obtener un tricloruro de titanio sólido. - - -

10. Se polimerizó propileno según la polimerización (B) del Ejemplo 1 utilizando este tricloruro de titanio sólido. Rp = 675. II = 93,0%. Densidad aparente = 0,30 g/ml.  $[\eta] = 1,99$ . - - - - -

15. Es evidente de los resultados que el efecto mejorado no puede obtenerse en absoluto por tratamiento del tricloruro de titanio sólido con yodo solo. - - - - -

Ejemplo 5

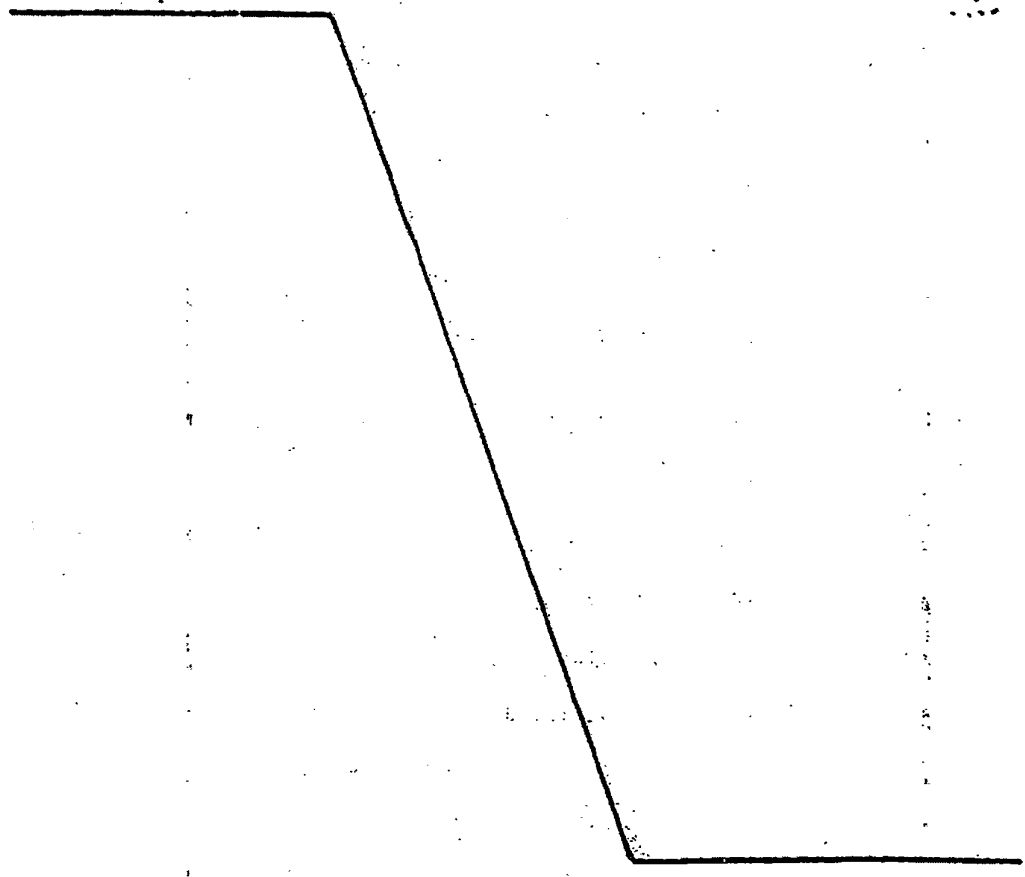
20. Se produjo un catalizador sólido de tricloruro de titanio de igual manera que en (A) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 13,2 ml de éter de di-n-butilo y 3,00 g de yodo. Se polimerizó propileno según la polimerización (B) del Ejemplo 1 utilizando este catalizador sólido de tricloruro de titanio. Rp = 3250. II = 98,2%. Densidad aparente = 0,42

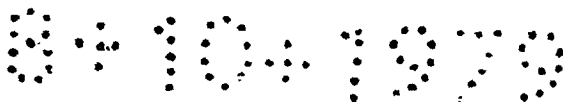
g/ml.  $\rho_{20}^{20}$  = 1,92. -----

Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para los entendidos en la técnica que pueden introducirse en ella varios cambios y modificaciones sin salir de su espíritu y alcance. -----

5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. -----





REIVINDICACIONES

1.- Método para producir polímeros olefinicos, caracterizado porque comprende: - - - - -

polimerizar una olefina con un sistema catalítico

5. que comprende - - - - -

(A) un catalizador sólido de tricloruro de titanio producido por reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organoaluminico de la fórmula (I): - - - - -



10. en la cual R tiene hasta 10 átomos de carbono y es un grupo hidrocarbúrico alifático que puede ser de cadena recta, de cadena ramificada o cíclico, o un grupo hidrocarbúrico aromático, X es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno y n es un número que satisface la relación  $1,5 \leq n \leq 3$ , en presencia de un compuesto éter de la fórmula (II): - - - - -



15. en la cual R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno un grupo alquilo, un grupo araquilo o un grupo alquenilo, que tienen cada uno hasta 10 átomos de carbono; - -

en el momento en que la reducción está substancialmente acabada, añadiendo yodo al producto líquido resultante

III

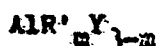
de tricoloruro de titanio; -----

tratando el producto líquido de tricoloruro de titanio a unos 30°-150°C por lo que se realiza el tratamiento con la mezcla de yodo y el compuesto éter para precipitar tricoloruro de titanio sólido; y -----

5.

separando entonces el tricoloruro de titanio sólido; y -----

(B) un agente activante de la fórmula (III): -----



(III)

10.

en la cual R' tiene hasta 10 átomos de carbono y es un grupo hidrocarbúrico alifático que puede ser de cadena recta, de cadena ramificada o cíclico, o un grupo hidrocarbúrico aromático. Y es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno y m es un número que satisface la relación:  $1 \leq m \leq 3$ . -----

15.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> de dicho compuesto éter de la fórmula (II) son cada uno un grupo alquilo que tiene de 2 a 5 átomos de carbono. -----

20.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto éter de la fórmula (II) es éter de di-n-butilo. -----



4.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho compuesto organoaluminico de la fórmula (I) se elige del grupo formado por un sesquihaluro alquilaluminico, un haluro dialquilaluminico, un trietilaluminio y un hidruro dialquilaluminico. - - - - -

5.

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho compuesto organoaluminico de la fórmula (I) es cloruro dietilaluminico. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto éter de la fórmula (II) es de unos 0,1 a unos 3 moles por mol de tetracloruro de titanio. - - - - -

10.

7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha cantidad de dicho compuesto éter de la fórmula (II) es de 0,5 a 1,5 moles por mol de tetracloruro de titanio. - - - - -

15.

8.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reducción se realiza a una temperatura de unos -40 a unos 40°C. - - - - -

9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque la reducción se realiza a una temperatura de -20° a 30°C. - - - - -

20.

10.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracte

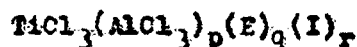
rizado porque la cantidad de yodo es de unos 0,01 a unos 1 mol por mol de tetracloruro de titanio. - - - - -

5. 11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque la cantidad de yodo es de 0,03 a 0,5 mol por mol de tetracloruro de titanio. - - - - -

12.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho tratamiento con la mezcla de yodo y el compuesto éter se realiza a una temperatura de unos 50° a unos 150°C. - - - - -

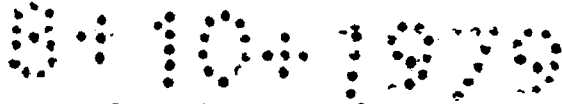
10. 13.- Método según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho tratamiento se realiza a de 80° a 130°C. - -

14.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador sólido a base de tricloruro de titanio se representa por medio de la fórmula: - - - - -



15. en la cual E es un compuesto éter representado por la fórmula  $R^2OR^3$ , en la cual  $R^2$  y  $R^3$  son como se ha indicado en la reivindicación 1, y p, q y r son números que satisfacen las relaciones  $0 < p < 0,02$ ,  $0 < q < 0,15$  y  $0,001 < r < 0,05$ , respectivamente.

20. 15.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente activante es un haluro dialquilaluminico, un trialquilaluminio o un hidruro dialquilaluminico. -



16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho agente activante es cloruro dietilaluminio. -----

17.- "MÉTODO PARA PRODUCIR POLÍMEROS OLEFINICOS".-

5.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA 30 JUNIO 1978  
P.A. M. CURELL SUÑOL