

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 476.425	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 28-12-78	

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

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NÚMERO 159997/52	62 FECHA 28 de diciembre de 1.977	63 PAIS Japón
67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01G	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN COMPONENTE CATALITICO DE TRICLORURO DE TITANIO.		
70 SOLICITANTE (S) TOYO STAUFFER CHEMICAL CO., LTD		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 7-7, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japón		
71 INVENTOR (ES) Yoshikazu Takahashi Yoichi Sunada Masaru Takahashi		
72 TITULAR (ES)		
73 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de un componente catalítico de tricloruro de titanio, de alta actividad, que puede utilizarse ventajosamente en la fabricación de polímeros de alfa-olefinas altamente estereoespecíficos, mediante un método de homo- ó co-polimerización de alfa-olefinas en el cual se puede producir un polímero altamente cristalino en presencia del citado componente catalítico y de un compuesto de organo-aluminio.

El procedimiento de la invención para preparar el citado componente catalítico de tricloruro de titanio, de utilidad en la polimerización de alfa-olefinas, comprende disolver en un hidrocarburo alifático saturado y/o hidrocarburo alicíclico tetracloruro de titanio, un compuesto de éter orgánico y un compuesto de organo-aluminio de fórmula genérica AlR_nX_{3-n} , en la que R representa un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno o hidrógeno y n es un número real cuyo valor es $0 < n \leq 3$, añadiéndose el compuesto de organo-aluminio a una temperatura del disolvente de 55°C o inferior, en presencia concomitante de un haluro de hidrocarburo aromático y, a continuación, elevar la temperatura del disolvente a un valor comprendido entre 45 y 150°C, en un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y 24 horas, para separar de dicha solución el componente catalítico de tricloruro de titanio con un diámetro de partícula uniforme comprendido entre 10 y 1000 micras la característica más importante del componente catalítico de tricloruro de titanio obtenido según el procedimiento de esta invención, es que el diámetro medio de partículas del mismo pueda ajustarse dentro de la amplia gama de 10 a 1000 micras, con lo que el componente catalítico así obtenido es de alta actividad cuando se utiliza para la polimerización de alfa-olefinas.

Por otra parte y llevando a cabo la homo- ó co-poli

merización de una alfa-olefina, en presencia del catalizador preparado según esta invención, en combinación con un compuesto de organo-aluminio, puede prepararse un polímero con un diámetro de partícula extremadamente uniforme y, en adición, pueden omitirse o simplificarse los procesos de eliminación de cenizas y de lavado que normalmente son considerados como indispensables en la producción de un polímero de alfa-olefinas. Igualmente, y de acuerdo con esta invención, puede omitirse el proceso de granulación.

Hasta el presente, es necesario que los componentes catalíticos utilizables para la polimerización de alfa-olefina, tengan una actividad de polimerización suficientemente alta para permitir la omisión de los procesos de eliminación de cenizas y de lavado para la separación de un residuo catalítico y del polímero no estereoespecífico del polímero producido; Igualmente, el componente catalítico debe tener una elevada productividad hacia el polímero estereoespecífico; debe tener un diámetro de partícula adecuado junto con el polímero producido y debe tener un tamaño de partícula uniforme. La razón de estos requerimientos reside en el hecho de que los componentes catalíticos y los polímeros producidos por los métodos convencionales, tienen, en estado pulverulento, tamaños de partícula desiguales con lo que resulta difícil llevar a cabo los procesos de separación, secado y transporte. Esto ha producido inconvenientes en las operaciones de fabricación y, por tanto, ha constituido una disminución de la producción industrial.

Igualmente, es deseable que el componente catalítico para dichos fines permita la omisión del proceso de granulación en la fabricación de alfa-olefinas. En una planta de fabricación de polímeros de alfa-olefina, utilizando un componente

catalítico de tricloruro de titanio obtenido por un método convencional, se seca el polímero en polvo obtenido del proceso de polimerización, se granula entonces el polímero a través de operaciones de fusión, amasado, extrusión y moldeo y se transporta como polímero para los procesos de transformación. En dicha planta de fabricación de polímeros de alfa-olefinas, el proceso de granulación constituye un porcentaje muy elevado del costo de la instalación y consume por otra parte una gran cantidad de energía. Es posible preparar un componente catalítico que permita la fabricación de un polímero altamente homogéneo en lo que se relaciona a la distribución del diámetro de partículas, sin incluir partículas poliméricas diminutas, y no solo realzando la eficacia de la planta de fabricación de los polímeros sino también cancelando los inconvenientes del proceso de granulación del polímero obtenido. Por consiguiente, esto evitaría la necesidad de grandes costos en instalaciones y consumo de energía y contribuiría enormemente a la racionalización de los procesos de fabricación de polímeros. Por tanto, ha constituido una meta altamente deseada el hallazgo de un componente catalítico ideal.

Hasta el presente, los catalizadores Ziegler-Natta han sido utilizados generalmente en la polimerización de alfa-olefinas. Un ejemplo típico de dichos catalizadores es un sistema catalítico consistente en una combinación de una mezcla eutéctica de tricloruro de titanio de tipo delta-cloruro de aluminio (denominada a continuación mezcla eutéctica de tipo delta) y un compuesto de organoaluminio. La mezcla eutéctica de tipo delta se obtiene por pulverización y activación, de acuerdo con un método conocido, y empleando un molino de bolas, un molino vibratorio o similar, de una mezcla eutéctica de tricloruro de titanio de tipo gamma-cloruro de aluminio (denominada a continuación mezcla eutéctica de tipo gamma) que se obtiene

por reducción de tetracloruro de titanio con polvo de aluminio en presencia de cloruro de aluminio. Sin embargo, con la mezcla eutéctica de tipo delta empleada como componente catalítico para la polimerización de alfa-olefinas, la actividad de polimerización y la productividad de polímero estereoespecífico resultan bajas y no son satisfactorias. Hasta el presente, se han propuesto muchos métodos para el reformado de la mezcla eutéctica de tipo delta, incluyendo, por ejemplo: (1) un método para co-pulverizar la mezcla eutéctica de tipo delta o la mezcla eutéctica de tipo gamma y un agente de reformado tal como un compuesto donador de electrones, o bien permitir que reaccionen entre sí; (2) un método para lavar la mezcla eutéctica de tipo gamma o de tipo delta con un disolvente de hidrocarburo inerte; y (3) un método para calentar la mezcla eutéctica de tipo gamma o de tipo delta. El reformado o desnaturalización por estos métodos mejora en un cierto grado la actividad de polimerización del componente catalítico y la productividad de un polímero estereoespecífico. Dichos métodos, sin embargo, son totalmente incapaces de controlar el diámetro de partícula del componente catalítico y también se encuentran lejos de satisfacer el requerimiento de evitar la necesidad de los procesos de eliminación de cenizas y de lavado.

Recientemente, se han desarrollado algunos componentes catalíticos que tienen una elevada actividad de polimerización y que aseguran un alto grado de productividad de un polímero estereoespecífico. En la publicación de patente japonesa No. 47/34478 se describe un método para la obtención de tales componentes catalíticos. En este método, (1) se prepara un tricloruro de titanio de tipo beta por reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto de organoaluminio a baja tempe-

ratura; (2) se separa una porción del compuesto de aluminio de la mezcla eutéctica de tricloruro de titanio de tipo beta por tratamiento de esta última con un agente complejante; y (3) se trata termicamente el tetracloruro de titanio para obtener una
5 mezcla eutéctica de tipo delta que presenta un color púrpura oscuro. El componente catalítico tiene una excelente actividad de polimerización varias veces mayor que la actividad del componente catalítico de la mezcla eutéctica de tipo delta que se obtiene por el procedimiento de polimerización antes indicado.
10 Sin embargo, este método de preparación del componente catalítico tiene los siguientes inconvenientes: (1) se requiere para su producción un largo periodo de tiempo; (2) requiere una gran cantidad de líquido de lavado del componente catalítico; (3) produce una gran cantidad de líquido residual conteniendo iones
15 titanio y aluminio; (4) necesita consecuentemente el empleo de una gran cantidad de un reactivo de neutralización, necesitando así una mayor cantidad de energía para evitar problemas de contaminación ambiental y recuperar el disolvente utilizado. Todo esto se traduce en un costo de fabricación del catalizador muy
20 elevado.

Para eliminar los inconvenientes antes indicados, se han propuesto otros métodos mejorados para la fabricación del componente catalítico. Estos métodos mejorados incluyen: 1) el
25 método descrito en las publicaciones de patentes japonesas Ncs. 51/16298 y 51/76196 en donde un líquido obtenido por tratamiento de tetracloruro de titanio, en presencia de un compuesto de éter orgánico, con un compuesto de organoaluminio de fórmula general AlR_nX_{3-n} , en donde R es un grupo alquilo de 1 a 10
átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y n es un número
30 real cuyo valor es 0 n 3, se pone en contacto con un agente

de liberación tal como un ácido de Lewis, a una temperatura no superior a 150°C; (2) una mejora con respecto al método antes indicado en (1) sin utilizar el citado agente de liberación; éste método mejorado ha sido descrito en la solicitud de patente japonesa No. 52/47594; (3) el método descrito en la solicitud de patente japonesa No. 51/94496 en donde se separa un componente catalítico de tricloruro de titanio utilizando cristales de nucleación en la realización del método establecido anteriormente en el punto (1); (4) el método descrito en la solicitud de patente japonesa No. 51/90998 en donde se separa un componente catalítico de tricloruro de titanio variando la temperatura operativa en la realización del método establecido anteriormente en el punto (1). Cada uno de éstos métodos de fabricación del componente catalítico no necesitan el empleo de un disolvente en grandes cantidades y, consecuentemente, producen líquidos residuales solamente en pequeñas cantidades. Sin embargo, cada uno de ellos tiene el inconveniente de que el diámetro medio de partícula del complemento catalítico de tricloruro de titanio resultante es como máximo de 30 micras aproximadamente, midiendo normalmente solo varias micras. De éste modo, el componente catalítico se obtiene con un tamaño de partícula extremadamente pequeño siendo también pequeña la densidad aparente del mismo, lo cual hace difícil la manipulación del componente catalítico. En adición, cuando el componente catalítico se emplea para la polimerización de alfa-olefinas, el diámetro de partícula y la densidad aparente del polímero producto son pequeños y también es baja la productividad del polímero estereoespecífico.

Como anteriormente se ha descrito, las propiedades de los componentes catalíticos para la polimerización de alfa-olefinas por métodos convencionales y las propiedades de los po-

límeros de alfa-olefínicos polimerizados en presencia de dichos componentes catalíticos, no son satisfactorios. Por lo tanto, es deseable mejorar adicionalmente estos componentes catalíticos convencionales.

5 La entidad solicitante de esta solicitud ha llevado a cabo estudios cuidadosos para encontrar un método de producción de un componente catalítico de tricloruro de titanio que tenga un elevado grado de actividad de polimerización así como una elevada productividad hacia un polímero estereoespecífico y que,
10 al mismo tiempo, permita un control libre del diámetro de partícula y, en consecuencia, permita el control, en la forma deseada, del diámetro de partícula del polímero de α -olefina resultante. Como resultado de éstos estudios, se ha llegado a completar la presente invención.

15 Por consiguiente, el objeto de ésta invención, es un procedimiento para preparar un componente catalítico de tricloruro de titanio, de utilidad en la polimerización de α -olefinas, caracterizado porque comprende preparar una solución en un hidrocarburo alifático saturado y/o hidrocarburo alicíclico,
20 de tetracloruro de titanio, un compuesto de éter orgánico y un compuesto de organo-aluminio de fórmula general AlR_nX_{3-n} (en donde R es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno o hidrógeno y n es un número real cuyo valor es $0 < n \leq 3$, añadiéndose el compuesto de organoalumi-
25 nio a una temperatura del disolvente de 55°C o inferior, en concomitante de un haluro de hidrocarburo aromático y, a continuación, elevar la temperatura del disolvente a un valor comprendido entre 45 y 150°C, durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 24 horas, para separar de la solución un componente ca-
30 talítico de tricloruro de titanio que tiene un diámetro de par-

tícula uniforme comprendido entre 10 y 1.000 micras, cuyo tamaño de partícula es ajustable libremente dentro de ésta gama, y teniendo el componente catalítico un diámetro de partícula altamente uniforme y exhibiendo un elevado grado de actividad de polimerización para dar un polímero estereoespecífico en alto grado de productividad.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para la homo- ó co-polimerización de α -olefinas, en donde la polimerización se efectua en presencia del citado componente catalítico, para obtener un polímero altamente estereoespecífico que tiene un diámetro de partícula muy uniforme.

En la presente invención, es necesario que el disolvente utilizado para disolver el tetracloruro de titanio, el compuesto de éter orgánico y el compuesto de organoaluminio, se prepare permitiendo la existencia de un haluro de hidrocarburo aromático en el hidrocarburo alifático saturado y/o hidrocarburo alicíclico. Esto hace posible el ajuste del diámetro de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio, en la forma deseada, Por otra parte, si el disolvente solamente consiste en hidrocarburo alifático saturado y/o hidrocarburo alicíclico, en ausencia del haluro de hidrocarburo aromático, o si el disolvente solamente consiste en el hidrocarburo aromático, se produciría un componente catalítico de tricloruro de titanio con un tamaño de partícula extremadamente fino, con lo que apenas podrían obtenerse los objetos y efectos de la presente invención, y cuyo componente catalítico apenas sería utilizable en la polimerización de α -olefinas.

Esto es lo que constituye el descubrimiento sorprendente, desconocido por la técnica anterior, y que hace que la invención sea de gran significado en aplicaciones industriales.

El componente catalítico de tricloruro de titanio tiene un elevado grado de actividad y también una elevada productividad hacia un polímero estereoespecífico, de manera que los procesos de eliminación de cenizas y de lavado pueden omitirse o simplificarse. Además, el componente catalítico de tricloruro de titanio obtenido de acuerdo con ésta invención y el polímero obtenido a partir del empleo de éste componente catalítico, tienen respectivamente, un diámetro de partícula altamente uniforme. Además de éstas ventajas, el diámetro de partícula puede ajustarse en la forma deseada, de manera que las propiedades tales como fluidez pueden ajustarse a los valores adecuados para utilizarse en cualquier tipo de planta. Otra característica ventajosa de la invención es que la capacidad de ajuste del polímero resultante a cualquier diámetro de partícula deseado, hace posible la omisión del proceso de granulación. Los objetos y características de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la misma:

El halógeno del haluro de hidrocarburo aromático, a utilizar de acuerdo con la invención, es seleccionado preferiblemente del grupo consistente en cloro, bromo, yodo y fluor. Tomando como ejemplos los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos aromáticos bromados, el haluro de hidrocarburo aromático puede elegirse del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno, clorotolueno, cloroxileno, cloroetilbenceno, diclorobenceno, diclorotolueno, dicloroxileno, triclorobenceno, triclorotolueno, clorobromobenceno, etc., y los hidrocarburos aromáticos bromados pueden elegirse del grupo consistente en bromobenceno, bromotolueno, bromoxileno, bromoetilbenceno, dibromobenceno, dibromotolueno, dibromoxileno, tribromobenceno, tribromotolueno, etc. De todos

5 hidrocarburos aromáticos clorados y bromados, es preferible el empleo de clorobenceno, clorotolueno, cloroxileno, diclorobenceno, diclorotolueno, dicloroxileno, bromobenceno, bromotolueno, bromoxileno, dibromobenceno, dibromotolueno, dibromoxileno, etc.

10 El hidrocarburo alifático saturado es un compuesto que tiene un punto de ebullición de al menos 65°C y con preferencia superior a 80°C. Por ejemplo, el hidrocarburo alifático saturado debe elegirse del grupo consistente en n-hexano, n-heptano, n-octano y n-decano. El hidrocarburo alicíclico tiene preferiblemente un punto de ebullición de 65°C y superior y puede elegirse, por ejemplo, entre ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, metilciclohexano, etc.

15 Según uno de los métodos de ajuste del diámetro de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio, disponiéndose un haluro de hidrocarburo aromático en el hidrocarburo alifático saturado y/o hidrocarburo alicíclico (denominándose esta mezcla a continuación disolvente mixto), el diámetro de partícula puede controlarse en la forma deseada ajustando la concentración del haluro de hidrocarburo aromático en el disolvente mixto. Por otra parte, y permitiendo que el componente catalítico de tricloruro de titanio se separe en presencia del haluro de hidrocarburo aromático, la temperatura del disolvente mixto se eleva a un valor comprendido entre 45 y 150°C, con preferencia entre 65 y 120°C y más preferiblemente entre 75 y 110°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y 24 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 12 horas y más preferiblemente entre 1 y 8 horas. La concentración del haluro de hidrocarburo aromático en el disolvente mixto es de 20 a 70% en volúmen, con preferencia de 25 a 65 % en volúmen y más preferiblemente de 30 a 60 % en volúmen. Dentro de esta gama de

20

25

30

concentraciones, el diámetro de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio producido llega a ser más pequeña al aumentar la concentración de haluro de hidrocarburo aromático. Por el contrario, el diámetro de partícula es mayor a medida que disminuye la concentración de haluro de hidrocarburo aromático. El diámetro de partícula de un componente catalítico de tricloruro de titanio producido con una concentración de haluro de hidrocarburo aromático en el disolvente mixto establecida, por ejemplo, en un valor por debajo del 20 % en volumen, llega a ser desigual y la actividad de polimerización y la estereoespecificidad del polímero resultante son extremadamente pobres. Por otra parte, cuando la concentración del haluro de hidrocarburo aromático supera al 70 % en volumen, el diámetro de partícula de un componente catalítico así producido llega a ser tan pequeño que hacen difíciles los procesos de filtración y lavado del componente catalítico, obteniéndose así una menor productividad del componente catalítico.

El tetracloruro de titanio se emplea en una proporción de 5 moles o menos por cada litro del disolvente mixto, con preferencia en una proporción de 2 moles menos y más preferiblemente en una proporción de 1,5 moles y menos. No existe ninguna limitación particular en cuanto al límite inferior de la cantidad de tetracloruro de titanio. Sin embargo, teniendo en cuenta la productividad del componente catalítico de tricloruro de titanio, es preferible fijar el límite inferior en 0,01 moles.

El compuesto de éter orgánico a utilizar según esta invención, es con preferencia un compuesto de fórmula general ROR' en donde R y R' son grupos alquilo, iguales o diferentes, teniendo al menos uno de ellos un número de átomos de car-

bono no superior a 5. El compuesto puede elegirse del grupo consistente en di-n-amileter, di-n-butileter, di-n-propileter, n-amil-n-butileter, n-amilisobutileter, n-butil-n-propileter, n-butilisoamileter, n-propil-n-hexileter, n-butil-n-octileter, etc. De todos estos compuestos, el mejor resultado lo proporciona el di-n-butileter. El compuesto de éter orgánico se emplea en una cantidad de 0,8 a 3 moles por mol de tetracloruro de titanio y con preferencia en una cantidad de 1 a 2,5 moles. Si el compuesto de éter orgánico se utiliza en una cantidad inferior a 0,8 moles por mol de tetracloruro de titanio, la actividad de polimerización del componente catalítico de tricloruro de titanio disminuiría y se traduciría en un menor grado de productividad de polímero estereoespecífico. Por el contrario, si la cantidad de compuesto de éter orgánico excede de 3 moles por mol de tetracloruro de titanio, esto no solo disminuiría la actividad de polimerización y la productividad de polímero estereoespecífico, sino que también disminuiría el rendimiento en componente catalítico.

El compuesto de organoaluminio a utilizar de acuerdo con esta invención, es con preferencia un compuesto de fórmula general AlR_nX_3-n en donde R es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno o hidrógeno y n es un número real cuyo valor es $0 < n \leq 3$. El compuesto en donde n es 3, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo consistente en trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, triisohexilaluminio, tri-n-octilaluminio, etc. El compuesto en donde X es un átomo de hidrógeno puede seleccionarse del grupo consistente en hidruro de dimetilaluminio, hidruro de metilaluminio, hidruro de

dietilaluminio, hidruro de etilaluminio, hidruro de di-n-butil-
aluminio, dihidruro de n-butilaluminio, hidruro de diisobutil-
aluminio, dihidruro de isobutilaluminio, hidruro de di-n-pentil-
aluminio, hidruro de di-n-hexilaluminio, hidruro de diisohexil-
5 aluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, etc. Para los compues-
tos en donde X es un átomo de halógeno, y tomando los cloruros
como ejemplos, el compuesto puede elegirse del grupo consisten-
te en cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio,
cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio,
10 cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-pentilaluminio,
cloruro de di-n-hexilaluminio, cloruro de diisohexilaluminio,
cloruro de di-n-octilaluminio, sesqui-cloruro de metilaluminio,
sesqui-cloruro de n-propilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio,
dicloruro de isobutilaluminio, dicloruro de n-hexilaluminio,
15 dicloruro de isohexilaluminio, etc.

El compuesto de organoaluminio puede diluirse en
un grado adecuado con un hidrocarburo aromático tal como ben-
ceno, tolueno, xileno, etc., o con el haluro de hidrocarburo
aromático, hidrocarburo alifático saturado o hidrocarburo alicí-
20 clico que se utiliza para la preparación del disolvente mixto
según la invención, o con una mezcla de los anteriores.

El compuesto de organoaluminio se utiliza para re-
ducir titanio tetravalente a titanio trivalente. Teóricamente,
resulta suficiente la adición de compuesto de organoaluminio en
25 una cantidad equivalente al titanio tetravalente. Sin embargo,
y en presencia del haluro de hidrocarburo aromático, la cantidad
de compuesto de organoaluminio está interrelacionada también
con el diámetro de partícula del componente catalítico de tricloro-
ruro de titanio a obtener. A la vista de esta interrelación, es
30 preferible añadir el compuesto de organoaluminio en una cantidad

de 0,3 a 1,8 equivalentes del tetracloruro de titanio. La adición del compuesto de organoaluminio en una cantidad inferior a 0,3 equivalentes disminuye grandemente el rendimiento en componente catalítico de tricloruro de titanio. Por el contrario, la
5 adición del compuesto de organoaluminio en una cantidad superior a 1,8 equivalentes, disminuye la actividad de polimerización y la productividad de polímero estereoespecífico. Igualmente, y dentro de esta gama de cantidades de adición de compuesto de organoaluminio, el diámetro de partícula del componente catalítico disminuye a medida que aumenta la cantidad de
10 adición.

En relación con otro método para llevar a cabo el ajuste del diámetro de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio, el diámetro de partícula puede ajustarse
15 también, según se desee, ajustando la composición del sistema de compuesto de éter orgánico/tetracloruro de titanio/compuesto de organoaluminio. Esto requiere igualmente la presencia del haluro de hidrocarburo aromático. De otro modo, no puede efectuarse, en el grado deseado, el ajuste del diámetro de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio obtenido. Por
20 ejemplo, cuando las concentraciones del compuesto de éter orgánico y de tetracloruro de titanio se establecen en valores fijos, el diámetro de partícula del componente catalítico llega a ser más pequeño a medida que aumenta la concentración del
25 compuesto de organoaluminio. Además, cuando las concentraciones de tetracloruro de titanio y de compuesto de organoaluminio quedan establecidas en valores fijos, el diámetro de partícula del componente catalítico obtenido disminuye a medida que aumenta la concentración del compuesto de éter orgánico.

30 A continuación, se ofrece un ejemplo del procedi-

miento para la fabricación del componente catalítico de tricloruro de titanio. El tetracloruro de titanio y el compuesto de éter orgánico se disuelven en el disolvente mixto, bien por separado o bien en forma de un complejo. A continuación, se añade el compuesto de organoaluminio. Es necesario que la temperatura del disolvente mixto no exceda de 55°C, estando situada con preferencia por debajo de 50°C y más preferiblemente por debajo de 45°C, cuando se añade el compuesto de organoaluminio. Si el compuesto de organoaluminio se añade a una temperatura del disolvente superior a 55°C, el tetracloruro de titanio se reduciría inmediatamente y entonces se separaría el componente catalítico de tricloruro de titanio en un estado de partículas diminutas. Esto no solo hace difícil el ajuste del tamaño de partícula sino que también dificulta la filtración y lavado del componente catalítico, disminuyendo de este modo la productividad.

Después de la adición del compuesto de organoaluminio, la temperatura del disolvente mixto se eleva a un valor comprendido entre 45 y 150°C, con preferencia entre 65 y 120°C y más preferiblemente entre 75 y 110°C. El periodo de tiempo requerido para elevar la temperatura a los citados valores, es de 10 minutos a 24 horas, con preferencia de 30 minutos a 12 horas y más preferiblemente de 1 hora a 8 horas, aunque depende también de la diferencia de temperatura entre los valores de temperatura antes y después del momento de elevar la temperatura. Esto se requiere para reducir el tetracloruro de titanio con el compuesto de organoaluminio y obtener el componente catalítico de tricloruro de titanio con un diámetro de partícula altamente uniforme. Si la temperatura se eleva rápidamente en un corto periodo de tiempo, es decir en menos de 10 minutos, desde la temperatura a la cual se añade el compuesto de organoaluminio, el

diámetro de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio obtenido es desigual. Por el contrario, cuando el proceso de elevación de la temperatura se efectúa en un largo periodo de tiempo, por ejemplo superior a 24 horas, dicho proceso no trae consigo un efecto particularmente mayor. Por otra parte, cuando la temperatura es inferior a 45°C, la reacción de reducción tiene lugar a una velocidad lenta, lo cual se traduce en una pobre productividad. Por el contrario, el límite superior de la temperatura debe determinarse a una temperatura menor que el punto de ebullición del compuesto que tiene el punto de ebullición más bajo entre los componentes del disolvente mixto incluyendo el hidrocarburo alifático saturado o hidrocarburo alifático y el haluro de hidrocarburo aromático. El límite superior se establece normalmente en 150°C.

Terminado el proceso de elevación de la temperatura, es preferible retener la temperatura así elevada durante un periodo de varios minutos a varias decenas de minutos, para asegurar el término de la reacción de reducción, si bien no existe ninguna limitación particular en cuanto a la longitud de dicho periodo.

Mediante el proceso antes indicado, es posible obtener un nuevo componente catalítico de tricloruro de titanio que tiene un diámetro de partícula altamente uniforme, ajustado, según se desee, entre 10 y 100 micras. El componente catalítico así obtenido se lava totalmente con disolvente hidrocarbonado o con un disolvente de haluro de hidrocarburo aromático. Después del lavado, el componente catalítico puede almacenarse bien en estado similar a una lechada o bien en estado seco mediante procesos de filtración y secado.

El componente catalítico de tricloruro de titanio

se utiliza para formar un sistema catalítico para la polimerización de alfa-olefinas en combinación con un compuesto de organoaluminio de fórmula general AlR_nX_{3-n} en donde R es un grupo alquilo, X es un átomo de halógeno y n es un número real cuyo valor es $0 < n \leq 3$. El compuesto de organoaluminio puede elegirse del grupo consistente en trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, etc. La cantidad de componente catalítico de tricloruro de titanio con respecto al compuesto de organoaluminio, puede determinarse dentro de una amplia gama, según se desee, por los expertos en esta materia. Sin embargo, la relación molar es normalmente de 1:1 a 1:20. Además, en la realización del método de polimerización de alfa-olefinas, el sistema catalítico puede utilizarse en combinación con un donador de electrones del tipo generalmente usado.

La polimerización se puede efectuar en suspensión, en donde se emplea como disolvente un hidrocarburo aromático tal como benceno, xileno, tolueno, etc., o un hidrocarburo alifático tal como heptano, hexano, octano, etc., o un hidrocarburo alicíclico tal como ciclohexano, cicloheptano, etc.; en fase líquida, utilizando un monómero licuado como disolvente; o en fase gaseosa utilizando un monómero en fase gaseosa. El modo de efectuar la polimerización puede ser continuo o discontinuo. La temperatura de polimerización es de 30 a 120°C, con preferencia de 50 a 100°C. La presión de polimerización está comprendida entre la atmosférica y 100 atmósferas, con preferencia entre la atmosférica y 50 atmósferas.

La alfa-olefina que puede homo- ó co-polimerizarse por el sistema catalítico de la presente invención, incluye

etileno, propileno, buteno-1,4-metilpenteno, etc. El ajuste del peso molecular del polímero puede efectuarse mediante un método conocido, utilizando hidrógeno o dietil-zinc.

5 Cuando la alfa-olefina se polimeriza utilizando el componente catalítico de tricloruro de titanio según el método de polimerización antes descrito, la actividad de polimerización es muy elevada y el polímero así obtenido tiene una alta estereoespecificidad y una elevada densidad aparente. Ajustándose adecuadamente, el tamaño de partícula del componente catalítico de tricloruro de titanio, el polímero tiene un diámetro de partícula altamente uniforme, del orden de 0,5 a 15 μ m. El polímero tiene una forma aproximadamente esférica, con buena fluidez y, a pesar de su gran diámetro de partícula, tiene también una buena propiedad de eliminación de cenizas.

15 La invención se entenderá más fácilmente con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales solamente han de ser considerados como ilustrativos de la invención y no como limitativos del alcance de la misma. Los símbolos que se utilizan para la descripción de estos ejemplos y de los ejemplos comparativos, tienen los siguientes significados:

20 a: Número de gramos (g-pp) del polímero producido en una unidad de periodo de tiempo (hora), a una unidad de presión (atmósfera) por gramo (g-cat) del componente catalítico (g-pp/g-cat. hr. atm.).

25 p: Número de gramos del polímero producido por gramo del componente catalítico.

H.I.: Un componente insoluble en n-heptano hirviendo en polímero sólido producido (g)/polímero sólido producido (g)/ X 100 (%).

I.I.: Polímero sólido producido (g) X H.I.

Polímero sólido producido (g) + polímero soluble en (%)
Disolvente de polimerización (g)

5 dc, dp: Valores de diámetro medio de partícula (micras) obtenidos midiendo, con un microscopio, los diámetros de 50 partículas de componente catalítico de tricloruro de titanio y del polímero obtenido.

ρ : Densidad aparente (g/ml) de un polímero insoluble en n-heptano hirviendo, medido de acuerdo con el método A ó B de ASTM-D-1895-69.

10 EJEMPLO 1

Preparación del componente catalítico de tricloruro de titanio:

 El interior de un matrás de cuatro cuellos, equipado con agitador, se reemplaza con nitrógeno seco. A continuación, se introducen en el matrás 250 ml de un disolvente mixto constituido por monoclorobenceno y n-heptano, conteniendo 33 % en volúmen de monoclorobenceno el cual se utiliza como haluro de hidrocarburo aromático. A continuación, se añaden 24,2 ml (0,22 moles - equivalente a 0,88 moles de $TiCl_4$ /litro de disolvente mixto) de tetracloruro de titanio. La solución mixta se mantiene a una temperatura comprendida entre 23 y 27°C. A la solución se añade, por goteo con agitación, 55,6 ml de di-n-butiléter (0,33 moles - la relación molar de di-n-butiléter al tetracloruro de titanio es equivalente a 1,5) en un periodo de 10 minutos. Terminado este proceso de goteo, se añade a la mezcla, en un periodo de 40 minutos, una solución preparada disolviendo 13,8 ml de cloruro de dietilaluminio (0,11 moles - la cantidad de adición del cloruro de dietilaluminio corresponde a un equivalente del tetracloruro de titanio) en 50 ml de monoclorobenceno. La solución se calienta entonces a 95°C en 4 horas.

30 A medida que la temperatura sube comienza a separarse el compo-

nente catalítico de tricloruro de titanio. Para completar la separación después del proceso de elevación de la temperatura, la solución se mantiene, sin embargo, a 95°C durante 30 minutos. A continuación, la materia separada se filtra inmediatamente en una atmósfera de nitrógeno seco. La torta obtenida de este modo se lava 2 veces con 100 ml de monoclorobenceno y 3 veces con 200 ml de n-heptano.

Después del proceso de lavado, la torta se seca a temperatura ambiente bajo presión reducida, para obtener 35 g de un componente catalítico de tricloruro de titanio que tiene un diámetro de partícula muy uniforme que, en promedio, mide 500 micras.

El componente catalítico de tricloruro de titanio así obtenido se analiza, encontrándose que el componente catalítico está compuesto de 27,6 % en peso de titanio, 60,9 % en peso de cloro, 0,19 % en peso de aluminio y 8,4 % en peso de di-n-butiléter. Además, el resultado de la medición por el método B.E.T. indica que el área superficial específica del componente catalítico es de 125 metros cuadrados/gramo.

Procesos de polimerización:

El interior de un matríz de polimerización, dotado con un brazo lateral y que tiene una capacidad de 1 litro, se seca separando totalmente la humedad del mismo. A continuación, se sustituye el interior del matríz con nitrógeno seco. Entonces, se añaden al matríz 400 ml de n-heptano, 106,9 mg de componente catalítico de tricloruro de titanio y 1,6 mmoles de cloruro de dietilaluminio. El nitrógeno situado dentro del matríz de polimerización se sustituye por propileno. La temperatura en el interior del matríz se eleva hasta 70°C con vibración y agitación y, con la presión interna del matríz mantenida en 2 kg/cm² relativos

con gas propileno, se efectua la polimerización de propileno durante 2,5 horas.

5 Terminada la polimerización, se detiene la agitación y la introducción de propileno; se purga el propileno no reaccionado; y se descompone entonces el catalizador introduciendo 100 ml de una mezcla alcohólica consistente en metanol e isopropanol en una proporción de mezcla de 3:1.

10 El polímero producido mediante este proceso de polimerización se recoge por filtración. A continuación, se obtienen 65,7 g de polipropileno a través de procesos de lavado y secado. El filtrado se evapora y se seca para recuperar 1,4 g de polipropileno que se había disuelto en el disolvente de polimerización. Los resultados de la polimerización se ofrecen en la Tabla 1.

15 EJEMPLOS 2-5

Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio variando la composición del disolvente mixto consistente en mono-clorobenceno y n-heptano, tal y como se muestra en la Tabla 1. Con la excepción de lo anterior, la preparación del componente catalítico y la polimerización del propileno se efectuan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1. Los resultados de estos experimentos de los ejemplos 2 a 5 se ofrecen en la Tabla 1.

25 Tabla 1: Preparación componente catalítico

Ejemplo No.	Concentración de monoclorobenceno (vol %)		Resultados de polimerización					
	dc		a	p	I.I.	dp	ρ	
1	33	500	82	615	95,5	3500	0,24	
2	30	1000	72	540	91,3	6000	0,21	
3	43	300	80	600	95,3	2100	0,30	
4	50	30	83	620	96,0	400	0,32	
5	60	10	83	622	95,0	90	0,24	

EJEMPLOS 6-8

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que:
 5 la composición del disolvente mixto consistente en monoclorobenceno y n-heptano se varía en la forma mostrada en la Tabla 2 y se utilizan 50 ml de n-heptano como diluyente para el cloruro de dietilaluminio. Los resultados de estos experimentos se ofrecen en la Tabla 2.

10 Tabla 2:

Ejem plo No.	<u>Preparación del componen te catalítico</u>		<u>Resultados de polimerización</u>				
	<u>Concentración de monocloro- benceno (vol %)</u>	<u>dc</u>	<u>a</u>	<u>p</u>	<u>I.I.</u>	<u>dp</u>	<u>ρ</u>
6	46,8	500	70	525	91,2	3400	0,24
7	50,0	300	75	62	93,5	2200	0,28
15 8	53,2	10	80	600	95,4	93	0,27

EJEMPLOS 9-10

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que:
 20 la composición del disolvente mixto consistente en monoclorobenceno y n-heptano se varía en la forma mostrada en la Tabla 3 y se utiliza, como diluyente para cloruro de dietilaluminio, una solución consistente en monoclorobenceno y n-heptano en una relación en volúmen de 1:1. Los resultados de estos experimentos se ofrecen en la Tabla 3.
 25

EJEMPLOS 11-13

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que:

se añade tetracloruro de titanio en la forma mostrada en la Tabla 4 y se añaden cloruro de dietilaluminio y di-n-butiléter de tal modo que su relación molar con respecto al tetracloruro de titanio tenga el mismo valor que el indicado en el ejemplo 1. Los resultados de estos experimentos se ofrecen en la Tabla 4.

5

Tabla 4:

Ejem plo No.	Preparación del componente catalítico		Resultados de polimerización				
	Cantidad añadida de tetracloruro de titanio (ml)	dc	a	p	I.I.	dp	ρ
11	147	60	85	640	96,9	820	0,32
12	110	40	51	380	95,5	520	0,31
13	84,6	25	33	250	90,2	370	0,25

10

EJEMPLOS 14-17

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que: la cantidad añadida de cloruro de dietilaluminio se ajusta a los valores mostrados en la Tabla 5 en una proporción equivalente al tetracloruro de titanio. Los resultados de los experimentos se ofrecen en la Tabla 5

15

20

Tabla 5:

Ejem plo No.	Preparación del componente catalítico		Resultados de polimerización				
	Proporción equivalente de cloruro de dietilaluminio/ $TiCl_4$	dc	a	p	I.I.	dp	ρ
14	0,30	20	53	400	92,3	250	0,26
15	1,0	500	82	615	95,5	3500	0,24
16	1,36	100	60	450	90,0	980	0,44
17	1,80	50	35	260	92,3	470	0,22

25

EJEMPLOS 18-21

5 La preparación de un componente catalítico de tri-
cloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectuan
del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que la
cantidad añadida de di-n-butiléter se ajusta a los valores mos-
trados en la Tabla 6 en una relación molar con respecto al te-
tracloruro de titanio. Los resultados de los experimentos se
ofrecen en la Tabla 6.

Tabla 6:

Ejem plo No.	Preparación del componente catalítico		<u>Resultados de polimerización</u>				
	Relación molar di-n-butileter/ TiCl ₄	dc	a	p	I.I.	dp	ρ
18	1,00	420	57	430	94,3	3000	0,32
19	1,82	50	67	500	93,5	680	0,24
20	2,00	40	64	483	91,0	520	0,22
21	2,50	30	60	450	90,0	400	0,21

EJEMPLOS 22-26

15 La preparación de un componente catalítico de tri-
cloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectuan
del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que:
en lugar de n-heptano, se utiliza, como se muestra en la Tabla 7,
20 varios tipos de hidrocarburos alifáticos saturados y/o hidrocar-
buros alicíclicos. Los resultados del experimento se ofrecen en
la Tabla 7.

Tabla 7

Ejem plo No.	<u>Preparación del componente catalítico</u>		<u>Resultados de polimerización</u>				
	Hidrocarburo alifático saturado	dc	a	p	I.I.	dp	ρ
22	hexano	200	77	580	93,2	1800	0,26
23	ciclohexano	230	81	610	94,8	2100	0,32
24	octano	480	80	600	95,0	3500	0,31
25	metilciclohexano	400	82	615	95,2	3000	0,32
26	n-decano	490	81	607	95,1	3500	0,31

EJEMPLOS 27-34

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que se utilizan varios tipos de haluros de hidrocarburos aromáticos, en lugar de monoclorobenceno, tal y como se ofrece en la Tabla 8. Los resultados de los experimentos se indican en la Tabla 8.

Tabla 8:

Ejem plo No.	<u>Preparación del componente catalítico</u>		<u>Resultados de polimerización</u>				
	Haluro de hidrocarburo aromático	dc	a	p	I.I.	dp	ρ
27	orto-cloro- tolueno	510	83	623	96,2	3600	0,28
28	1,2,4-tricloro- robenceno	300	83	620	95,3	2100	0,30
29	orto-dicloro- tolueno	380	83	622	95,1	2600	0,31
30	para-cloro- tolueno	500	82	615	95,8	3400	0,28
31	bromobenceno	430	80	600	93,2	3000	0,27
32	bromotolueno	250	71	530	90,5	2200	0,26
33	iodo-benceno	320	73	550	91,5	2400	0,28
34	fluorbenceno	350	64	480	92,3	2600	0,30

EJEMPLOS 35-37

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que se utilizan varios tipos de compuestos de éter orgánicos en lugar del di-n-butiléter, tal y como se muestra en la Tabla 9. Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla 9.

Tabla 9:

Ejem plo No.	Preparación del componente catalítico		Resultados de polimerización				
	Compuesto de éter orgánico	dc	a	p	I. I.	dp	ρ
35	dietiléter	120	47	350	90,3	1300	0,23
36	di-n-propiléter	150	60	450	93,5	1700	0,30
37	di-n-amiléter	170	69	520	94,0	1900	0,32

EJEMPLOS 38 - 42

La preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que se utilizan varios tipos de compuestos de organoaluminio en lugar del cloruro de dietilaluminio, tal y como se muestra en la Tabla 10. Los resultados de estos experimentos se ofrecen en la Tabla 10.

Tabla 10

Ejem plo No.	Preparación del componente catalítico		Resultados de polimerización				
	Compuesto de organo aluminio	dc	a	p	I. I.	dp	ρ
38	DEAL-H Véase Nota 1	520	81	610	97,0	3600	0,34
39	DIBAL-H " "	2 510	82	615	97,1	3500	0,33
40	EASC " "	3 30	80	600	95,8	420	0,34
41	EADC " "	4 35	73	550	96,0	400	0,35
42	DIBAC " "	5 450	80	600	96,6	3000	0,32

- NOTAS
1. DEAL-H: hidruro de dietilaluminio
 2. DIBAL-H: hidruro de diisobutilaluminio
 3. EASC: sesqui-cloruro de etilaluminio
 4. EADC: dicloruro de etilaluminio
 5. DIBAC: cloruro de diisobutilaluminio

EJEMPLOS 43-47

En la preparación de un componente catalítico de tricloruro de titanio, se varían, en la forma mostrada en la Tabla 11, la temperatura en el momento de añadir el cloruro de dietilaluminio y/o la temperatura de calentamiento. A excepción de ésto, el componente catalítico se prepara y el propileno se polimeriza utilizando el componente catalítico así obtenido, del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1. Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla 11.

Tabla 11

Ejem plo No.	Preparación del componente catalítico			Resultados de polimerización				
	Temp. adic. ción, °C.	Temp. ca lenta- miento °C.	dc	a	p	I.I.	dp	\bar{P}
43	40	95	430	80	600	93,8	3200	0,25
44	50	95	13	15	110	82,3	110	0,21
45	27	70	400	56	420	87,8	2900	0,24
46	27	80	450	83	620	95,0	3400	0,24
47	27	120	470	82	618	95,6	3600	0,25

EJEMPLOS 48-50

El interior de un autoclave de acero inoxidable, de 2 litros de capacidad, se reemplaza con nitrógeno seco. A continuación, el autoclave se llena con 160 mg del componente catalítico de tricloruro de titanio preparado en la forma mostrada en la Tabla 12, 5 mmoles de cloruro de dietilaluminio y 1 litro

de n-heptano seco en una atmósfera de gas nitrógeno seco. A continuación, se introducen en el autoclave 5 mmoles de hidrógeno gaseoso. La temperatura interior del autoclave se eleva entonces por calentamiento hasta 70°C.

5 A continuación, se suministra propileno al autoclave con presión y se efectúa la polimerización durante 2 horas manteniendo la temperatura y la presión en el interior del autoclave en 70°C y 10 kg/cm² relativos respectivamente. Terminada la polimerización, se purga el gas propileno que permanece en el
10 autoclave. Entonces, el componente catalítico se descompone por inyección de 100 ml de una solución consistente en metanol e isopropanol en una proporción de 3:1. La suspensión del polímero producido se filtra, se lava y se seca bajo presión reducida, para obtener un polímero sólido. Por otro lado, un polímero soluble que había sido disuelto en el disolvente de polimerización se recoge por evaporación del disolvente y mediante un proceso de secado. Los resultados de los experimentos de los ejemplos 48-50 se ofrecen en la Tabla 12.

Tabla 12

Ejemplo No.	Componente catalítico	Resultados de polimerización				
		a	p	I.I.	dp	\bar{P}
48	Componente catalítico del ejemplo 1	134	2960	96,4	10500	0,27
49	Componente catalítico del ejemplo 3	130	2860	96,0	6200	0,36
50	Componente catalítico del ejemplo 11	125	2750	95,5	3300	0,46

EJEMPLO 51

25 El interior de un autoclave de acero inoxidable de 2 litros de capacidad, y equipado con un agitador, se reemplaza con nitrógeno seco. A continuación, se introducen en el autoclave 44,5 mg de un componente catalítico de tricloruro de titanio,

5 preparado del mismo modo que en el ejemplo 1, y 4 mmoles de cloruro de dietilaluminio. Entonces, se suministran 10 mmoles de hidrógeno y 500 g de propileno licuado al autoclave con presión, para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora a 80°C. Después de 1 hora de polimerización, se detiene el calentamiento y la agitación y el propileno sin reaccionar se purga para obtener 134,4 g de un polímero. Los resultados de la polimerización son:

a = 75, p = 3020, H.I. = 95,3, dp = 12000 y $\rho = 0,30$

10 EJEMPLO 52

Antes del experimento, se sustituye con nitrógeno seco el interior de un autoclave de acero inoxidable de 2 litros de capacidad y equipado con un agitador. A continuación, se introducen en el autoclave 50 g de polipropileno estereoespecífico que había sido preparado por extracción de un polipropileno atáctico con n-heptano hirviendo y mediante secado, clasificación y desoxidación. Después de esto, se introducen en el autoclave 43 mg de un componente catalítico de tricloruro de titanio, que había sido preparado del mismo modo que en el ejemplo 1, y 100 ml de n-heptano conteniendo 4 mmoles de cloruro de dietilaluminio. A continuación, la temperatura inferior del autoclave se ajusta a 70°C y se inicia el suministro de propileno para llevar a cabo la polimerización en fase gaseosa bajo una presión de 25 kg/cm² relativos durante 2 horas. A continuación, se detiene la agitación, calentamiento y suministro de propileno y se purga el propileno sin reaccionar. Según esto, se obtienen 183,3 g de polipropileno. Los resultados de la polimerización son: a = 60, p = 3.100, H.I. = 93,7, dp = 9.500 y $\rho = 0,26$.

25 EJEMPLO 53

30 En un autoclave de acero inoxidable, de dos litros de capacidad y equipado con un agitador, se introduce un litro

de n-heptano, 5 mmoles de cloruro de cloruro de dietilaluminio y 50 mg de tricloruro de titanio que se había preparado del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1. La temperatura interior del autoclave se eleva por calentamiento hasta 70°C.

5 Se introduce en el autoclave una mezcla gaseosa de etileno-propileno conteniendo 4,5 % en volumen de etileno, para realizar la polimerización durante dos horas. Después de dos horas, se detiene el calentamiento, la agitación y el suministro de la mezcla gaseosa; la mezcla gaseosa no reaccionada se purga; y
10 el contenido del autoclave se filtra, se lava y se seca para obtener 157,5 g de un polímero. El polímero se analiza por medio de un espectro de absorción infrarroja, encontrándose que contiene 2,9 % en peso de etileno. Los resultados de éste experimento de polimerización son: $a = 143$, $p = 3.150$, I.I. =
15 $80,5$ y $\rho = 0,21$.

EJEMPLO 54

Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio y se polimeriza propileno del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que en la preparación del
20 componente catalítico de tricloruro de titanio, la adición de di-n-butiléter es de 0,5 moles por cada mol de tetracloruro de titanio. Los resultados de la polimerización son:
do = 15, $a = 7$, $p = 50$, I.I. = 65,5 y $dp = 200$.

EJEMPLO 55

25 Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio, de mismo exactamente que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añaden 4 moles de di-n-butiléter por cada mol de tetracloruro de titanio. Se obtienen de éste modo 20 g del componente catalítico. A continuación, y utilizando éste
30 componente catalítico, se efectua la polimerización de propileno

de la misma forma exactamente que en el ejemplo 1, para obtener los resultados siguientes: $a = 45$, $p = 337$ y I.I. = 82,5.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

5 De la misma manera que en el ejemplo 1, se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio, excepto que se utiliza una solución de mezcla consistente en tolueno y n-heptano, en lugar del disolvente mixto consistente en monoclorobenceno y n-heptano. Sin embargo, en el proceso de preparación, la materia separada se produjo en gran masa y era de una forma
10 inadecuada para utilizarse como componente catalítico. Por consiguiente, ésta masa masiva fue pulverizada. Utilizando la masa pulverizada como componente catalítico de tricloruro de titanio, se lleva a cabo la polimerización del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, para obtener los siguientes resultados: $a = 35$, $p = 263$, I.I. = 88,5 y $p = 0,29$.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 2-4

20 Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio y se efectua la polimerización de propileno con dicho componente del mismo modo exactamente que en el ejemplo comparativo 1, excepto que, en preparación del componente catalítico de tricloruro de titanio, la composición de la solución mezclada de tolueno y n-heptano se varia en la forma indicada en la tabla 13. Los resultados de la polimerización se ofrecen igualmente en la tabla 13. Es imposible ajustar el diámetro
25 de partícula del componente catalítico y el diámetro de partícula del polímero.

TABLA 13

Ejemplo compara- tivo No.	Preparación del componente ca- talítico Concentración de tolueno(vol%)	Resultados de polimerización					
		dc	a	p	I.I.	dp	ρ
2	20	—	77	577	93,0	—	0,28
3	40	—	82	615	90,1	—	0,31
4	60	—	81	607	89,0	—	0,27

5

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, excepto que el disolvente mixto consiste en monoclorobenceno y n-heptano y contiene 10 % en volumen de monoclorobenceno.

15

Sin embargo, el componente catalítico obtenido de ésta manera no es lo suficientemente uniforme en cuanto a la distribución del diámetro de partícula, el cual es de $dc = 12$. La polimerización de propileno se efectúa utilizando este componente catalítico de la misma manera exactamente que en el ejemplo 1, para obtener los siguientes resultados: $a = 25$, $p = 187$ y $I.I. = 78,5$.

20

EJEMPLO COMPARATIVO 6

Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio de la misma manera exactamente que en el ejemplo 1, excepto que el disolvente mixto consiste en monoclorobenceno y n-heptano, conteniendo 80 % en volumen de monoclorobenceno. Sin embargo, la materia separada a través del proceso contiene una gran cantidad de partículas diminutas inferiores a $dc=7$. Como consecuencia, los procesos de filtración y lavado fueron

25

difíciles de realizar. Después del secado, la materia así obtenida se encuentra en un estado pulverulento con una pequeña densidad aparente, siendo difícil de manejar. Con éste componente catalítico, la polimerización fue efectuada del mismo modo exactamente que en el ejemplo 1, para obtener los siguientes resultados: $a = 75$, $p = 562$, I.I. = 92,5, $dp = 65$ y $\rho = 0,18$.

EJEMPLO COMPARATIVO 9

Se prepara un componente catalítico de tricloruro de titanio exactamente del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto que la temperatura a la cual se añade el compuesto de organoaluminio se establece en 65°C. Sin embargo, el componente catalítico obtenido de éste modo contiene una gran cantidad de partículas diminutas y no es lo suficientemente uniforme en distribución del diámetro de partículas. La actividad, etc. del producto polimerizado utilizando este componente catalítico es de $a = 57$, $p = 428$ y I.I. = 91,4, cuyos valores son satisfactorios. Sin embargo, el polímero obtenido utilizando éste componente catalítico contiene una gran cantidad de partículas diminutas y también una distribución heterogénea del diámetro de partículas.

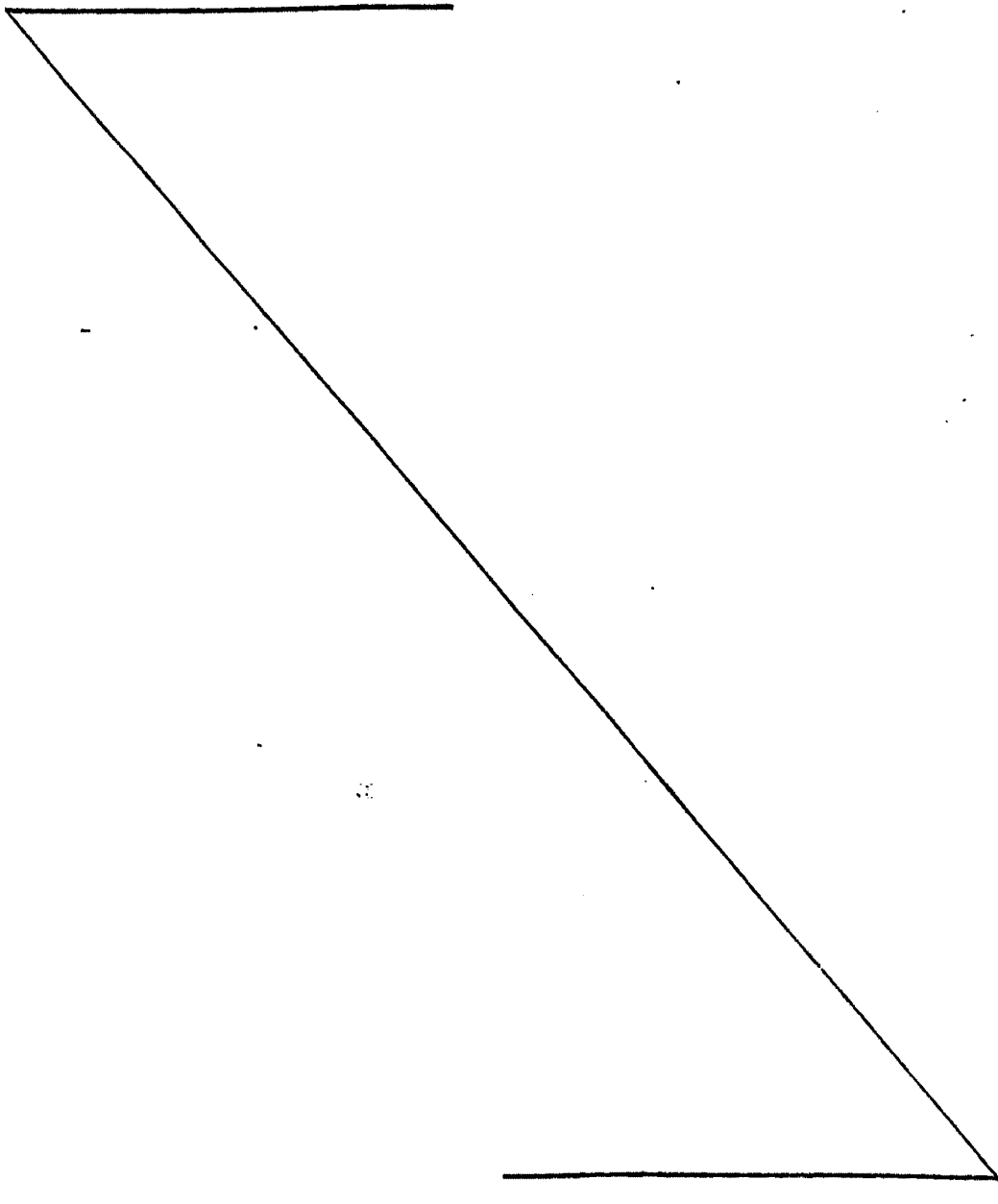
EJEMPLO COMPARATIVO 10

La preparación de un componente catalítico y la polimerización de propileno se efectúan del mismo modo exactamente que en el ejemplo 40, excepto que, en la preparación del componente catalítico, el proceso de elevación de la temperatura desde 45 a 95°C se efectúa en 5 minutos. Los resultados de la polimerización son: $a = 75$, $p = 562$, I.I. = 93,5 y $\rho = 0,30$. El diámetro de partícula del componente catalítico y el del polímero producto, no fueron, sin embargo, suficientemente uniformes y contenían, respectivamente una gran cantidad

de polvo y partículas diminutas.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de un componente catalítico de tricloruro de titanio, de utilidad para la polimerización de alfa-olefinas, caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) disolver tetracloruro de titanio en un hidrocarburo alifático saturado y/o hidrocarburo alicíclico como disolvente;

(b) añadir a la solución resultante un compuesto de éter orgánico;

(c) añadir a la mezcla resultante, a una temperatura del disolvente no superior a 55°C, un compuesto de organoaluminio, en presencia de 20 a 70% en volumen de un haluro de hidrocarburo aromático; y

(d) elevar la temperatura del disolvente a un valor comprendido entre 45 y 150°C, en un periodo de tiempo comprendido entre 10 minutos y 24 horas, para que se separe de la solución un componente de tricloruro de titanio con un diametro de partícula muy uniforme, cuyo valor medio puede ajustarse en la gama de 10 a 1.000 micras.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro de hidrocarburo aromático es un cloruro y/o bromuro de hidrocarburo aromático.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto de éter orgánico tiene la fórmula general ROR' en donde R y R' son grupos alquilo iguales o diferentes, teniendo al menos uno de dichos grupos alquilo un número de átomos de carbono no superior a 5.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula general AlR_nX_{3-n} en donde R es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno o hidrógeno y n es un número real tal que $0 < n \leq 3$.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el hidrocarburo alifático saturado tiene un punto de ebullición de al menos $65^{\circ}C$.

10 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el hidrocarburo alicíclico tiene un punto de ebullición de al menos $65^{\circ}C$.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se usó en una cantidad no superior a 5 moles por cada litro de disolvente mezclado; el compuesto de éter orgánico se usa en una cantidad de 0,8 a 3 moles para cada mol de tetracloruro de titanio; y el compuesto de organoaluminio se emplea en una cantidad de 0,3 a 1,8 equivalentes de dicho tetracloruro de titanio.

20 8.- Procedimiento de obtención de un componente catalítico de tricloruro de titanio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 FEB 1979
TOYO STAUFFER CHEMICAL CO., LTD.

J. M. GOMEZ AGUDO Y POMBA
F. F. Firmado: J. Gomez Agudo