



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 48000	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 29 Junio 1979	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO P 28 30 039.2	32 FECHA 7 Julio 1978	33 PAIS REPUBLICA FEDERAL ALEMANA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL COBF 1900, COBF 4/64	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR MIXTO"		
71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA		
72 INVENTOR (ES) 1) Dr. Kurt Rust. 2) Dr. Ludwig Brinkmann 3) Paul Lutz 1) e 3) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57)		
73 TITULAR (ES) La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón		

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR MIXTO".

Memoria descriptiva

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de un catalizador mixto destinado a la polimerización estéreo-específica de 1-olefinas, en especial en el sentido de obtener polipropileno isotáctico, en el que se pueda prescindir de una eliminación del catalizador.

5 Han sido descritos catalizadores, que han sido obtenidos recubriendo sales de partícula fina del tipo del cloruro de magnesio con halogenuros del titanio o del vanadio (compárese la patente estadounidense nº 3.238.146).
10 Con estos catalizadores, si bien se puede polimerizar propileno con rendimientos satisfactorios, adolecen en cambio del inconveniente de que únicamente se puede aplicar sobre el sustrato hasta 1 % en peso del halogenuro del metal de transición. El polipropileno obtenido con estos contac-
15 tos contiene por lo tanto cantidades relativamente grandes de restos del catalizador, teniendo por consiguiente que ser purificado después de la polimerización.

20 Son conocidos asimismo catalizadores para la polimerización de α -olefinas, que se producen mediante la reacción entre un compuesto organometálico de un metal de

los Grupos I a III del Sistema Periódico, y el producto
obtenido mediante molienda de un halogenuro parcialmente
reducido de un metal de transición con una cantidad de un
halogenuro de los grupos II ó III inferior a 50 % en moles
25 (compárese la patente estadounidense nº 3.130.003). Como
metal de transición parcialmente reducido se emplea con
preferencia $TiCl_3$, obtenido mediante reducción de $TiCl_4$
con hidrógeno o Ti. El halogenuro preferido de los metales
de los grupos II y III es cloruro de aluminio. La estereo-
30 especificidad de los polimerizados de propileno obtenidos
con estos catalizadores, si bien es satisfactoria, hace en
cambio precisa el rendimiento relativamente bajo una puri-
ficación del propileno. Otro inconveniente radica en que
el rendimiento baja considerablemente en presencia de
35 hidrógeno, que es necesario para la regulación del peso
molecular.

Igualmente ha sido descrito un sistema cataliza-
dor, que se obtiene haciendo reaccionar el producto de la
reacción entre un halogenuro de titanio y un compuesto
40 orgánico de aluminio, con el complejo a base de un haloge-
nuro de Friedel y Crafts y de un compuesto orgánico regula-
dor de la estereo-especificidad (compárese la patente de la
Gran Bretaña nº 1.001.020). Como halogenuros de Friedel y
Crafts se emplean, por ejemplo, cloruro de aluminio, cloru-
45 ro de cinc o cloruro de magnesio. Como compuestos estereo-

reguladores, que por lo general suelen ser compuestos do-
nantes de electrones, se utilizan, entre otros, triamida
del ácido hexametilfosfórico, éter difenilico o dimetilfor
mamida. Con el sistema catalizador descrito, si bien se
50 puede obtener un polipropileno con una estereo-especificidad
de más de 90 %, en cambio es insatisfactorio el rendimiento
alcanzable.

Ha sido descrito otro sistema catalizador que se
obtiene moliendo $TiCl_3$ con cloruro de magnesio (compárese
55 la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº
1.958.046). La cantidad de $TiCl_3$ asciende a este respecto
a menos de 50 % en peso, con relación al cloruro de magne
sio utilizado. Como activadores se emplean compuestos orgá
nicos de aluminio. Estos contactos proporcionan buenos re-
60 sultados en la polimerización de etileno, pero son poco
apropiados para la polimerización de propileno.

Han sido dados a conocer también catalizadores,
que se obtienen moliendo halogenuros de magnesio con com-
plejos a base de halogenuros de titanio con compuestos do
65 nantes de electrones, ascendiendo la cantidad de halogenuro
de titanio a 0,01 hasta 30 % en peso, con relación a la
cantidad de halogenuro de magnesio (compárese la patente
alemana nº 2.029.992). Como activadores se emplean compues
tos de alcohol de aluminio. Estos catalizadores proporci
70 nan buenos resultados en la polimerización de etileno,

pero son poco apropiados para la polimerización de propileno.

75 Son conocidos algunos catalizadores que fueron obtenidos moliendo halogenuros de magnesio o de manganeso con complejos a base de tetrahalogenuro de titanio y donan-
tes de electrones, siendo empleados, junto con el producto
de adición o sustitución a base de alquileno de aluminio y
compuestos donantes de electrones, para la polimerización
de propileno (compárese la solicitud de patente alemana
publicada nº 2.230.672). Estos catalizadores están caracte-
80 rizados por una alta actividad en la polimerización de propileno, la estereo-especificidad (índice isotáctico) es inferior a 94 %.

A pesar de los altos rendimientos, tampoco es
85 aquí la proporción de restos de catalizador suficientemente baja para todos los fines.

Finalmente se conoce un sistema catalizador, que
hace posible la polimerización de propileno con rendimientos
especialmente altos (compárese la solicitud de patente ale-
mana publicada nº 2.643.143). Cloruro de magnesio se muele
90 con un compuesto donante de electrones, en especial con un éster de un ácido carboxílico aromático, tal como el éster etílico del ácido benzoico. El producto de la molienda se hace reaccionar con una cantidad mayor de tetracloruro de
titanio. El componente catalizador así obtenido se lava
95 bien con un hidrocarburo. Como activador se emplea un trial

coñilo de aluminio en combinación con un éster de un ácido carboxílico aromático, tal como, por ejemplo, el éster etílico del ácido p-toluico.

100 El inconveniente de este sistema catalizador radica en la necesidad de trabajar con cantidades grandes de tetracloruro de titanio, puesto que únicamente se fija una cantidad pequeña de titanio. El polipropileno obtenido con este sistema catalizador contiene asimismo cantidades relativamente grandes de finos inferiores a 100 μ m. Lo perjudicial asimismo el alto contenido de cenizas, debido a la gran
105 cantidad de sustrato, y el contenido de Cl, superior a 50 ppm.

Existía por tanto el problema de hallar un sistema catalizador que proporcionara rendimientos tan altos, que
110 pudiera prescindirse de una preparación del polímero, y que además esté dotado de una estereo-especificidad suficiente, para que la proporción de polímero atáctico sea extremadamente pequeña. Además no debe el sistema catalizador requerir en su obtención ningún exceso de halogenuro de metal de transición, y el polímero obtenido deberá ser uniformemente
115 de grano grueso. Finalmente ha de ser bajo el contenido de halógeno en el polímero.

Se ha descubierto ahora que el problema mencionado puede ser resuelto si para ello se hace reaccionar un halogenuro de magnesio por lo pronto con un donante de electrones
120

y/o un ciclopolieno, el producto obtenido se pone en contacto con un compuesto que contenga $TiCl_3$, como activador se emplea un compuesto orgánico de aluminio suento de halógeno, y además se utiliza un estereo-regulador.

125

El objeto del invento es un procedimiento para la obtención de un catalizador mixto, mediante la puesta en contacto de un halogenuro de un metal de transición con un complejo de halogenuro de magnesio, y mezclando el producto de la reacción (= componente A) con un compuesto orgánico de aluminio suento de halógeno (= componente B), así como con un estereo-regulador (= componente C), procedimiento que éste caracterizado por el hecho de que para la obtención del componente A, el producto de la reacción entre un halogenuro de magnesio y un donante de electrones y/o un ciclopolieno se pone en contacto con el producto de la reacción que se obtiene mediante reducción a partir de t_2 tetracloruro de titanio mediante un compuesto organometálico de un metal de los grupos principales I a III del Sistema Periódico de los elementos, en un diluyente inerte y a una temperatura de $-50^{\circ}C$ hasta $+80^{\circ}C$, y porque como componente B se emplea un compuesto orgánico de aluminio suento de halógeno, y como componente C un compuesto del grupo constituido por ciclopolienos, ésteres fosfínicos, triésteres del ácido hexametilfosfórico, 1,2-dicloroetano y ésteres carboxílicos aromáticos.

130

135

140

145

El catalizador mixto conforme al invento consiste por consiguiente en:

- 150 A) un componente catalizador con contenido de tricloruro de titanio, que se obtiene poniendo en contacto a) el producto de la reacción entre un halogenuro de magnesio con un donante de electrones y/o un ciclopolieno, y b) el producto de la reacción que se obtiene mediante la reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organometálico de un metal de los grupos principales I a III del Sistema Periódico en un diluyente inerte, a temperaturas de -50° hasta +80°C;
- 155 B) un compuesto orgánico de aluminio exento de halógeno;
- C) un estereo-regulador.

160 Como halogenuro de magnesio se emplea con preferencia dicloruro de magnesio. Ahora bien, se pueda emplear también dibromuro de magnesio, si así se desea.

165 El producto de la reacción entre el halogenuro de magnesio y el donante de electrones y/o el ciclopolieno (a) puede obtenerse, de la manera conocida, en presencia o en ausencia de un disolvente inerte, a una temperatura de -20° hasta 100°C, por ejemplo, calentando el halogenuro de magnesio en una solución del reactivo, suspendiendo el halogenuro de Mg en el reactivo líquido, o moliendo conjuntamente los dos componentes, pudiendo producirse en la molienda también temperaturas más altas, por valor de fricción. La

170

temperatura óptima depende de la estabilidad térmica del donante de electrones empleado o respectivamente del ciclopentano.

175

180

Preferentemente se trabaja en ausencia de un disolvente, por ejemplo, moliendo el halogenuro de magnesio con el compuesto donante de electrones puro y/o el ciclopentano. La molienda se lleva a cabo a este respecto preferentemente en un molino vibratorio. El tiempo de molienda oscila entre 1 a 120 horas o también a más, con preferencia a 30 a 100 horas. Ahora bien se pueden aplicar también otros métodos de trituración, en los que se ejerzan sobre el material a triturar fuerzas de cizallado suficientemente grandes.

185

La relación molar entre el halogenuro de magnesio empleado y el compuesto donante de electrones y/o el ciclopentano oscila entre más de 2 : 1. Es preferible una relación molar de 3 a 15 : 1, y especialmente se prefiere una relación molar de 4,5 a 8 : 1.

190

El producto de la reacción entre halogenuro de magnesio y compuesto donante de electrones y/o ciclopentano, empleado para la obtención del componente A del catalizador, debe tener una superficie específica de al menos $1 \text{ m}^2/\text{g}$, con preferencia una superficie específica mayor que $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

195

Como compuestos donantes de electrones se pueden emplear éteres, amidas, aminas, ésteres, cetonas, nitrilos,

fosfinas, ésteres fosfínicos, fosforamidas, tioéteres o tioésteres. Los compuestos donantes de electrones empleados no deben contener en cambio ningún hidrógeno fijado a oxígeno, nitrógeno o azufre.

200 Compuestos donantes de electrones apropiados son, por ejemplo, éter dietílico, dioxano, anisol, dimetilacetamida, tetrametiletildiamina, éster etílico del ácido acético, acetona, acetofenona, acetonitrilo, benzonitrilo, trietilfosfina, trifenilfosfina, éster isobutilico del ácido metilatilfosfínico o trismida de ácido hexametilfosfórico.

205 Ahora bien, como compuestos donantes de electrones son preferibles ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como el éster etílico del ácido benzoico, el éster metílico del ácido benzoico, el éster etílico del ácido p-toluico, el éster metílico del ácido p-toluico, al éster etílico del ácido anísico o el éster metílico del ácido anísico.

210 Para la reacción con el halogenuro de magnesio son apropiados también ciclopolienos, tales como, por ejemplo, cicloheptatrieno-(1,3,5) ó ciclooctatetraeno.

215 El producto de la reacción (b) obtenido mediante reducción de tetracloruro de titanio con compuestos orgánicos metálicos de los elementos de los grupos principales I a III del Sistema Periódico, no es tricloruro de titanio puro, sino contiene compuesto organometálico fijado de manera desconocida.

220

Como agente reductor se emplean con preferencia compuestos orgánicos de aluminio de la fórmula general $AlR_{3-n}X_n$, significando R un radical alcohilo con 1 a 6 átomos de carbono, y X, R ó halógeno, mientras que n es igual a cero hasta 2. Ejemplos de tales compuestos son

225 dietilcloruro, dipropilcloruro, diisopropilcloruro y diisobutilcloruro de aluminio, con preferencia dietilcloruro de aluminio, o bien sesquicloruros alcohílicos de aluminio, que son mezclas equimolares de cloruro dialcohílico de

230 aluminio y dicloruro alcohílico de aluminio, con preferencia sesquicloruro etílico de aluminio, o también trialcohilos de aluminio, tales como trimetilo, trietilo, tripropilo, trisobutilo y tridiisobutilo, con preferencia trietilo de

235 aluminio y trisobutilo de aluminio, pero también los productos de la reacción de trialcohilos de aluminio o hidruros dialcohílicos de aluminio, que contengan radicales alcohilos con 1 a 6 átomos de carbono, con dienos que contengan 4 a 8 átomos de carbono. Un ejemplo para los com-

240 puestos citados en último lugar es el producto de la reacción del trisobutilo de aluminio o del hidruro diisobutílico de aluminio con isopropeno, que puede adquirirse en el comercio bajo el nombre "Aluminiumisoprenyl".

La reducción tiene lugar en un hidrocarburo alifático inerte, saturado y líquido, tal como butano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, o en una mezcla de

245

hidrocarburos, tal como, por ejemplo, una fracción de bencina con un intervalo de ebullición de 130^o hasta 170^oC, o bien en un hidrocarburo aromático líquido, tal como benceno, tolueno, xiloles. Con preferencia se emplea hexano, la fracción de bencina mencionada, o tolueno.

250

En la reacción del tetracloruro de titanio con los compuestos orgánicos de aluminio se puede proceder de modo que el tetracloruro de titanio, disuelto eventualmente en un hidrocarburo inerte, se agrega a una solución del compuesto orgánico de aluminio, o también a la inversa. Ahora bien, es posible también introducir los dos componentes al mismo tiempo en un medio de reacción inerte. Con preferencia se agrega al compuesto orgánico de aluminio al tetracloruro de titanio.

255

La relación molar entre el tetracloruro de titanio y el compuesto orgánico de aluminio en la reducción puede variar en la gama de 1 : 0,2 hasta 1 : 1,5; con preferencia se trabaja con una relación molar de 1 : 0,33 hasta 1 : 1,1.

260

La reducción de $TiCl_4$ por un compuesto orgánico de aluminio puede practicarse también en presencia de un éter; preferentemente se mezcla el éter con el tetracloruro de titanio, y después se agrega el compuesto orgánico de aluminio. Se emplean éteres de la fórmula general R^1-O-R^2 , en la que R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos, significando R^1 y R^2 un radical alcohilo con 2 a 18 átomos de

265

270

275 carbono. Ejemplos son el éter dietílico, el di-n-propílico, el di-n-butilico, el etil-n-butilico, el di-isoamílico, el dioctílico y el di-dodecílico, empleándose con preferencia el éter di-n-butilico y el éter diisoamílico. La relación molar entre el tetracloruro de titanio y el éter oscila a 1 : 0,3 hasta 1 : 1,5, preferentemente a 1 : 0,9 hasta 1 : 1,1.

280 En la reducción del tetracloruro de titanio con el compuesto orgánico de aluminio se trabaja a una temperatura de -50°C hasta +80°C, con preferencia a -20°C hasta +25°C.

285 Para completar la reducción se puede someter el producto de la reacción a un tratamiento térmico a una temperatura de 40 a 180°C; el tratamiento térmico puede tener lugar en una sola, pero también en dos etapas, por ejemplo a 60°C hasta 95°C en la primera etapa, y a una temperatura superior a 130°C en la segunda etapa.

290 En la reacción de tetracloruro de titanio con el compuesto orgánico de aluminio, eventualmente en presencia de éteres, se producen en el medio de la reacción productos de reacción solubles e insolubles. El producto insoluble de la reacción (b) puede ser aislado y liberarse de los productos solubles de la reacción mediante lavado con el disolvente empleado en la reducción.

295 Seguidamente se pone el producto de la reacción

entre el dihalogenuro de magnesio y el donante de electrones y/o el ciclopoliene (a) en contacto con el producto de la reacción del tetracloruro de titanio con un compuesto organometálico (b). A este respecto se puede emplear este último, o bien como sólido puro, separado del medio de la reacción, o bien junto con los otros productos procedentes de la reacción reductora. Ahora bien, es posible también emplear tan solo los productos solubles de la reacción.

La puesta en contacto tiene lugar preferentemente en un hidrocarburo inerte, incorporándose primeramente de manera ventajosa el producto de la reacción entre el tetracloruro de titanio y el compuesto organometálico (b), y agregándose el producto de la reacción (a), suspendido en un hidrocarburo inerte. Es posible también juntar a un mismo tiempo (a) y (b). Es especialmente preferible disponer previamente el componente (a), y agregar el componente (b). La puesta en contacto se realiza en el intervalo de temperatura de -50°C hasta 150°C , con preferencia de 20° a 100°C .

La cantidad de los reactivos (a) y (b) empleados es de importancia decisiva para la actividad de los catalizadores y para el contenido de cenizas y de halógeno de los polimerizados. El contenido de producto de la reacción halógeno de magnesio- donante de electrones y/o ciclopoliene (a) en el componente A del catalizador debe mantenerse lo más bajo posible. La cantidad empleada de tricloruro de ti

tanio debe ascender a más de 30 % en peso, con preferencia a 40 hasta 200 % en peso, y en especial a 50 hasta 140 % en peso, con relación al producto de la reacción (a).

325 La puesta en contacto de los componentes (a) y (b) para la obtención del componente A del catalizador mixto, componente que contiene tricloruro de titanio, puede efectuarse también mediante molienda en seco o molienda en un hidrocarburo. La puesta en contacto tiene lugar durante un lapso de tiempo de 10 a 600 minutos, con preferencia de 60 a
330 300 minutos.

Como compuesto orgánico de aluminio exento de halógeno (componente B) son apropiados sobre todo alcoholes de aluminio ramificados, no sustituidos, de la fórmula general AlR^3_3 , en la que R^3 significa un radical alcoholo con 1 a 10 átomos de carbono, tales como trimetilo de aluminio, trietilo de aluminio, triisobutilo de aluminio, tridisisobutilo de aluminio. Son apropiados asimismo los productos de la reacción entre triisobutilo de aluminio o hidruro de disobutilo de aluminio e isopreno, que se encuentran en el
335 comercio bajo el nombre de "Aluminiumisoprenyl". Especialmente apropiados son el trietilo de aluminio y el triisobutilo de aluminio. La relación molar entre el componente B y el componente A, con contenido de tricloruro de titanio, del catalizador mixto, debe oscilar en el procedimiento de acuerdo con
340 el invento entre 5 y 200:1, con preferencia entre 15 y 50 : 1.
345

El componente C del catalizador mixto consiste en un estero-regulador, que se elige del grupo formado por ciclopentanos, ésteres carboxílicos aromáticos, ésteres fosfínicos, triamidas del ácido hexametilfosfórico y 1,2-dingtoxi-benceno. Entre los ciclopentanos hay que destacar el cicloheptatrieno-(1,3,5) y el ciclooctatetraeno; de los ésteres carboxílicos aromáticos se emplean preferentemente metilbenzoato, etilbenzoato, éster etílico del ácido p-tolúico, éster metílico del ácido p-tolúico, éster etílico del ácido anísico y éster metílico del ácido anísico; de los ésteres fosfínicos, el éster isobutílico del ácido metilgtilfosfínico. Los compuestos pueden emplearse por sí solos o mezclados, por ejemplo, cicloheptatrieno-(1,3,5) con ésteres carboxílicos aromáticos, o cicloheptatrieno-(1,3,5) con ésteres metilgtilfosfínicos. El componente C no debe ser hecho reaccionar mediante mezcla con el componente B del catalizador mixto antes de la polimerización, sino debe incorporarse directamente en el recipiente de la polimerización. La cantidad de componente C del catalizador depende de la cantidad de componente B del catalizador. La relación molar entre componente B y componente A debe ser mayor que 1 : 1, con preferencia de 1,5 : 1 hasta 15 : 1.

Con la combinación de los componentes catalizadores A, B y C de acuerdo con el invento se obtiene un sistema catalizador mixto, con el que en la polimerización de

1-olefinas no solo se alcanza una actividad alta, sino también una alta estereo-especificidad.

Las 1-olefinas son las de la fórmula $CH_2 = CHR^4$, en la que R^4 significa un radical alcohilo con 1 a 8 átomos de carbono, Propileno, buteno-(1), penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-metilpenteno-(1) y 3-metilpenteno-(1) se polimerizan preferentemente con ayuda del catalizador conforme al invento, si bien en especial propileno. Además de para la homopolimerización, el catalizador mixto de acuerdo con el invento es apropiado, también para la polimerización de mezclas de estas olefinas entre sí y/o con etileno, ascendiendo el contenido en la mezcla de una de las 1-olefinas mencionadas a 99,6 a 94 % en peso, y el contenido de etileno, a 0,4 a 6 % en peso, con relación en cada caso a la cantidad total de los monómeros. Especialmente preferidas son mezclas de propileno con cantidades pequeñas de etileno, ascendiendo el contenido de etileno a 0,5 hasta 5, con preferencia a 1,5 hasta 3 % en peso. Es apropiado asimismo el catalizador conforme al invento para la copolimerización en bloque de estas 1-olefinas entre sí y/o con etileno, siendo el contenido de etileno de 8 hasta 35 % en peso, con preferencia para la obtención de copolimerizados en bloque a base de propileno y etileno. Estos copolimerizados en bloque se caracterizan por una gran dureza y excelente resistencia al choque a temperaturas de por debajo de 0°C.

La polimerización puede ser llevada a cabo de manera continua o discontinua, en suspensión o en la fase gaseosa, a una presión de 1 a 50 bar, con preferencia de 1 a 40 bar.

400 La polimerización en suspensión se lleva a cabo en un disolvente inerte. Pueden emplearse una fracción de petróleo pobre en diofinas, con un intervalo de ebullición de 60 a 250°C, que debe liberarse cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad, así como hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos saturados, tales
405 como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, o bien aromáticos, tales como benceno, tolueno y xilol. La polimerización en suspensión puede ser llevada también ventajosamente a cabo empleando la 1-olefina que se va a polimerizar en calidad de agente dispersante,
410 por ejemplo, en propileno líquido.

Otro procedimiento consiste en llevarse a cabo la polimerización en ausencia de un disolvente en la fase gaseosa, por ejemplo, en un lecho fluidizado. El peso molecular es regulado, caso de ser ésto preciso, mediante adición de hidrógeno.
415

La cantidad de componente A del catalizador depende de las condiciones previstas para la reacción, en especial de la presión y de la temperatura. Se emplean por lo general 0,005 hasta 5 milimoles de $TiCl_3$ por cada
420 litro de solvente en la polimerización de suspensión o por

cada litro de volumen de reactor en la polimerización en la fase gaseosa, con preferencia 0,01 hasta 3 milimoles de $TiCl_3$.

El procedimiento de acuerdo con el invento permite la obtención de poliolefinas, en especial de polipropileno, con rendimientos altos del contacto y excelente estereo-especificidad (índice isotáctico $>94\%$; dureza a la penetración de una bola superiores a $65 N/mm^2$), de modo que no es necesaria una eliminación costosa del catalizador. Los polimerizados obtenidos por este procedimiento se caracterizan asimismo por contenidos muy bajos de residuos de catalizador, en especial contenidos muy bajos de halógeno ($Cl = < 50 ppm$) y, como consecuencia de ello, poca tendencia a la corrosión, alto peso aparente ($> 400 g/l$), a la vez que una proporción pequeña de finos de $< 100 \mu m$, y valores muy buenos de teñido.

Otra ventaja frente a todos los procedimientos en los que substratos de catalizadores son tratados con tetracloruro de titanio en forma líquida, consiste en que se suprime la manipulación de cantidades grandes de tetracloruro de titanio, y resulta innecesaria la destrucción del exceso de tetracloruro de titanio.

La fracción de gasolina mencionada en los ejemplos tiene un intervalo de ebullición de 130 a $170^\circ C$, y antes de ser utilizada se hidrógenó y se liberó de oxígeno.

445 Ejemplo 1

1.1. Obtención del componente A I del catalizador

702 g de cloruro de magnesio anhidro (7,37 moles) y
170,4 g de éster etílico del ácido benzoico (1,13 moles)
se muelen durante 100 horas en un molino vibratorio
bajo atmósfera de nitrógeno. El recipiente de
acero empleado tiene una capacidad de 5 litros, y se
utilizan bolas de acero inoxidable de un diámetro de
15 mm, y un peso de 15 kg.

En un recipiente de agitación de 10 litros
de capacidad se introducen previamente, bajo exclusión
de aire y de humedad, 1090 ml de una fracción
de gasolina hidrogenada y exenta de oxígeno (punto
de ebullición: 130 a 170°C) y 550 ml de tetracloruro
de titanio (5 moles). A 0°C, y en el transcurso de
8 horas, se agrega a gotas, agitando (250 r.p.m.) y
bajo atmósfera de nitrógeno, una solución de 1111,2 g
de etilsesquicloruro de aluminio (con un contenido de
4,5 moles de distilmonocloruro de aluminio) en 3334 g
de la misma fracción de gasolina. Precipita un sedimento
fino de color pardo rojizo. Seguidamente se
sigue agitando durante 2 horas a 0°C, y a continuación
durante 12 horas a temperatura ambiente.

A continuación se calienta 4 horas a 60°C,
agitando y bajo atmósfera de nitrógeno. Después de
enfriar y de asentado el precipitado, se decantan las

475 aguas madres sobrenadantes, y el producto sólido de la reacción se lava tres veces, cada una de ellas con 2000 ml de la fracción de gasolina. Para las otras reacciones se suspende el sólido en una cantidad tal de la fracción de gasolina, que se consiga una concentración de 1 mol de $TiCl_3$ por litro. La determinación del contenido de titanio trivalente en la suspensión se efectúa mediante titración con una solución de Ce^{III} .

480 6,56 g del producto de la reacción entre cloruro de magnesio y éster étilico del ácido benzóico se suspenden en 100 ml de la fracción de gasolina. Agitando y bajo atmósfera de argón, se agregan en el transcurso de 10 minutos, a 60 °C, 19,3 ml (19,3 milimoles) de la suspensión que contiene $TiCl_3$. A continuación se mantiene la mezcla de la reacción durante 2 horas a 80°C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se extrae el sólido (componente A del catalizador) por aspiración, bajo exclusión de aire y de 485 humedad, y se lava dos veces, cada una de ellas con 100 ml de la fracción de gasolina, y se suspende en 100 ml de la fracción de gasolina. El contenido de titanio se determina por vía colorimétrica.

490 1.2. Polimerización de propileno

En un autoclave de agitación de 70 litros

de capacidad, y bajo exclusión de aire y humedad, se vierten previamente, a temperatura ambiente, 35 l de propileno líquido y 0,2 bar de hidrógeno, y los componentes del catalizador se diluyen cada uno de ellos con 5 l de propileno líquido y desde una esclu
500 sa se agregan en el orden de sucesión siguiente y en las cantidades siguientes:

1,25 milimoles (con relación al Ti) del componente Al del catalizador, que contiene $TiCl_3$;
505 después 8,25 milimoles (= 1,32 ml) de éster stílico del ácido p-toluico en calidad de estereo-regulador (componente C), y finalmente 31,25 milimoles (= 4,3 ml) de trietilo de aluminio (componente b). La polimerización se inicia al cabo de pocos segundos; el contg
510 nido de la caldera se pone en el transcurso de 10 minutos a una temperatura de 75°C, mediante aportación de calor, y después se mantiene a dicha temperatura. La presión de la caldera asciende a 34 bar. Al cabo de un tiempo de polimerización de 3 horas se enfría
515 hasta temperatura ambiente, y el polímero se separa del propileno líquido no polimerizado, a través de un filtro de velas. En el filtrado, y mediante eva-
poración del propileno y disolución del residuo (poli
520 propileno atáctico), se determina el contenido de la parte soluble producida en la polimerización. El

sólido se suspende en unos 20 l de la fracción de gasolina mencionada más arriba y se filtra por un filtro de vacío bajo presión. Después de seco en la estufa de secado bajo vacío a 70°C, se obtiene 5,9 kg
525 de polipropileno, lo que corresponde a un rendimiento del contacto de 98,6 kg de polipropileno por g de Ti. El polimerizado posee un peso aparente de 400 g/l y una dureza a la penetración de una bola, medida según la norma DIN 53456, de 77 N/mm². La viscosidad
830 específica reducida (medida en decalina al 0,1 % a 135°C) asciende a 2,6 dl/g. En la polimerización se han producido 3,8 % en peso de polipropileno soluble (stático), con relación al polimerizado total.

Ejemplo 2

535 2.1. Obtención del componente A2 del catalizador

En un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad, provisto de agitado y termómetro, se vierten previamente, bajo atmósfera de argón, 600 ml de tolueno, 360 milimoles (60,84 ml) de éter di-n-butílico y 360 milimoles (39,6 ml) de tetracloruro de
540 titanio (solución de color rojo anaranjado). Después se agrega a temperatura ambiente, agitando y en el transcurso de 5 minutos, una solución de 180 milimoles (= 22,7 ml) de monocloruro dietílico de aluminio
545 en 60 ml de tolueno. La mezcla de la reacción se

550 mantiene mediante refrigeración a temperatura ambiente. Después de agitar durante 3 horas, precipita un sedimento pardo. La suspensión se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La determinación colorimétrica del contenido de Ti^{III} demuestra que 90 % del compuesto de Ti^{IV} utilizado ha sido transformado en trivalente. El contenido de titanio (Ti total) de la suspensión del contacto se determina por vía colorimétrica, y concuerda con la cantidad de Ti empleada.

555 16,2 g del producto de la reacción entre cloruro de magnesio y éster etílico del ácido benzoico, obtenido conforme al ejemplo 1.1, se suspenden en 100 ml de tolueno. Agitando y bajo atmósfera de argón, se agregan en el transcurso de 10 minutos, a 560 80°C, 120, 7 ml (= 54 milimoles) de la suspensión descrita más arriba, que contiene $TiCl_3$. A continuación se mantiene la mezcla de la reacción durante 2 horas a 80°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se extrae el componente A2 del catalizador mediante extracción bajo exclusión de aire y humedad, y se lava dos 565 veces, cada una de ellas con 100 ml de tolueno, y después dos veces, cada una de ellas con 100 ml de la fracción de gasolina caldada a 70°C, y finalmente se suspende en 500 ml de la fracción de gasolina. El 570 contenido de titanio se determina por vía colorimétrica.

de.

2.2. Polimerización de propileno

575 La polimerización de propileno y su trata-
miento tienen lugar en las mismas condiciones que se
han indicado en el ejemplo 1 en el apartado 1.2, si
bien la temperatura de la polimerización asciende a
700°C. Los componentes del catalizador se cargan en
el orden de sucesión siguiente:

580 1 milimol (con relación al Ti, o 9,3 ml)
del componente A2 del catalizador, que contiene $TiCl_3$,
8,6 milimoles (= 1,69 ml) de éster stílico del ácido
p-toluido en calidad de esteroo-regulador (componente
C) y 25 milimoles (3,2 ml) de trietil de aluminio
585 (componente B). Se obtienen 8,6 kg de polipropileno
isotáctico. Corresponde esto a un rendimiento del
contacto de 179,6 kg de propileno por g de Ti. El peso
aparente asciende a 430 g/l, y la viscosidad especí-
fica reducida (medida en decalina al 0,1 % a 135°C),
a 13 dl/g. La dureza a la penetración de una bola es
590 de 80 N/mm². El polimerizado no contiene partes finas
de menor de 60/µm. El contenido de Cl asciende a 30
ppm. En las aguas madres se encuentra una parte de
cera de 1,8 % (con relación a la totalidad del poli-
merizado).

595 Ejemplo 3

3.1. Obtención del componente A3 del catalizador

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml de capacidad, provisto de agitador y termómetro, se vierten previamente, bajo atmósfera de argón, 150 ml de tolueno, 15,2 ml (= 90 milimoles) de éter di-n-butílico y 9,9 ml (= 90 milimoles) de tetracloruro de titanio. A 80°C, y en el transcurso de 30 minutos, se agrega a gotas una solución de 45 milimoles (= 6,17 ml) de triotilo de aluminio en 15 ml de tolueno. La mezcla de la reacción, de la que al cabo de unas 2 horas se separa un sedimento oscuro, se mantiene durante 3 horas a 80°C, y a continuación se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La determinación colorimétrica del contenido de Ti^{III} en la suspensión, demuestra que han sido reducidos más de 95 % del tetracloruro de titanio empleado.

6,8 g del producto de la reacción entre cloruro de magnesio y éter etílico del ácido benzóico, obtenido conforme al ejemplo 1.1, se suspenden en 150 ml de tolueno. Agitando y bajo atmósfera de argón, se agregan en el transcurso de 10 minutos, a 80°C, 43,6 ml (= 20 milimoles de Ti) de la suspensión de más arriba, que contiene $TiCl_3$. A continuación se mantiene la mezcla de la reacción durante 2 horas a 80°C. Después de enfriada a temperatura ambiente, se extrae el sólido mediante aspiración bajo exclusión

de aire y de humedad, y se lava dos veces, cada una de ellas con 100 ml de tolueno, y después otras dos veces, cada una de ellas con 100 ml de la fracción de gasolina caldeada a 70°C, y finalmente se suspende en 100 ml de la fracción de gasolina. El contenido de Ti se determina por vía colorimétrica.

3.2. Polimerización de propileno

En un autoclave de 16 l de capacidad, lavado con nitrógeno u propileno, se introducen a temperatura ambiente y una presión de hidrógeno de 0,2 bar, desde una esclusa 0,375 milimoles (con relación al Ti) del componente A3 del catalizador, que contiene $TiCl_3$, suspendidos en 6,2 l de propileno líquido, después 2 milimoles (0,32 ml) de éster etílico del ácido p-toluico en calidad de estereoregulador, (componente C), disueltos en 3,1 l de propileno líquido, y finalmente 10 milimoles (1,37 ml) de trietilo de aluminio (componente B), disueltos asimismo en 3,1 l de propileno líquido. La polimerización se inicia inmediatamente. La temperatura de la caldera se pone en el transcurso de 10 minutos a 78°C, mediante aportación de calor, y después se mantiene a esta altura. La presión de la caldera asciende a 33,5 bar. Al cabo de un tiempo de polimerización de 3 horas, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se deja escapar

la tensión. Después del secado en el vacío a 70°C, se obtienen 3,05 kg de polipropileno, lo que corresponde a un rendimiento del contacto de 170 kg/g de titanio. El polimerizado posee un peso aparente de 460 g/l. La viscosidad específica reducida (medida en decalina al 0,1 % a 135°C) asciende a 4,5 dl/g. El polimerizado no contiene partes finas, y la dureza a la penetración de una bola es de unos 71 N/cm².

655 Ejemplo 4

4.1. Obtención de la componente #4 del catalizador

La reducción se lleva a cabo en las mismas condiciones y con las mismas cantidades que han sido indicadas en el ejemplo 2, en 2.1. Después de agitar la suspensión durante 3 días, se separa el sólido precipitado y se lava con tolueno. El filtrado y las soluciones de lavado se juntan, y en la solución de color pardo oscuro hasta negro se determina el contenido total de titanio por vía colorimétrica, y el contenido de titanio trivalente por vía cerimétrica. Se comprueba que el 75 % de todo el titanio se encuentra en la solución en forma de Ti^{III}.

3,3 g del producto de la reacción entre cloruro de magnesio y éster etílico del ácido benzóico, obtenida conforme al ejemplo 1.1, se suspenden en 10 ml de tolueno; seguidamente se agregan a gotas

675 en el transcurso de 10 minutos, agitando y bajo atmósfera de argón a 80°C, 180 ml (lo que corresponde a 11 milimoles de Ti) de la solución pardo oscura a negra que contiene $TiCl_3$. A continuación se mantiene la mezcla de la reacción durante 2 horas a 80°C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se extrae el sólido mediante aspiración bajo exclusión de aire y de humedad, y se lava dos veces, cada una 680 de ellas con 100 ml de tolueno, y después otras dos veces, cada una de ellas con 100 ml de la fracción de gasolina, calentada a 70°C, y finalmente se suspende en 100 ml de la fracción de gasolina. El contenido de Ti en la suspensión se determina por vía 685 colorimétrica. En el filtrado no se puede comprobar por vía cerimétrica ningún titanio trivalente.

4.2. Polimerización de propileno

La polimerización de propileno y tratamiento ulterior tienen lugar en las mismas condiciones que se han indicado en el ejemplo 1, en 1.2. Se 690 emplean 0,75 milimoles (con relación al Ti) del componente A del catalizador, que contiene $TiCl_3$, 6,6 milimoles (1,06 ml) de éster etílico del ácido p-tolúico en calidad de satorco-regulador (componente C) y 25 milimoles (3,2 ml) de tristilo de aluminio (componente B). Se obtienen 7,2 kg de polipropileno 695

isotáctico, lo que corresponde a un rendimiento del
contacto de 230,4 kg de polipropileno por g de Ti.
El polimerizado no contiene partes finas; el peso
700 aparente asciende a 450 g/l, la viscosidad específica
reducida (medida en decalina al 0,1 % a 135° C)
asciende a 3,4 dl/g, y la dureza a la penetración
de una bola a 60 N/cm². En el polimerizado se com-
prueba un contenido de Cl de 20 ppm. En la transfor-
705 mación no se observa corrosión, incluso sin adición
de un fijador del ácido, tal como estearato cálcico.

Ejemplo 5

5.1. Obtención del componente AS del catalizador

En un reactor de cuatro bocas de 250 ml de
710 capacidad, dotado de agitador y termómetro, se vie-
ten previamente, bajo exclusión de aire y de humedad
(bajo atmósfera de argón), 70 ml de una solución al
20 % en peso de isopropilo de aluminio (50 milimoles)
en la fracción de gasolina. A -20° C se agregan en el
715 transcurso de 2 horas 11 ml de tetracloruro de tita-
nio (100 milimoles), y a continuación se agita duran-
te 3 horas a -20° C. Precipita un sedimento pardo
oscuro. Después de agitar durante 24 horas a temp-
ratura ambiente, se determina por vía coriódrica el
720 contenido de compuesto de titanio trivalente. El tetracloruro de titanio está reducido cuantitativamente.

750 motoro-regulador (componente C), y 10 milimoles (1,37 ml) de trietilo de aluminio (componente D). Se obtiene un rendimiento de 1,0 kg de polipropileno, lo que corresponde a un rendimiento del contacto de 75,3 kg por g de Ti. El peso aparente asciende a 350 g/l, y la viscosidad específica reducida (medida en decalina al 0,1 % a 135°C), a 4,8 dl/g. El polimerizado posee una dureza a la penetración de una bola de 66 N/mm².

755

Ejemplo 6 - 11

760 Las cantidades de cloruro de magnesio anhidro indicadas en la tabla, así como los compuestos orgánicos reseñados, se muelen durante 100 horas en un molino vibratorio, bajo atmósfera de nitrógeno. El recipiente de acero empleado tiene una capacidad de 1 litro, cargándose en él 2 kg de bolas de acero inoxidable, con un diámetro de 15 mm.

765 8,1 g de los productos de las reacciones entre cloruro de magnesio y los compuestos orgánicos mencionados, señalados en la tabla, se suspenden en 50 ml de tolueno. Agitando y bajo atmósfera de argón, se agregan a gotas, a 80°C y en el transcurso de 10 minutos, 60,35 ml (= 27 ml limoles de Ti) de la suspensión con contenido de TiCl₃, obtenida conforme al ejemplo. A continuación se mantiene la mezcla de la reacción durante 2 horas a 80°C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se extrae el sólido

770

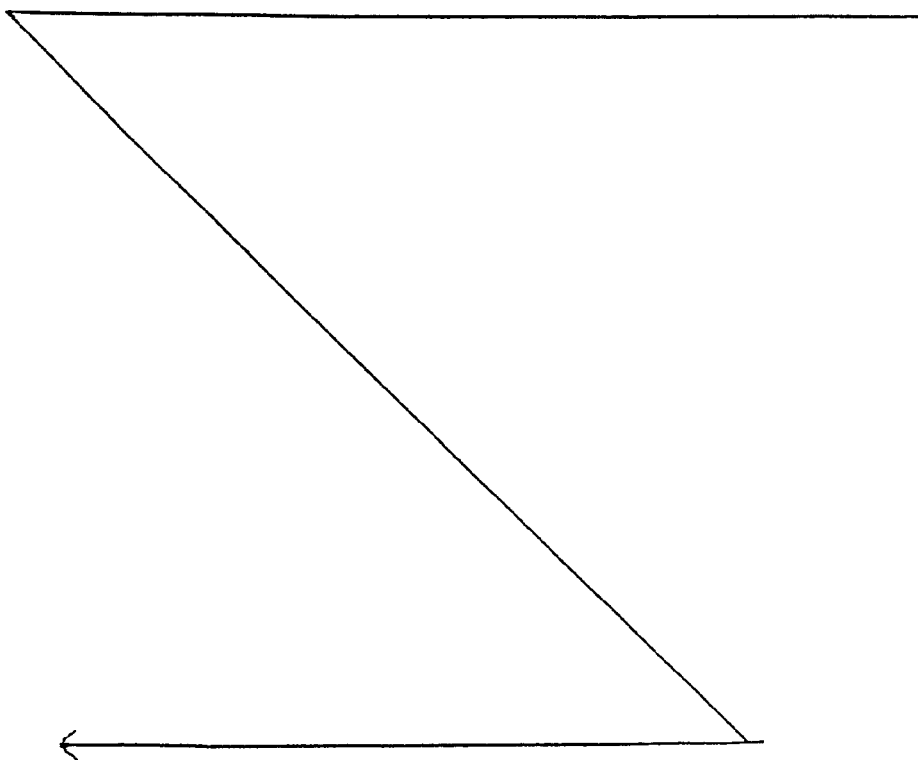
mediante aspiración bajo exclusión de aire y humedad, y se lava dos veces, cada una de ellas con 50 ml de tolueno, y después otras dos veces, cada una de ellas con 50 ml de la fracción de gasolina calentada a 70°C, y finalmente se suspende en la fracción de gasolina. El contenido de Ti se determina por vía colorimétrica.

775

Polymerización de propileno

La polymerización de propileno se lleva a cabo en las condiciones y con las cantidades de catalizador indicadas en el ejemplo 3, en 3.2. Los rendimientos del contacto, los pesos aparentes y las durezas a la penetración de una bola, han sido resueltos así mismo en la tabla.

780



Tabla

788

Ejemplo	Reacción de $HgCl_2$ con compues- tos orgánicos		Cantidad en g	Clase	Compuesto orgánico	Cantidad en g	Rendimiento del contacto kg/1 de li.	Polimerización de C_3H_6		Dureza a la per- tracción de una bola N/mm^2
	$HgCl_2$							Viscosidad relativa dl/g	Peso operante	
790	0	73,2	éster metílico del ácido p-toluí- co	17,7	75	5,1	300	60		
	7	77,2	éster etílico del ácido p-toluíco	19,76	139	5,5	420	66		
	8	79,6	éster etílico del ácido anílico	23,1	138	5	390	67		
795	9	72,2	éster isobutilico del ácido metil- tilfénico	19,1	100	4,5	325	66		
	10	80,5	cicloheptatrieno- 1,3,5	12	75	6,0	337			
	11	75	ciclooctatetraeno	12,4	64	5,4	371			

REIVINDICACIONES

800 1). Procedimiento para la obtención de un catalizador mixto, mediante la puesta en contacto de un halogenuro metálico de transición con un complejo de halogenuro de magnesio, y mezcla del producto de la reacción (= componente A) con un compuesto orgánico de aluminio exento de halógeno (= componente B), así como con un esteroo-regulador (= componente C), caracterizado porque para la obtención del componente A, el producto de la reacción entre un halogenuro de magnesio y un donante de electrones y/o un ciclopolieno se pone en contacto con el producto de la reacción obtenido por reducción a partir de tetracloruro de titanio por medio de un compuesto organometálico de un metal de los grupos principales I, a III del Sistema Periódico de los Elementos en un diluyente inerte y a una temperatura de -80°C hasta +80°C, y porque como componente B se emplea un compuesto orgánico de aluminio exento de halógeno, y como componente C un compuesto del grupo constituido por ciclopolienos, éteres fosfínicos, triésteres del ácido hexametilfosfórico, 1,2-dimetoxibenceno y éteres carboxílicos aromáticos.

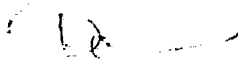
820 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de compuesto de titanio reducido que se pone en contacto con el producto

de la reacción entre el halogenuro de selenio y el cono-
ta de electrones y/o el ciclopolieno, es superior a 30 %
en peso, con relación al producto de la reacción entre el
025 halogenuro de selenio y el conato de electrones y/o el
ciclopolieno.

3). * PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATA-
LIZADOR BIERTO*.

Esta memoria consta de 35 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.
030

Madrid, 29 de Junio de 1.979


PABLO AGUDO GREGÓN