

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 3 de Noviembre de 1.966, con el núm. 332.999

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en

33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS, Y  
EN PARTICULAR DE ETILENO"

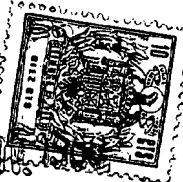
---

El presente invento concierne a un procedimiento de polimerización de olefinas, y en particular de etileno, que conduce a productos que presentan propiedades nuevas.

5

En la patente francesa 1.375.127 y en su adición 85.522, se ha descrito un procedimiento para la polimerización y la copolimerización de olefinas en presencia

30 NOV 1954



de un catalizador obtenido activando, con un compuesto  
órgano-metálico, el producto resultante de la reacción  
entre un compuesto de un metal de transición y un com-  
puesto sólido constituido por un hidroxí-cloruro de un me-  
tal bivalente.

5

Aplicado a la polimerización del etileno, este  
procedimiento proporciona polietilenos que presentan un  
grado muy alto de linealidad, un peso específico particu-  
larmente elevado y una insaturación muy pequeña. Estos  
productos convienen particularmente bien para las aplica-  
ciones que implican un moldeo por inyección.

10

Sin embargo, los polietilenos de este tipo con-  
vienen menos para otras aplicaciones y especialmente para  
aquellas en las que se exige una elevada resistencia al  
agrietamiento bajo tensión, también denominada "fisuración  
por esfuerzos latentes". Se sabe en efecto que para tales  
aplicaciones, los productos que presentan un determinado  
contenido relativamente pequeño en cadenas laterales y  
muy particularmente en cadenas laterales que poseen al me-  
nos 2 átomos de carbono, se han revelado superiores a los  
polietilenos extremadamente lineales.

15

20

Es bien conocido fabricar polietilenos ligera-  
mente ramificados por medio de catalizadores que conducen  
normalmente a productos muy lineales, añadiendo al etile-  
no a polimerizar una cierta cantidad de otra olefina, por  
ejemplo buteno-1. Sin embargo, la presencia de este como-  
numero complica grandemente la instalación de polimeriza-  
ción y grava el precio de coste de las resinas que lo con-  
tienen, ya que éste es relativamente costoso.

25

30

Se ha buscado por lo tanto fabricar estos po-



lietilenos ramificados suprimiendo el comonomero, gracias a la utilización de catalizadores particulares.

5 Así, se ha encontrado actualmente que la polimerización de etileno en presencia de un alcoholaluminio, de un alcoxido de un elemento del grupo IVa y del producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un hidroxiclo-  
10 ruro de un metal bivalente, permite la obtención de polietilenos que presentan una extensa gama de pesos específicos que se extienden entre 0,895 y 0,970, una flexibilidad y una elasticidad mejoradas así como una resistencia muy grande al agrietamiento bajo tensión.

El procedimiento que constituye el objeto del invento consiste en efectuar la polimerización de olefinas y en particular de etileno, en presencia de un alcohol aluminio, de un alcoxido de un metal del grupo IVa de la clasificación periódica de los elementos y del producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un hidroxiclo-  
15 ruro de un metal bivalente.

El resultado obtenido es particularmente sorprendente por el hecho de que ya se han añadido alcoxidos de titanio a catalizadores a base de compuestos de metales de transición y de derivados alcoholados de aluminio, y de que se ha comprobado en este caso un aumento de la regularidad espacial del proceso de polimerización y un aumento del grado de cristalinidad de los productos obtenidos (patente belga 633.529 y solicitud de patente holandesa 233.470).

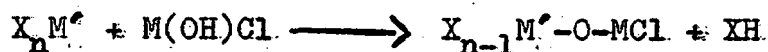
25  
30 En efecto, en el caso presente, se observa por



5 el contrario que la presencia de un alcoxido de titanio o de cualquier otro elemento del grupo IVa tiene como consecuencia la formación de productos menos regulares y menos cristalinos. Esta diferencia de comportamiento está ligada presumiblemente con la naturaleza particular del sistema catalítico de base, en el cual el compuesto de un metal de transición está fijado químicamente a un soporte sólido cuya naturaleza ejerce una influencia preponderante sobre las propiedades del catalizador.

10 Este soporte sólido es un hidroxicloriguro de un metal bivalente M, que responde a la fórmula  $M(OH)Cl$ . Se emplean preferiblemente los hidroxicloriguros que poseen una estructura laminar con apilamiento compacto de los aniones. Los hidroxicloriguros de magnesio, de calcio, de cadmio, de zinc y de hierro responden a esta condición. El hidroxicloriguro de magnesio es el soporte catalítico preferido.

15 La fijación química de los compuestos de metales de transición se efectúa por intermedio de los grupos OH del soporte. Si  $M'$  representa un metal de transición y X un grupo reactivo monovalente fijado sobre  $M'$ , la reacción se puede representar de la siguiente manera:



20 Los compuestos de metales de transición utilizables para la preparación de los catalizadores se escogen entre los que presentan una buena reactividad con grupos hidroxilos. Se pueden utilizar especialmente los halogenuros, los halogeno-alcoxidos y los alcoxidos de los metales de los grupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica y

30

30 NOV



más particularmente derivados de titanio y de vanadio:  
por ejemplo  $TiCl_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$ .

5 Los alcohol-aluminios utilizados para la activa-  
ción de los catalizadores son preferentemente trialcohol-  
aluminios: el trietil-aluminio y el triisobutil-aluminio  
son muy convenientes.

10 Los alcoxidos de metales del grupo IVa de la  
tabla periódica que intervienen en la constitución de los  
catalizadores utilizados en el presente procedimiento, se  
escogen preferentemente entre los alcoxidos de titanio o  
de zirconio derivados de alcoholes inferiores. El tetraisopropilato  
de titanio, el tetrabutolato de titanio y el tetrabutolato  
de zirconio son particularmente convenientes.

15 La preparación del catalizador o la mezcla de  
determinados elementos que lo constituyen se pueden efectuar  
en presencia de etileno. Este modo de trabajo puede  
aportar en determinados casos un complemento de actividad.

20 La polimerización se puede ejecutar según las  
técnicas conocidas especialmente en presencia de un medio  
de dispersión en el cual es soluble el monomero, o tam-  
bién en fase gaseosa.

25 Se ha comprobado que las propiedades de los po-  
lietilenos obtenidos y en particular su peso específico  
real, dependen de la cantidad de alcoxido introducido y  
en particular de la proporción molecular de este alcoxido  
al compuesto de un metal de transición fijado sobre  
el soporte sólido. Cuanto mayor es esta proporción, más  
disminuye el peso específico real del polietileno obteni-  
do. Cuando más pequeña es esta proporción, es decir cuan-  
to más pequeña es la cantidad de alcoxido introducido,

30



más elevados son el grado de linealidad y el peso específico del polietileno.

5 La proporción molecular del alcoxido de un elemento del grupo IVA al compuesto de un metal de transición puede variar prácticamente entre 50 y 0,05. Una proporción superior a 10 conduce a polietilenos muy ramificados, con un peso específico real próximo o inferior a 0,920. Este peso específico crece y llega hasta más de 0,960 cuando disminuye la proporción considerada. Prácticamente, con proporciones de 0,05 e inferiores, el efecto del alcoxido resulta imperceptible.

10 Por otra parte, las proporciones relativas del alcohol-aluminio y del producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y el soporte sólido constituido por un hidroxiclорuro de un metal bivalente, tienen sólo poca influencia sobre las propiedades de los productos obtenidos y sobre la actividad de los catalizadores, aunque el alcohol-aluminio esté presente en un exceso molar con relación a los compuestos de metales de transición.

15 Los polímeros obtenidos por el procedimiento que constituye el objeto del invento, presentan una extensa gama de propiedades que es posible ampliar todavía más haciendo variar su peso molecular. Por ejemplo se puede reducir este último trabajando en presencia de hidrógeno.

20 Se pueden obtener así polietilenos con unas densidades tan pequeñas como de 0,895 a 0,920, caracterizados por un grado de cristalinidad reducido y por una gran flexibilidad.



Los productos que presentan un peso específico más elevado, del orden de 0,940 a 0,960 aproximadamente, presentan ya una rigidez mayor y ofrecen una resistencia particularmente elevada al agrietamiento bajo tensión en presencia de determinados productos químicos tales como los detergentes. Este conjunto de propiedades hace de ellos resinas particularmente adaptadas para la confección de recipientes de cualquier tipo, especialmente por la técnica del moldeo por soplado.

Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, están destinados a ilustrar el presente invento.

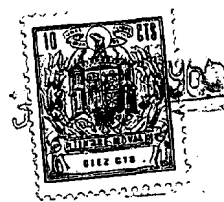
#### Ejemplos 1 a 7

En un autoclave de 3 litros de acero inoxidable, secado y barrido con nitrógeno seco, se introducen sucesivamente 0,5 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bajo forma de una solución de 200 g/l en hexano, y después 1 litro de hexano técnico depurado por paso sobre  $\text{AlCl}_3$ , seguido por destilación y secado sobre alumina activada.

Se lleva la mezcla hasta 80°C al mismo tiempo que se agita y se introduce etileno puro y seco bajo una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup>. Cuando se alcanza el equilibrio de disolución del etileno, se introduce hidrógeno de manera que se logra la presión parcial recogida en la Tabla I siguiente.

Se introduce seguidamente la cantidad de isopropilato de titanio mencionada en la Tabla I, bajo forma de solución en hexano, por medio de un dosificador bajo presión.

Poco después se inyecta el producto de la reac



ción del hidroxicloruro de magnesio con el tetracloruro de titanio. Este producto se prepara por suspensión de 5 g de  $Mg(OH)Cl$  en 25 ml de  $TiCl_4$ , caldeo de la suspensión a  $130^{\circ}C$  bajo agitación durante una hora. Después de enfriamiento se decanta el sólido y se lava con hexano hasta la eliminación de cualquier vestigio de  $TiCl_4$  no fijado químicamente.

5

El producto utilizado en los ejemplos 1 a 7 contiene 4,4 g de titanio por kg.

10

La polimerización se efectúa durante 2 horas a presión constante, siendo reemplazado constantemente el etileno consumido por etileno nuevo.

Después de 2 horas, el autoclave es aislado y enfriado. Los gases remanentes son evacuados y el polietileno es separado del disolvente por filtración.

15

Los resultados de los diferentes ensayos efectuados están registrados, con las condiciones de trabajo correspondientes, en la Tabla I siguiente.

TABLA I

Número del Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Cantidad del producto de reacción de Mg(OH)Cl con TiCl <sub>4</sub> , mg	281	300	290	296	290	308	252(2)
Cantidad de Ti(iO <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> introducida, mg	125	125	125	62,5	31,25	31,25	20
Proporción molar de Ti(OR) <sub>4</sub> /Ti fijada sobre Mg(OH)Cl	17	16	16,5	8	4	4	2,5
Presión parcial de hidrógeno, kg/cm <sup>2</sup>	0	1	5	1	1	5	2
Peso de polietileno obtenido, g	210	59	52	112	296	194	513(3)
Actividad específica (4)	8500	2240	2040	4310	11600	7160	6250
Índice de fusión del polietileno (1), g/10 min.	0,002	0,02	2	0,07	0,03	3,6	0,06
Masa específica real del polietileno, kg/dm <sup>3</sup>	0,914	0,917	0,924	0,916	0,928	0,946	0,931





(1) El índice de fusión ha sido determinado según la norma ASTM D 1238-57 T

5 (2) El producto de la reacción de  $Mg(OH)Cl$  con  $TiCl_4$  utilizado en este ejemplo contenía 5,6 g de titanio por kg.

(3) El ensayo ha durado 3 horas en lugar de 2 horas.

10 (4) La actividad específica está expresada en g de polímero por hora por g de titanio fijado sobre el soporte y por unidad de presión del etileno, medida en  $kg/cm^2$ .

15 (5) La resistencia al agrietamiento ha sido determinada según el método descrito por L. Lander (SPE Journal, 1960, 16, pág. 1329), a  $50^{\circ}C$ , bajo una tensión de  $60 kg/cm^2$ , en presencia de una solución al 10% de Antarox CO 630.

(6) Duración del ensayo 1 hora en lugar de 2 horas.

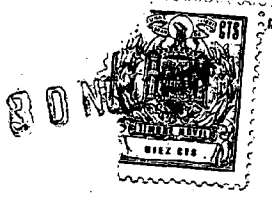
20 Se comprueba que el procedimiento que constituye el objeto del invento permite fabricar una extensa gama de polietilenos con masa específica real e índice de fusión dados, haciendo variar únicamente las cantidades de alcoxido de titanio y de hidrógeno empleados.

25 Las irregularidades de masa específica real que se pueden observar en la Tabla I son debidas a la influencia del índice de fusión sobre la masa específica real.

Ejemplos 8 a 14.

30

Se trabaja exactamente según el modo de traba



5 jo del ejemplo 1, pero utilizando, como constituyentes del catalizador, productos de reacción de  $Mg(OH)Cl$  con  $TiCl_4$ , preparados como los utilizados en los Ejemplo 1 a 7, salvo que después del caldeo a  $130^{\circ}C$  se ha llevado al sólido al cestillo de un extractor del tipo Kumagawa y se ha extraído durante una hora mediante  $TiCl_4$  hirviendo.

Las condiciones de trabajo de estos ejemplos y los resultados obtenidos están recogidas en la Tabla II siguiente.

TABLA II

Número del Ejemplo	8	9	10	11	12	13	14
<u>Producto de reacción de Mg(OH)Cl con TiCl<sub>4</sub></u>							
Contenido en Ti, g/kg	3,7	3,7	3,7	3,7	5,8	5,8	5,8
Cantidad empleada, mg	541	376	376	333	172	172	172
<u>Alcoóxido de titanio:</u>							
Tipo	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Cantidad empleada, mg	15	15	15	5	5	6	6
<u>Alcohol aluminio:</u>							
Tipo	Al(Et) <sub>3</sub>	Al(Et) <sub>3</sub>	Al(Et) <sub>3</sub>	Al(Et) <sub>3</sub>	Al(iBu) <sub>3</sub>	Al(Et) <sub>3</sub>	Al(iBu) <sub>3</sub>
Cantidad empleada, mg	500	500	500	500	868	500	868
Proporción molar de Ti(OR) <sub>4</sub> /Ti fijada sobre Mg(OH)Cl	1,3	1,8	1,8	0,7	0,8	0,8	0,8
Presión parcial de hidrógeno, kg/cm <sup>2</sup>	2,5	2,5	1,9	2	5	5	5



TABLA II (Cont.)

Número del Ejemplo	8	9	10	11	12	13	14
Peso de polietileno obtenido, g	477	331	344	204(6)	270	239	116
Actividad específica del catalizador (4)	12 100	12 00	12 500	16 600	13 400	11 800	5 750
Viscosidad intrínseca, l/g	0,21	0,24	0,23	0,25	0,23	0,22	0,20
Índice de fusión, g/10 min.	0,80	0,77	0,08	0,16	0,23	0,34	0,46
Viscosidad en fusión a 190°C bajo 100 seg. <sup>-1</sup> , poises	10 300	12 800	20 00	22 500	20 500	22 600	15 00
Masa específica real, kg/dm <sup>3</sup>	0,944	0,944	0,940	0,950	0,955	0,955	0,948
Resistencia al agrietamiento bajo tensión(5), horas	95	160	800	267	148	148	222
Módulo de rigidez en torsión a 23°C (Kg/cm <sup>2</sup> )	2 800	2 700	2 300	2 800	2 800	3 200	2 500
Resistencia a la tracción (límite aparente de elasticidad), kg/cm <sup>2</sup>	250	230	220	270	275	290	245



30 NO



La Tabla II hace evidente por una parte la fa  
cilidad y la precisión con las que se pueden obtener po-  
lietilenos con masa específica escogida regulando las pro  
piedades de los reactivos utilizados, y por otra parte  
5 las excelentes propiedades de los productos obtenidos. Es  
tos se caracterizan especialmente por una flexibilidad ex  
celente y una resistencia al agrietamiento bajo tensión  
particularmente elevada.

Ejemplos 15 a 18.

10 Se trabaja en condiciones idénticas a las de  
los ejemplos 8 a 14. Los ejemplos  $R_1$  a  $R_4$  están dados a  
título de referencia. El Ejemplo  $R_1$  muestra las propieda-  
des de un polietileno lineal preparado por medio de un ca  
talizador a base de trietil-aluminio y del producto de la  
reacción de  $Mg(OH)Cl$  con  $TiCl_4$ . El ejemplo  $R_2$  concierne a  
un ensayo de polimerización efectuado con  $TiCl_4$  no fijado  
sobre  $Mg(OH)Cl$  sin alcoxido de titanio, mientras que los  
ensayos  $R_3$  y  $R_4$  muestran los efectos de la adición de al-  
coxidos de titanio a un catalizador a base de  $TiCl_4$  no fi  
jado sobre  $Mg(OH)Cl$ .

20 Las condiciones de trabajo y los resultados de  
los ensayos 15 a 18 y  $R_1$  a  $R_4$ , acompañados por datos que  
conciernen a las propiedades de los productos obtenidos  
25 están registrados en la Tabla III.

TABLA III

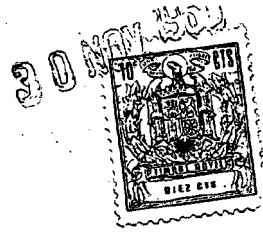
Número del Ejemplo	15	16	17	18	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
<u>Producto de reacción de Mg(OH)Cl con TiCl<sub>4</sub>:</u>								
Contenido en Ti, g/kg	5,8	5,8	3,4	5,8	5,8	-	-	-
Cantidad empleada, mg	220	220	366	220	213	-	-	-
<u>Tetracloruro de titanio:</u>								
Cantidad, mg	-	-	-	-	-	100	100	100
<u>Isopropilato de titanio:</u>								
Cantidad, mg	20	10	3	2	-	-	22,5	225
<u>Trietil-aluminio: Cantidad, mg</u>	500	500	500	500	500	209	209	455
<u>Proporción molar de Ti(OR)<sub>4</sub>/Ti fijada sobre Mg(OH)Cl o TiCl<sub>4</sub>.</u>	2,6	1,3	0,4	0,26	0	0	0,15	1,5
<u>Presión parcial de hidrógeno, kg/cm<sup>2</sup></u>	1	1,9	5	1,2	2	5	5	5
<u>Peso de polietileno obtenido, g</u>	216	212	229	232	210	99(7)	39(8)	7(8)
<u>Actividad específica del catalizador (4)</u>	10 700	10 500	9250	11 500	10 400	785	78	14
<u>Viscosidad intrínseca, l/g</u>	0,31	0,20	0,20	0,29	0,24	-	-	-
<u>Indice de fusión, g/10 min.</u>	0,04	0,27	0,25	0,06	0,5	0,23	0,026	0,001(9)



10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

Número del Ejemplo	15	16	17	18	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Viscosidad en fusión a 190°C bajo 100 seg. -1, poises	30 00	20 100	18 900	24 900	21 000	-	-	-
Masa específica real, kg/cm <sup>3</sup>	0,945	0,941	0,956	0,959	0,963	0,960	0,958	0,951
Temperatura de fusión, °C	120	120	-	130	-	132	133	133
Módulo de rigidez en torsión a 23°C, kg/cm <sup>2</sup>	2 000	1 600	3 300	4 000	4 400	-	-	-
Módulo de elasticidad a 23°C, kg/cm <sup>2</sup>	5 200	4 400	-	8 500	-	-	-	-
Resistencia al choque en tracción, kg/cm <sup>2</sup>	250	170	-	210	-	-	-	-
Resistencia a la tracción (límite aparente de elasticidad) sobre probetas moldeadas por compresión, kg/cm <sup>2</sup>	240	230	290	310	315	-	-	-
sobre probetas inyectadas, kg/cm <sup>2</sup>	255	240		325				
Alargamiento en la rotura, %	70	40		50				
Resistencia al agrietamiento bajo tensión, horas (5)	>1000	900	170	230	60	-	-	-
Número de -CH <sub>3</sub> por 1000 átomos de C	5	3	<1	<1	0	0	0	0





(7) Duración del ensayo, 30 minutos; (8) duración del ensayo, 120 minutos; (9) Estimado a partir de una medición del peso molecular viscosimétrico.

5 La Tabla III muestra de nuevo la posibilidad de fabricar, mediante el procedimiento que constituye el objeto del invento, polietilenos con cualquier masa específica deseada, incluso productos muy próximos, pero ligeramente diferentes de los polietilenos muy lineales. Con relación a estos últimos productos, los polietilenos obtenidos con los catalizadores modificados se caracterizan por una resistencia al agrietamiento bajo tensión muy mejorada y una flexibilidad mayor.

10 Los ensayos  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  muestran además que los efectos de la adición de un alcóxido de titanio a un catalizador de polimerización a base de tetracloruro de titanio no fijado sobre  $Mg(OH)Cl$ , son totalmente diferentes de los observados en el caso de los catalizadores que constituyen el objeto del invento. Para catalizadores a base de  $TiCl_4$  libre, se comprueba que la adición de un alcóxido de titanio no tiene ningún efecto sobre el estado de ramificación y por lo tanto sobre la masa específica de los polietilenos obtenidos. En efecto, si la masa específica real de estos productos es más pequeña en los ensayos  $R_3$  y  $R_4$  que en el ensayo  $R_2$ , esto es simplemente porque el peso molecular de los productos obtenidos es más elevado.

25 Se comprueba además que la adición de los alcóxidos de titanio tiene un efecto totalmente nefasto sobre la actividad de los catalizadores a base de  $TiCl_4$  libre, lo cual no se verifica con los catalizadores a base de

30



los productos de reacción de  $TiCl_4$  con  $Mg(OH)Cl$ .

Ejemplo 19.

5 En un autoclave de 1,5 litros se introducen  
aproximadamente 150 g de polietileno en polvo como diluyen  
te.

10 Se barre en caliente con una corriente de nitró  
geno a fin de eliminar el oxígeno y el agua, se introdu-  
cen  $0,5 \text{ cm}^3$  de  $Ti(OiPr)_4$  y se agita para repartir el tita  
nato sobre el diluyente.

Se introduce hidrógeno en el autoclave hasta  
una presión de  $5 \text{ kg/cm}^2$  y después etileno hasta llegar a  
una presión total de  $20 \text{ kg/cm}^2$ .

15 Se inyectan en el autoclave  $2,5 \text{ cm}^3$  de  $Al(iBu)_3$   
y, poco después, 0,5 g de un producto de reacción de  
 $Mg(OH)Cl$  con  $TiCl_4$ . Este producto ha sido preparado en  
hexano y contiene 6 g de titanio por kg. El etileno es ad  
mitido o introducido de nuevo en el autoclave a razón de  
aproximadamente 400 g/hora.

20 Después de 1 hora de polimerización, la presión  
total del autoclave llega a aproximadamente  $30 \text{ kg/cm}^2$  y  
se interrumpe el ensayo.

25 Se recogen 120 g de polietileno que se separan  
del diluyente por tamizado. El peso específico de este po  
límero es próximo a  $0,925 \text{ kg/dm}^3$  y su índice de fusión es  
de 0,3.

30 La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Francia, el 4 de Noviembre de 1.965, bajo el  
número PV 37.254, se acoge a los beneficios del artículo  
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas, y en particular de etileno, caracterizado porque se trabaja en presencia de un alcohol-aluminio, de un alcoxido de un metal del grupo IVA de la clasificación periódica de los elementos y del producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un hidroxí-cloruro de un metal bivalente.

10

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molecular del alcoxido de un metal del grupo IVA de la clasificación periódica de los elementos al compuesto de un metal de transición fijado sobre el soporte sólido, está comprendida entre 50 y 0,05 y preferentemente entre 20 y 0,2.

15

20

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace variar el peso específico de la poliolefina a obtener entre 0,895 y 0,970 escogiendo una proporción molecular del alcoxido de un metal del grupo IVA al compuesto de un metal de transición fijado sobre el soporte sólido, tanto más elevada cuanto más bajo es el peso específico deseado.

25



4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcoxido de un metal del grupo IVa se escoge entre los alcoxidos de titanio y de zirconio.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido está constituido por un hidroxicloruro de magnesio, de calcio, de cadmio, de zinc o de hierro.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición es un halogenuro, un halogeno-alcoxido o un alcoxido de un metal de los subgrupos IVa, Va o VIa de la tabla periódica.

7.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas, y en particular de etileno.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

30 NOV 1960

P. A.

Alberto de Elizola  
Por el autor