

SECCION TECNICA
P.A.S.P.A.C.E.C.W. L.P.C.
CLASE C 08
SUBCLASE F

P.- 41.965

Brev-MDL/Cas
S67/35 AD

368400

Memoria descriptiva



15 JUL 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

entidad / de nacionalidad belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas,
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLIDOS CATA-
LITICOS" (Clase Internacional c08f)

9.7.69

- 1 -

POOR
QUALITY



El presente invento concierne a nuevos catalizadores sólidos que son convenientes para la polimerización y la copolimerización de olefinas, y a un procedimiento para la preparación de dichos catalizadores.

5 En la patente francesa 1.375.127 del 1.8.1963, la firma solicitante ha descrito un procedimiento para la polimerización y la copolimerización de olefinas en presencia de un catalizador obtenido activando, con un compuesto organometálico, el producto que resulta de la reacción
10 entre un compuesto de un metal de transición y un compuesto sólido constituido por un hidroxiclорuro de un metal bivalente. Este último es preferentemente el hidroxiclорuro de magnesio, que responde a la fórmula $Mg(OH)Cl$.

15 Aunque no se haya probado este hecho, se supone que la reacción entre el compuesto de un metal de transición y el hidroxiclорuro de un metal bivalente, que conduce a los catalizadores que constituyen el objeto de la patente antes citada, consiste en una fijación química
20 por intermedio de los grupos $-OH$ del hidroxiclорuro:

El complejo catalítico obtenido comprende los elementos siguientes:

25 Un metal bivalente M , preferentemente magnesio; cloro; un metal de transición M' fijado al metal bivalente por intermedio de oxígeno; grupos reactivos X fijados al metal de transición.

30 La firma solicitante ha descrito también en la patente francesa 1.516.800 del 21.10.1966 un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas en presencia de un catalizador que comprende un compuesto

15 JUL



5 órgano-metálico y un sólido que presenta en su superficie complejos catalíticos que comprenden un metal bivalente, un halógeno, oxígeno y un metal de transición que lleva sustituyentes halogenados, obteniéndose este sólido haciendo reaccionar, en ausencia de cualquier diluyente, un derivado halogenado líquido de un metal de transición con un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal bivalente, al estado anhidro y pobre en grupos hidroxilo.

10 Ella ha comprobado, en efecto, que en la puesta en contacto de un derivado halogenado de un metal de transición con un compuesto oxigenado de un metal bivalente, se producen reacciones químicas que conducen a complejos catalíticos que presentan propiedades similares a las de los complejos catalíticos obtenidos partiendo de un hidroxidocloruro del mismo metal.

15 El mecanismo y la estequiometría de estas reacciones no son conocidas con certidumbre. Se ha comprobado, no obstante, que la fijación del metal de transición sobre el compuesto oxigenado que se desprende de estas reacciones, está acompañada siempre por la fijación suplementaria de una cierta cantidad de halógeno no unido directamente con el metal de transición.

20 La firma solicitante ha encontrado ahora que se puede aumentar de modo notable la actividad de los catalizadores de polimerización que constituyen el objeto de la última patente antes citada y conferirles otras propiedades interesantes, sometiendo a los soportes de catalizadores a un tratamiento de halogenación.

25 El invento concierne a catalizadores de polime-

9.7.69



5 rización de olefinas que comprenden un compuesto órgano-
metálico y un soporte sólido obtenido haciendo reaccionar
un agente halogenante y un derivado de un metal de transi-
ción con un soporte sólido constituido por un compuesto
osigenado de un metal bivalente al estado anhidro y pobre
en grupos hidroxilo.

10 El agente halogenante se escoge entre los com-
puestos líquidos o gaseosos bajo las condiciones de la
reacción y susceptibles de reaccionar con el compuesto
oxigenado de partida, de tal manera que se fijen átomos
de halógeno sobre éste y muy particularmente en su super-
ficie.

15 Agentes halogenantes que son particularmente con-
venientes son el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidró-
geno, el yoduro de hidrógeno, el fluoruro de hidrógeno,
el tricloruro de fósforo, el oxiclорuro de fósforo, el
cloruro de tionilo, el cloruro de sulfurilo, el fosgeno,
el cloruro de nitrosilo y, de una manera general, los ha-
logenuros de ácidos orgánicos o minerales. Los halógenos
202 propiamente dichos han sido utilizados igualmente con
éxito.

25 El compuesto sólido utilizado como soporte a
tratar es un compuesto oxigenado de un metal bivalente.
Se escoge preferentemente entre los compuestos de magnesio,
de calcio, de zinc, de manganeso, de hierro, de níquel,
de cobalto y de estaño. Si bien todos los compuestos oxi-
genados de estos metales proporcionan complejos catalíti-
cos que presentan interesantes propiedades, se prefiere
la mayor parte de las veces utilizar compuestos oxigenados
30 comerciales tales como los óxidos simples o complejos,



los sulfatos, los nitratos, los fosfatos, los silicatos y las sales derivadas de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos.

5 No obstante, se prefiere utilizar óxidos de fórmula MO tales como MgO, CaO, ZnO, MnO, NiO, FeO, CoO y SnO. Además, cuando el metal bivalente de base es polivalente, se ha comprobado que se pueden utilizar igualmente como productos de partida uno de sus óxidos en los cuales él presenta una valencia superior a 2. Así es como son
10 igualmente convenientes los óxidos de fórmulas Fe_2O_3 y Co_2O_3 .

Todos estos compuestos se utilizan bajo una forma lo más anhidra y exenta de grupos hidroxilo que sea posible. No obstante, cuando los soportes de partida son óxi-
15 dos pirogenados que presentan un cierto número de grupos hidroxilo superficiales, no es necesario eliminar estos grupos, y uno se contenta, como para el caso de los otros soportes, con un secado prolongado bajo vacío o a temperatura elevada.

20 La granulometría del soporte no es crítica y no influye en ningún caso sobre los procesos químicos que intervienen en el curso de la reacción de fijación. No obstante, por razones de comodidad, se prefiere utilizar soportes con una granulometría bastante gruesa, que presenten por ejemplo partículas de un diámetro medio del orden
25 de 0,1 mm.

La reacción del soporte sólido con el agente halogenante puede efectuarse al mismo tiempo que la reacción de fijación del derivado de un metal de transición
30 sobre el soporte, o previamente a esta última.



Cuando se efectúa el tratamiento de halogenación previamente a la reacción de fijación, se puede trabajar poniendo en suspensión el soporte en el agente halogenante líquido llevado a la temperatura deseada, si se trata de un compuesto líquido a esta temperatura, o se puede poner al soporte en contacto con una corriente gaseosa constituida por el agente halogenante puro o diluido con un gas inerte. En este último caso, se trabajará ventajosamente en lecho fluidificado. En todos los casos se efectúa la reacción en ausencia de humedad, a una temperatura comprendida entre 20 y 250°C y preferentemente entre 60 y 150°C.

Se obtienen así soportes catalíticos activados nuevos que pueden fijar un derivado de un metal de transición y conducir catalizadores particularmente activos y que presentan un conjunto de propiedades ventajosas que se enumerarán con más detalle a continuación.

Estos soportes activados nuevos contienen los siguientes constituyentes:

El elemento metálico bivalente M de base del compuesto oxigenado de partida; oxígeno; eventualmente el resto de los grupos aniónicos que provienen del compuesto oxigenado de partida, si se trata de una sal; un halógeno X; hidrógeno, y están caracterizados por el hecho de que la proporción atómica X/M es inferior a 1.

Así, en el caso en que el compuesto de partida es óxido de magnesio MgO y el agente halogenante es cloruro de hidrógeno HCl, se obtienen soportes que corresponden a la fórmula $MgO \cdot xHCl$ en que x está comprendido entre 0 y 1. Estos soportes nuevos han conducido a catalizadores



que presentan actividades notables en polimerización, actividades más elevadas que las de los catalizadores obtenidos directamente a partir de MgO.

5 Si el tratamiento de halogenación se efectúa simultáneamente con la reacción de fijación del derivado de un metal de transición, los fenómenos antes citados se producen en el medio de reacción y el soporte nuevo se forma allí "in situ" y fija inmediatamente el derivado de un metal de transición.

10 Cuando se efectúa la halogenación al mismo tiempo que la reacción de fijación del derivado de un metal de transición sobre el soporte, se trabaja generalmente bajo las condiciones escogidas para esta última reacción. Se trabaja preferentemente en ausencia de disolventes,
15 por simple puesta en suspensión del soporte en el derivado de un metal de transición mantenido al estado líquido, añadiendo a este derivado el agente de halogenación o de hidrohalogenación si se trata de un líquido, o haciéndolo borbotear si se trata de un agente gaseoso.

20 Los derivados de metales de transición utilizables para la preparación de los nuevos catalizadores de polimerización, están escogidos entre los derivados de metales de los grupos IVA, Va y VIA de la Tabla Periódica, y especialmente entre los halogenuros, oxihalogenuros,
25 halogenoalcóxidos, oxialcóxidos y alcóxidos de estos metales. Se utilizan preferentemente derivados líquidos bajo las condiciones de reacción y especialmente $TiCl_4$, $TiCl_2(OC_2H_5)_2$, $Ti(OC_4H_9)_4$, VCl_4 , $VOCl_3$, $VO(OC_4H_9)_3$ y CrO_2Cl_2 .

30 La reacción entre el derivado de un metal de transición y el soporte sólido se efectúa preferentemente en



ausencia de disolvente, por simple puesta en suspensión del soporte, ya tratado o no, en el derivado de un metal de transición mantenido al estado líquido, llevado a la temperatura conveniente, en general de 40 a 180°C. Este tratamiento puede estar seguido por una extracción del sólido catalítico obtenido por medio del derivado halogenado, llevado a su vez a una temperatura de 80 a 180°C.

El sólido catalítico es tratado a continuación para la eliminación de los restos de compuestos de metal de transición no fijados químicamente al soporte. Este tratamiento se realiza preferentemente por lavado mediante hexano o cualquier otro disolvente inerte volátil.

Para obtener complejos catalíticos que conducen a catalizadores que presentan las propiedades deseadas, es necesario que la proporción atómica halógeno/metal de transición, después de fijación de este último y de eliminación de los derivados no fijados químicamente sea superior a 3 y en la mayor parte de los casos preferentemente superior a 10. Esta es la meta del tratamiento de halogenación que constituye el objeto del invento.

La técnica de preparación de los complejos catalíticos en dos etapas - halogenación y posterior fijación del derivado de un metal de transición - ha permitido hacer evidente el mecanismo de los procesos que conducen a los complejos catalíticos que presentan las propiedades deseadas. En efecto, se ha podido mostrar, por análisis de productos formados después de cada una de las etapas, que en el curso de la primera etapa, se fija sobre el soporte una cantidad de halógeno tal que la proporción X/M sea inferior a 1, mientras que en el curso de la se-



gunda etapa, si el contenido de halógeno aumenta todavía en la mayor parte de los casos, la proporción atómica del halógeno suplementario/metal de transición fijado es aproximadamente igual a 4, si la fijación se realiza con un halogenuro tetravalente del metal de transición.

La necesidad y el interés del tratamiento de halogenación que constituye el objeto del invento están subrayados por el hecho de que si se evita precisamente esta halogenación eliminando el halogenuro de hidrógeno formado en el curso de la reacción entre un sólido que lleva grupos hidroxilo superficiales y un halogenuro de un metal de transición, se obtienen complejos catalíticos en los cuales la proporción atómica halogeno/metal de transición es igual y la mayor parte de las veces inferior a la valencia del metal de transición a la que se resta 1, es decir 3 en el caso del titanio, y que conducen a catalizadores incomparablemente menos activos que los que constituyen el objeto del presente invento.

El sólido catalítico así obtenido debe ser activado por puesta en contacto con un compuesto órgano-metálico escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica. Como activadores, pueden utilizarse halogenuros e hidruros órgano-metálicos y derivados completamente alcoholados especialmente halogenuros de dialcohol-aluminio, halogenuros de alcohol-magnesio, hidruros de alcohol-aluminio, hidruros de alcohol-estaño y compuestos orgánicos del silicio que presentan al menos un enlace Si-H. No obstante, se prefieren utilizar trialcohol-aluminio.

La cantidad de activador que se ha de utilizar



no es crítica siempre que este activador esté presente en exceso molar con relación al metal de transición fijado sobre el soporte. La proporción molar activador/metal de transición fijado, está comprendida preferentemente entre 10 y 50.

5

La activación puede efectuarse inmediatamente antes de la introducción de los monómeros; se puede también dejar madurar el catalizador durante un tiempo más o menos largo, a la temperatura ambiente o a una temperatura más elevada.

10

La técnica de preparación de los catalizadores que constituyen el objeto del invento proporciona catalizadores a la vez muy activos y que presentan pequeños contenidos de cloro, lo cual garantiza la estabilidad de las poliolefinas preparadas con su intervención. En efecto, la cantidad de cloro presente en el polímero y que puede dar lugar a una disociación con liberación de cloruro de hidrógeno, es entonces suficientemente pequeña para que se evite cualquier riesgo de corrosión o de degradación del producto polimérico por el halogenuro de hidrógeno.

15

20

Otros catalizadores preparados según el invento, si presentan contenidos de cloro más elevados, se distinguen por actividades todavía mejoradas o por otras propiedades deseables tales como la sensibilidad a la acción de transferencia de cadena del hidrógeno.

25

Los catalizadores preparados según el procedimiento que constituye el objeto del invento se aplican a la polimerización y a la copolimerización de las olefinas y especialmente a la fabricación del polietileno, del po-

30



15 JI

lipropileno y de copolímeros de etileno y propileno.

Además de las propiedades comunes a un cierto número de catalizadores unidos químicamente con soportes, los catalizadores que constituyen el objeto del invento presentan ciertas características particularmente ventajosas.

En efecto, son muy particularmente sensibles a la acción de transferencia de cadena del hidrógeno y permiten la fabricación de polietilenos de pesos moleculares bajos, e incluso muy bajos, sin exigir la puesta en práctica de presiones parciales muy elevadas de hidrógeno.

Por el contrario, estos catalizadores son mucho menos sensibles que la mayor parte de los catalizadores conocidos, a la acción de los venenos de los catalizadores de polimerización y en particular del agua y del oxígeno.

Finalmente, la gran estabilidad de estos nuevos catalizadores, su muy pequeño contenido de compuestos de elementos de transición y su actividad extremadamente elevada, tienen como consecuencia que estos no se encuentran más que en cantidad muy pequeña y al estado de residuos inertes y no nocivos, en el producto saliente del reactor de polimerización. Este producto, por esta causa, no debe ser sometido a ninguna tratamiento de depuración y puede ser utilizado tal como está. La aplicación de los nuevos catalizadores que constituyen el objeto del invento conduce por lo tanto a una simplificación muy importante de las instalaciones de polimerización y a una correspondiente reducción del precio de costo del producto.

Ejemplos 1 a 9.

a) Preparación del soporte.



Carbonato básico de magnesio $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro para análisis, es transformado en óxido de magnesio por calentamiento a 540°C bajo barrido con oxígeno durante 16 horas.

5 El óxido de magnesio obtenido es sometido a diversos tratamientos de halogenación tal como se indica en la Tabla I siguiente. Los análisis de los soportes de catalizadores así obtenidos están dados igualmente en esta Tabla.

10

Tabla I

Número del ejemplo	Naturaleza del agente halogenante	Temperatura del tratamiento, $^\circ\text{C}$	Duración del tratamiento minutos	Análisis del soporte activado		
				Halógeno X g/kg	Magnesio g/kg	Proporción X/Mg
15	1 de referencia	-	-	-	-	-
2	HCl	50	120	401	352	0,78
3	HCl	130	120	435	325	0,91
4	mezcla HCl/N ₂ 1:1	50	120	354	357	0,68
20	5 mezcla HCl/N ₂ 1:4	130	120	22	561	0,027
6	mezcla HCl/N ₂ 1:1	200	120	408	369	0,76
25	7 Cl ₂	80	120	28	548	0,035
8	HBr	130	120	505	279	0,55
9	HI	130	60	533	268	0,38

30 Los ensayos se han realizado por barrido del sólido, llevado a la temperatura indicada, con el agente



de halogenación gaseoso durante el tiempo indicado.

b) Reacción de fijación.

Los diferentes soportes obtenidos tal como se especifica anteriormente y el soporte del ensayo 1 de referencia, que no ha sido sometido a ningún tratamiento previo, han sido hechos reaccionar con $TiCl_4$ puro.

La reacción se realiza en un reactor de vidrio provisto en su parte inferior con una placa de vidrio fritado y que tiene situado encima de él un refrigerante. Se introducen allí 50 ml de $TiCl_4$ y de 10 a 15 g de soporte. Se calienta a $130^\circ C$ durante 1 hora y después se separa el $TiCl_4$ por filtración a través de la placa de vidrio fritado, y se efectúan 20 lavados con hexano. El complejo catalítico obtenido es secado bajo vacío y después analizado. Los resultados de los análisis están consignados en la Tabla II siguiente.

c) Ensayo de polimerización.

La cantidad dada del sólido catalítico así preparado es puesta en suspensión en 500 ml de hexano, en un reactor de 1,5 litros de acero inoxidable. A continuación, se introducen en esta suspensión 2 ml de una solución con 100 g/litro de triisobutilaluminio en hexano.

A continuación, se lleva la temperatura del autoclave a $80^\circ C$ y se introduce allí etileno bajo una presión de 2 kg/cm^2 e hidrógeno bajo una presión de 4 kg/cm^2 . Después de 2 horas de reacción a una presión mantenida constante por adición continua de etileno, se desgasifica el autoclave y se retira el polietileno, que se pesa después de secar bajo vacío.

Los resultados de los ensayos de polimerización



están consignados en la tabla II siguiente:

Tabla II

Número de ejemplo	Análisis del sólido catalítico					Proporción halógeno/Ti	Cantidad de sólido catalítico g	Cantidad de polietileno obtenido g	Actividad catalítica, g PE/h. g Ti. atm. C ₂ H ₄	Índice de fusión del PE g/10 min.
	Mg/g	I o Br g/kg	Cl g/kg	Ti g/kg						
1 de referencia	423	-	272	22	16,8	0,090	53	6 710	1,05	
2	350	-	416	3,9	145	0,364	44	7 300	3,4	
3	331	-	451	3,7	165	0,368	49	8 950	4,1	
4	367	-	386	4,4	119	0,330	64	11 000	2,45	
5	446	-	256	8,5	40,7	0,167	91	16 000	4,1	
6	366	-	406	0,6	885	2,445	138 ⁽¹⁾	23 800	2,75	
7	438	-	260	10	36	0,136	55	10 100	3,2	
8	295	387	90	7,2	49,2	0,214	51	8 300	1,6	
9	244	411	45	1,3	130	1,073	110 ⁽²⁾	19 700	4,8	

(1) Para este ensayo, se han utilizado 4 ml de solución de $Al(10_4H_9)_3$.

(2) Las presiones de H_2 y de C_2H_4 eran, respectivamente, para este ensayo de 2 y 4 kg/cm².

Comparando el ensayo de referencia con los ensayos efectuados con los soportes tratados según el invento, se comprueba:

25

- 1) Un aumento general de la actividad catalítica.
- 2) Un aumento general del índice de fusión y por lo tanto de la facilidad de utilización en la práctica del polietileno producido.

30

- 3) El tratamiento aumenta en general la canti-

15 JUL



dad de halógeno fijado sobre el soporte, lo cual es normal, pero, como hecho inesperado, disminuye siempre la cantidad de titanio fijado, siendo éste último más activo. Se obtendrá la conclusión de que el tratamiento permite no fijar sobre el soporte más que el titanio que sea más activo, siendo más o menos impedida la fijación del titanio menos activo, según la eficacia del tratamiento.

Ejemplos 10 a 13.

Se utiliza un óxido de magnesio preparado a partir de carbonato básico de Mg, tal como se especifica en los ejemplos 1 a 9, y se somete a un tratamiento halogenante en cloruro de tionilo calentado a reflujo. La duración del tratamiento es de 3 horas.

Una primera fracción del producto obtenido es tratada con $TiCl_4$ puro tal como se especifica en los ejemplos 1 a 9; es utilizada para el ensayo de polimerización 10.

Una segunda fracción es hecha reaccionar con $TiCl_2(OC_2H_5)_2$ en solución al 25% en heptano, durante 0,5 horas a $100^\circ C$, es utilizada para el ensayo 11.

Una tercera fracción (ensayo 12) es hecha reaccionar con $VOCl_3$ en solución al 25% en heptano durante 0,5 horas a $100^\circ C$.

Una cuarta fracción (ensayo 13) es impregnada con CrO_2Cl_2 en solución al 25% en tetracloruro de carbono, calentado a reflujo durante 1 hora.

Los datos analíticos que conciernen a los soportes catalíticos así obtenidos y las condiciones de los ensayos de polimerización efectuados según el modo de trabajo de los ejemplos 1 a 9, están dados en la Tabla III siguiente:



Tabla III

		<u>Ensayo</u> <u>10</u>	<u>Ensayo</u> <u>11</u>	<u>Ensayo</u> <u>12</u>	<u>Ensayo</u> <u>13</u>
5	<u>Análisis del sólido catalítico</u>				
	Mg g/kg	376	186	426	498
	Cl g/kg	332	278	240	140
	Ti, V o Cr g/kg	25	116	17	10,4
	Proporción Cl/Ti, V o Cr	13	3,2	20	21
10	<u>Polimerización</u>				
	Cantidad de complejo catalítico, g	0,139	0,619	1,057	1,135
	Cantidad de activador (Al(iBu) ₃), g	0,200	1,000	1,000	0,500(1)
	Duración (horas)	2	1	2	2
15	Presión parcial de C ₂ H ₄ kg/cm ²	2	24	3	24
	Presión parcial de H ₂ kg/cm ²	4	-	16	-
	Cantidad de polietileno producido, g	11	128	44	67
20	Actividad catalítica g de PE/g de Ti, V o Cr. h.atm. C ₂ H ₄	790	74	152	110

(1) El activador era tri-n-propil-aluminio

Ejemplos 14 a 16.

25 Se utiliza como soporte un óxido de magnesio preparado partiendo de carbonato básico de Mg, por calentamiento durante 16 horas bajo barrido con aire seco.

Se separa el producto obtenido en tres fracciones:

30 - una de ellas es impregnada con TiCl₄ puro tal



como se especifica en los Ejemplos 1 a 9, y no es sometido a ningún tratamiento de halogenación (ensayo 14 de referencia).

5 - la segunda es sometida a un barrido con una corriente de HCl puro a 130°C durante 2 horas, y después es impregnada con $TiCl_4$ puro como anteriormente (Ensayo 15).

10 - la tercera es tratada con HCl durante la impregnación con $TiCl_4$ puro, o sea a 130°C durante 30 minutos (ensayo 16).

Los tres sólidos catalíticos obtenidos son utilizador para ensayos de polimerización exactamente bajo las condiciones especificadas para los ensayos 1 a 9.

15 Los datos analíticos que conciernen a los sólidos catalíticos y los resultados de los ensayos de polimerización están recogidos en la Tabla IV siguiente.

Tabla IV

	Ejemplo 14 de referen cia	Ejemplo 15	Ejemplo 16
<u>Análisis de los sólidos catalíticos</u>			
Ti g/kg	25	3,8	14
Cl g/kg	280	449	319
25 Mg g/kg	421	332	430
Proporción Cl/Ti	15	160	31
<u>Ensayos de polimerización</u>			
Cantidad de sólido catalítico g	0,064	0,387	0,117
30 Cantidad de PE g	31	61	72



Tabla V

		Ejemplo 17 de referen cia	Ejemplo 18	Ejemplo 19
5	<u>Tipo de tratamiento</u>	ninguno	Previo con HCl: 2 horas a 130°	Simultáneo a la fijación de $TiCl_4$
	<u>Análisis de los sólidos catalíticos</u>			
	Ti g/kg	32	6,1	7
10	Cl g/kg	121	37	28
	Mg g/kg	118	152	150
	Proporción Cl/Ti	3,6	8	5,3
	<u>Ensayos de polimerización</u>			
15	Cantidad de sólido catalítico g	0,145	0,958	0,949
	Cantidad de polietileno obtenido g	26	29	60 ⁽¹⁾
	Actividad catalítica g de PE/h.g.Ti atm C_2H_4	860	1240	2250
20	Índice de fusión del polietileno, g/10 min.	3,0	2,4	3,3

(1) Dosis de triisobutilaluminio: 0,4 g en lugar de 0,2 g.

Se comprueba nuevamente el favorable efecto del tratamiento de halogenación y la similitud de los resultados de tratamiento previo y del tratamiento simultáneo.

Ejemplo 20.

Se trata, bajo las condiciones del Ejemplo 16, o sea con $TiCl_4$ con borboteo de HCl, durante una hora, una muestra de sulfato de magnesio puro para análisis, previamente deshidratada.



Se obtiene un sólido catalítico que presenta la siguiente composición: Ti: 2,5 g/kg; Cl: 5,8 g/kg; Mg: 201 g/kg.

5 Se utilizan 0,618 g de este sólido catalítico para un ensayo de polimerización del etileno bajo condiciones idénticas a las del Ejemplo 1. Se obtienen 144,5 g de polietileno que presentan un índice de fusión de 2,5. La actividad catalítica es de 23,450 g de polietileno por hora, g de Ti y atmósfera de etileno. Un soporte no tratado había dado bajo condiciones similares una actividad
10 de 12.260.

Ejemplos 21 a 23.

Bajo las condiciones de los Ejemplos 10 a 13, se somete a diferentes muestras de óxidos de metales, que
15 pueden dar lugar a la formación de hidroxiclорuros de fórmula $M(OH)Cl$, a un tratamiento previo, con una duración de 3,5 horas, con cloruro de tionilo, y después de hacen reaccionar con $TiCl_4$:

Los sólidos catalíticos obtenidos, cuyos análisis están dados en la Tabla VI siguiente, se utilizan
20 para ensayos de polimerización del etileno cuyas condiciones y resultados están dados igualmente en la tabla VI. Se hacen figurar allí también los resultados de ensayos de polimerización de referencia, realizados con sólidos que no han sido sometidos a tratamiento previo con
25 $SOCl_2$.

15 JU



Tabla VI

	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	
	CaO	Co ₂ O ₃	NiO	
5	<u>Naturaleza del óxido</u>			
	<u>Análisis de los sólidos catalíticos</u>			
	Ti g/kg	0,2	2	0,06
	Cl g/kg	14	41	4,3
	Metal de base del óxido g/kg	667	728	771
10	Proporción Cl/Ti	93	28	97
	<u>Ensayos de polimerización</u>			
	Cantidad de sólido catalítico g	10,310	1,121	6,217
15	Cantidad de triisobutil aluminio g	1,00	1,00	1,00
	Presión de etileno, kg/cm ²	24	6,2	24
	Duración, minutos	120	30	120
	Cantidad de PE obtenido, g	150	114	24
20	Actividad catalítica, g de PE/h.g. de Ti.atm. C ₂ H ₄	1510	8700	800
	Actividad de referencia g de PE/h.g. Ti.atm. C ₂ H ₄	1090	80	40

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 1 de Julio de 1.968, bajo el número 157.471 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

10.7.69



REIVINDICACIONES

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:

10 1.- Procedimiento para la preparación de sólidos catalíticos que constituyen catalizadores de polimerización y de copolimerización de las olefinas que comprenden un compuesto organometálico y un sólido catalítico que tiene al estado químicamente combinado un derivado

15 de un metal de transición, caracterizado porque se hacen reaccionar, de modo simultáneo o previo, un agente halogenante y un derivado de un metal de transición con un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal bivalente, al estado anhídrico y pobre en grupos hidroxilo.

20

 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de halogenación y la reacción de fijación del derivado de un metal de transición se efectúan simultáneamente en un medio de reacción constituido por el derivado de un metal de transición puro

25 al estado líquido en el cual el soporte está puesto en suspensión.

 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es sometido en primer lugar a un tratamiento de halogenación por puesta

30

15 JUL



en contacto con un agente halogenante a una temperatura comprendida entre 20 y 250°C y preferentemente entre 60 y 150°C en ausencia de humedad, para dar un soporte sólido activado, el cual es tratado a continuación de manera conocida por un compuesto de un metal de transición.

5

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal bivalente está escogido en el grupo que comprende magnesio, calcio, zinc, manganeso, hierro, níquel, cobalto y estaño.

10

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente halogenante está escogido del grupo que comprende halogenuros de hidrógeno, halogenuros de ácidos orgánicos e inorgánicos, y halógenos.

15

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de un metal de transición está escogido en el grupo que comprende los halogenuros, oxihalogenuros, halogenoalcóxidos, oxialcóxidos y alcóxidos de metales de los grupos IVa, Va y VIa.

20

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico está escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica.

25

8.- Procedimiento para la preparación de sólidos catalíticos.

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

30

10.7.69



15 JUN 1969

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

Madrid,

P.A.

Alfonso de Minaburu
F. Pader. *[Signature]*