

368.766



1989

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lu  
cius & brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frank  
furt/Main (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  $\alpha$ -OLEFINAS".

-----  
Memoria descriptiva

Es conocido el polimerizar  $\alpha$ -olefinas y sus mez  
clas por el procedimiento Ziegler de baja presión. Para ello  
se emplean catalizadores a base de mezclas de compuestos de  
los elementos de los grupos secundarios IV a VI del Sistema  
Periódico, y compuestos organometálicos de los elementos de



los grupos I al III del Sistema Periódico, y se trabaja por lo general en suspensión, en solución o también en la fase gaseosa.

10 Son conocidos asimismo procedimientos, conforme a los cuales se emplean los componentes del catalizador en combinación con sustancias portadoras. De acuerdo con la patente francesa nº 1.198.422, por ejemplo, se tratan los compuestos de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico con portadores tales como bentonita, piedra pómez, tierra de infusorios, fosfato cálcico, gel silícico, etc., a seguidamente se reducen con compuestos orgánicos de aluminio. Ahora bien, en este procedimiento discurre la polimerización independientemente de la clase del material portador; lo importante es, por lo tanto, exclusivamente la composición de los catalizadores fijados sobre el portador. El inconveniente reside sobre todo, en que para el tratamiento ulterior de los polimerizados es imprescindible la eliminación del catalizador y del portador.

15

20

25 En otras varias patentes, no obstante, se llama ya la atención sobre el hecho de que es precisa una determinada composición y constitución del portador, para alcanzar una actividad suficiente. Así, por ejemplo, se utilizan en la patente belga nº 609.261 fosfatos alcalinotérreos, pero que, antes de reaccionar con compuestos de titanio o de vanadio, tienen que ser caldeados primeramente a 200 - 1000° C, con -

30



35 el fin de alcanzar una actividad suficiente para una polime-  
rización. A pesar de todo se obtienen únicamente rendimien-  
tos muy pequeños de polimerizado. En la patente belga nº -  
650.679 y en la patente francesa nº 1.448.320 se describen  
hidroxicloruros de metales bivalentes de la fórmula general  
Me(OH)Cl, preferentemente Mg(OH)Cl, como portadores para cata-  
lizadores Ziegler. En la reacción del portador con el com-  
ponente metálico de transición, debe producirse a este par-  
ticular una reacción química, por ejemplo, conforme a la -  
40 ecuación siguiente:



Ahora bien, rendimientos más elevados de polimeri-  
zado se consiguen únicamente trabajando a presiones de apro-  
ximadamente 20 atmósferas manométricas. Resulta asimismo des-  
45 ventajoso lo bastante complicado del modo de obtención del -  
Mg(OH)Cl, empleado con preferencia, mediante una deshidrata-  
ción escalonada muy cuidadosa del  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 285° C. y -  
también además el contenido relativamente alto de cloro del  
portador.

50 A base de la patente alemana nº 1.214.653 es cono-  
cido igualmente un procedimiento para la obtención de catali-  
zadores fijados químicamente sobre un portador (llamados en  
lo siguiente catalizadores con portador), según el cual se -  
hacen actuar sobre óxidos pirógenos de metales o metaloides,  
55 preferentemente alúmina pirógena, dióxido de titanio pirógeno



60 o sílice pirógeno, que actúan como portadores y cuyas superficies contienen grupos hidroxilos, determinados compuestos de metales pesados pertenecientes a los metales de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIII del Sistema Periódico. El tamaño medio de partícula del material portador debe ser a este respecto inferior a aproximadamente 0,1 micras, y además debe la concentración de grupos hidroxilos ser tan grande, que los grupos hidroxilos reaccionen con al menos  $1 \times 10^{-4}$  equivalentes del metal de transición por cada gramo del portador.

65

Los rendimientos de la polimerización son no obstante tan pequeños, incluso en presiones de 190 atmósferas manométricas, que no se puede prescindir de eliminar posteriormente del polimerizado el catalizador o el portador, si se quiere obtener un producto aprovechable técnicamente.

70

Ahora bien, las polimerizaciones por el procedimiento Ziegler, con catalizadores con portador, únicamente son interesantes en la técnica cuando es posible un tratamiento ulterior de los polimerizados sin eliminación del catalizador y del portador. Ello, no obstante, únicamente puede tener lugar cuando se consiguen rendimientos altos de la polimerización por unidad de catalizador; en especial un contenido más alto de cloro en el producto de la polimerización origina fácilmente descoloramientos del mismo o corrosiones en las máquinas de tratamiento.

75

80



85

90

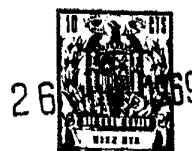
95

100

105

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la -  
polimerización de etileno o mezclas de etileno con hasta 10%  
en peso, preferentemente con hasta 5 % en peso de  $\alpha$ -olefinas  
de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa un ra-  
dical hidrocarburo ramificado o sin ramificar, con 1 a 13,  
preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, en suspensión o en  
la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 120° C, con preferen-  
cia de 60 a 100° C, a presiones de hasta 20 atm, preferente-  
mente de 1,5 a 8 atm, en presencia de un catalizador mixto -  
consistente en el producto de la reacción entre un compuesto  
de titanio y una sustancia inorgánica sólida (componente A)  
y un compuesto orgánico de aluminio (componente B), eventual-  
mente regulándose el peso molecular mediante hidrógeno, pro-  
cedimiento que está caracterizado por el hecho de que la poli-  
merización se lleva a cabo en presencia de un catalizador -  
mixto, cuyo componente A se ha obtenido mediante la reacción  
de compuestos del titanio tetravalente, que contienen haló-  
geno y grupos alcoxi o aralcoxi, con compuesto de magnesio -  
que contienen grupos hidroxilos y son exentos de halógeno, -  
siendo su contenido de grupos hidroxilos el de 0,1 a 2 moles  
por átomo gramo de magnesio.

Ha sido sorprendente y en modo alguno previsible -  
para un perito, el que los productos de la reacción de los -  
compuestos de aluminio empleados conforme al invento, con los  
compuestos de titanio citados, representen catalizadores con



110 portador especialmente activos, puesto que en la patente belga nº 650.679 se hace resaltar expresamente que, al emplear se otros compuestos metálicos bivalentes con contenido de grupos de hidroxilos en lugar de  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  en calidad de portadores, tales como, por ejemplo, los hidróxidos, no se pueden obtener catalizadores activos. Bien al contrario de esto, por el procedimiento conforme al invento pueden ser obtenidos catalizadores portadores bastante más activos que con el  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ .

115 El procedimiento emplea como componente A un producto de reacción con contenido de titanio entre determinados compuestos de magnesio que contienen grupos hidroxilos, y compuestos del titanio tetravalente, con contenido de halógenos, y de grupos alcoxi o aralcoxi, utilizándose a la vez en la polimerización el compuesto de magnesio sin reaccionar. Se trata, por consiguiente, de una clase especial de catalizador con portador, puesto que debido a la reacción entre el compuesto de magnesio y los compuestos de titanio empleados de acuerdo con el invento, se produce una ligazón sólida entre  
120 ambos y tiene lugar una variación de la estructura de los participantes en la reacción.

125 Por lo tanto existe una diferencia sustancial respecto a procedimientos en que se emplean catalizadores con portador, en los que el catalizador, o bien se precipita sobre el portador, o el portador únicamente se impregna con el

130



catalizador, ya que en este caso la estructura química de los catalizadores no es modificada por el portador.

135 Como compuestos del titanio tetravalente que contienen grupos de halógeno y grupos alcoxi o aralcoxi, son apropiados ésteres de ácido titánico halogenado, convenientemente ésteres del ácido ortotitánico halogenado de la fórmula general  $\text{TiX}(\text{OR})_{4-n}$ , en la que  $n = 1$  a  $3$ ,  $X =$  cloro y bromo, y  $R$  representa radicales hidrocarburos iguales o distintos, con preferencia radicales alcohilo con  $1$  a  $18$ , preferentemente con  $1$  a  $10$  átomos de carbono. Son ventajosos los alcoxitanatos de la fórmula citada, en la que  $n = 1$  a  $2$ , y  $R$  representa radicales alcohilo iguales o distintos, con  $2$  a  $8$  átomos de carbono. Pueden citarse a manera de ejemplo  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{Oic}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Ti}(\text{Oic}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ .

140

145

En algunos casos es favorable obtener los ésteres del ácido ortotitánico halogenado "in situ", mediante la reacción del éster del ácido ortotitánico de cada caso con  $\text{TiCl}_4$  en la correspondiente proporción cuantitativa.

150 Para la reacción se recomiendan temperaturas de  $0^\circ$  a  $200^\circ$  C, viniendo dado el límite superior de la temperatura por la temperatura de descomposición del compuesto de titanio empleado en cada caso conforme al invento. Son ventajosas temperaturas de  $20$  a  $120^\circ$  C.

155 La reacción tiene lugar eventualmente en diluentes



160 inertes. Como tales son apropiados los alifatos, cicloalifatos o aromatos usuales en el procedimiento de baja presión; como ejemplos pueden citarse, el butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, así como el benzol y xilol. No obstante se pueden emplear también fracciones de bencina o fracciones hidrogenadas de gasoil, que han sido liberadas cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.

165 A continuación el producto de la reacción entre el compuesto de magnesio empleado conforme al invento y el compuesto de titanio, producto que es insoluble en hidrocarburos, se libera del compuesto de titanio no transformado, lavándolo para ello varias veces con uno de los diluentes inertes de más arriba, en el que se disuelva fácilmente el compuesto de titanio-IV empleado.

175 Como compuestos de magnesio con contenido de grupos hidroxilo y exentos de halógeno que, conforme al invento, han de contener 0,1 a 2, preferentemente 0,3 a 2 moles de grupos hidroxilos por cada átomo gramo de magnesio, se emplean, por ejemplo,  $Mg(OH)_2$  o compuestos de magnesio que, además de los grupos hidroxilos, contienen todavía grupos de carbonatos, sulfatos o carboxilatos. La preparación de estos compuestos se realiza de la manera en sí conocida.

180 Así, por ejemplo, se puede obtener el  $Mg(OH)_2$  mediante la reacción de hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, ta



les como KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, con so-  
luciones acuosas de sales de magnesio, tales como MgCl<sub>2</sub>, Mg  
SO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y otras. A continuación se procede al secado;  
ello puede realizarse, por ejemplo, mediante calentamiento  
185 a temperaturas de 100 a 220° C, eventualmente bajo presión -  
reducida.

La preparación de los compuestos de magnesio con -  
contenido de grupos hidroxilo y grupos de carbonatos, tiene  
lugar, por ejemplo, mezclando soluciones acuosas de sales de  
190 magnesio, tales como MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, con soluciones  
de carbonatos tales como sosa o potasa; ahora bien, pueden -  
emplearse asimismo mezclas de soluciones de sosa y lejías, -  
por ejemplo, lejía de sosa.

Las precipitaciones obtenidas se lavan y seguidamen-  
195 te se deshidratan ampliamente, después de lo cual se muelen  
de manera fina. El secado se lleva a cabo convenientemente a  
temperaturas de 180 - 300° C, preferentemente de 190 - 250°  
C, eventualmente bajo presión reducida. En este caso es con-  
veniente un contenido de grupos hidroxilo de 30 a 500 mg, con  
preferencia de 50 a 400 mg por cada gramo de compuesto de mag-  
200 nesio, lo que corresponde a 0,15 - 1,7 moles, con preferencia  
a 0,25 - 1,5 moles de grupos OH por átomo gramo de magnesio.

Los compuestos de magnesio con contenido de grupos  
hidroxilo y grupos de sulfato, obtenidos mediante una reac-  
205 ción similar (véase a este respecto, por ejemplo, Gmelin, Hand



1969

210 buch der anorganischen Chemie, sistema nº 27, B, edición 8ª, pág. 276-278), se calientan antes de la reacción con los compuestos de titanio empleados conforme al invento y a efectos de una amplia deshidratación, a temperaturas de 180 - 300° C, preferentemente de 190 - 250° C.

215 Ahora bien, se pueden utilizar asimismo cementos de óxido de magnesio-sulfato tratados a temperaturas de 180 - 300° C, preferentemente de 190 a 250° C, que se forman al actuar soluciones acuosas de  $MgSO_4$  sobre  $MgO$ . Ventajosamente - se emplea una proporción molar  $MgO : MgSO_4 = 3 : 1$  hasta  $5 : 1$ .

220 Para la obtención de portadores especialmente activos, se emplean soluciones acuosas de  $MgSO_4$  con  $Mg(OH)_2$  a temperaturas de 20 a 100° C; seguidamente se evapora el agua y el producto de la reacción se deshidrata a continuación ampliamente. Convenientemente tiene lugar este proceso escalonadamente, para lo cual el producto de la reacción se pone - primeramente a temperaturas de 100 a 120° C, seguidamente se muele finamente y posteriormente se calienta todavía a temperaturas de 180 a 300° C, preferentemente de 190 a 250° C. La relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos de sulfato en los compuestos de magnesio utilizados conforme al - invento, puede oscilar dentro de amplios límites. Es conveniente una relación de  $1 : 1$  hasta  $20 : 1$ , ascendiendo preferentemente a  $4 : 1$  hasta  $10 : 1$ ; la relación entre los gru-

230



pos hidroxilo y el magnesio oscila correspondientemente -  
entre 0,7 hasta 1,9, con preferencia entre 1,3 hasta 1,7.

235 La preparación del compuesto de magnesio con conte-  
nido de grupos hidroxilo y grupos de carboxilatos tiene lu-  
gar asimismo por métodos en sí conocidos. Así, por ejemplo,  
se puede hacer reaccionar  $Mg(OH)_2$  con ácidos carboxílicos,  
por ejemplo, en forma de sus soluciones acuosas.

240 Ahora bien, se puede también mezclar  $MgO$  con solu-  
ciones acuosas de carboxilato de magnesio, por ejemplo, so-  
luciones de acetato de magnesio. La papilla, plástica en un  
principio, se solidifica al cabo de algún tiempo formando -  
una masa a manera de cemento, que se seca y seguidamente se  
muele finamente. El secado puede ser llevado a cabo de tem-  
peraturas de 130 a 150° C, preferentemente de 132 a 135° C.

245 Para la producción de compuestos de magnesio con -  
contenido de grupos hidroxilo y grupos de carboxilatos son -  
utilizables también ácidos carboxílicos mono o polibásicos,  
saturados o sin saturar, sustituidos o sin sustituir. También  
pueden emplearse mezclas de distintos ácidos carboxílicos.

250 Como ejemplos pueden citarse: Mezclas de ácidos car-  
boxílicos alifáticos tales como las que se obtienen en la -  
oxidación de la parafina, ácido acrílico, ácido metacrílico,  
ácido oleico, ácido esteárico, mezclas de ácidos carboxíli-  
cos como las que se producen en la saponificación de grasas,  
255 o ácido maleico, ácido fumárico, ácido tereftálico, ácido isof



260 tálico, ácido trimetílico. Preferentemente se emplean ácidos  
carboxílicos monobásicos de la fórmula  $RCO_2H$ , en la que R -  
significa un radical alcoholo o aralcoholo ramificado o sin-  
ramificar, con 1 a 10 átomos de C, o bien un radical arilo.  
Asímismo son preferibles ácidos carboxílicos dibásicos satu-  
rados, tal como el ácido oxálico, o los de la fórmula  $HOOC-$   
R- $COOH$ , en la que R debe representar un radical alcoholo no  
sustituido o sustituido, con 1 a 10 átomos de C. A manera de  
ejemplo pueden ser citados: El ácido butírico, el caprónico,  
265 el ciclohexancarboxílico, el benzóico, el succínico, el adí-  
pico. Son preferidos especialmente el ácido acético, el pro-  
piónico y el oxálico.

270 La relación molar entre grupos hidroxilo y grupos -  
de carboxilato en los compuestos de magnesio empleados con-  
forme al invento, puede oscilar dentro de amplios límites; -  
convenientemente se utiliza una relación molar entre grupos  
hidroxilo y grupo carboxilo de 10 : 1 hasta 1 : 2; es venta-  
josa una relación de 5 : 1 hasta 1 : 1, lo que corresponde a  
0,6 - 1,8, preferentemente a 1,0 - 1,7 moles de grupo OH por  
275 átomo gramo de magnesio.

Se recomienda emplear los compuestos de magnesio -  
citados en un tamaño medio de grano de 0,1 a 150 micras, pre-  
ferentemente de 1 a 100 micras.

280 El contenido de titanio del componente A asciende -  
convenientemente a 0,05 a 10 átomos-miligramo, preferentemen

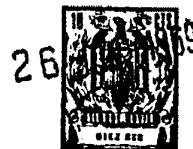


te a 1 a 10 átomos-miligramo por cada gramo de componente A. Puede influirse en él mediante la duración y la temperatura de la reacción y la concentración del compuesto de titanio utilizado.

285 La concentración del componente de titanio fijado sobre el compuesto de magnesio asciende convenientemente a 0,005 hasta 1,5 milimoles, con preferencia a 0,03 hasta 0,8 milimoles por litro de dispersante o de volumen del reactor. Ahora bien, es posible asimismo utilizar concentraciones más  
290 altas que las indicadas.

Antes de la reacción con el compuesto de titanio, el  $Mg(OH)_2$  puede ser hecho reaccionar con otras sustancias - sólidas inorgánicas inertes, que no inhiban la polimerización. Como tales son apropiados compuestos metálicos, tales como -  
295 óxidos, hidróxidos, halogenuros, sulfatos, carbonatos, fosfatos, silicatos; como ejemplos pueden citarse: Oxidos alcali-  
notérreos (tal como  $CaO$ ),  $Al(OH)_3$ , fluoruros y cloruros como  $MgF_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$  y  $NiCl_2$ , carbonatos alcalinotérreos como  $BaCO_3$ , fosfatos alcalinotérreos como  $Ca_3(PO_4)_2$  o apatito, -  
300 talco.

La relación molar entre el compuesto de magnesio y la sustancia inorgánica sólida no es crítica y puede variar dentro de amplios límites. Es recomendable una gama compren-  
305 dida entre 1 : 0,05 y 1 : 0,9, preferentemente entre 1 : 0,08 y 1 : 0,5.



Agregando, por ejemplo,  $ZnCl_2$ , se obtiene un catalizador con portador que muestra una reactividad mejorada - marcadamente frente al  $H_2$  y que, por lo tanto, es apropiado para la obtención de polimerizados con un bajo peso molecular.

310 La reducción del compuesto del titanio tetravalente del componente A a la valencia inferior, activa para la polimerización, se realiza convenientemente durante la polimerización, mediante el compuesto orgánico de aluminio (componente B) a temperaturas de 20 a 120° C, preferentemente de 60 a 100° C.

315 Ahora bien, el componente A puede ser tratado también antes de la polimerización con el compuesto orgánico de aluminio a temperaturas de -30 a 100° C, preferentemente de 0 a 20° C, y emplearse seguidamente en la polimerización. -  
320 Cuando se emplean compuestos orgánicos de aluminio clorados es conveniente, no obstante, lavar el producto de la reacción obtenido. A continuación tiene lugar una activación con compuestos orgánicos de aluminio a temperaturas de 20 a 120° C, preferentemente de 60 a 100° C.

325 Como compuestos orgánicos de aluminio pueden utilizarse los productos de la reacción entre trialcoholos de aluminio o hidruros de dialcohol-aluminio con radicales hidrocarburos con 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente  $Al(iBu)_3$  ó  $Al(iBu)_2H$ , y diolefinas que contengan 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente isopreno; como ejemplo puede citarse el

330



isoprenilo de aluminio.

335 Como componente B son apropiados asimismo compues-  
tos orgánicos de aluminio clorados, tales como los monocloru-  
ros de dialcoholaluminio de la fórmula  $R_2AlCl$  o sesquicloru-  
ro de alcoholaluminio de la fórmula  $R_3Al_2Cl_3$ , pudiendo R -  
340 ser radicales alcoholo con 1 a 16, preferentemente con 2 a  
12 átomos de carbono. Como ejemplo pueden citarse:  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  
 $(iC_4H_9)_2AlCl$ ,  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ . Ventajosamente se emplean como -  
componente B trialcoholos de aluminio  $AlR_3$  ó hidruros de dial-  
cohol-aluminio de la fórmula  $AlR_2H$ , en los que R significa -  
radicales hidrocarburos iguales o diferentes, con preferencia  
radicales alcoholo con 1 a 16, preferentemente con 2 a 6 áto-  
mos de carbono, tales como  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  
 $Al(C_3H_7)_2H$ ,  $Al(iC_4H_9)_3$ ,  $Al(iC_4H_9)_2H$ .

345 El activador de aluminio orgánico puede ser emplea-  
do en concentraciones de 0,5 a 10 milimoles, preferentemente  
de 2 a 4 milimoles por litro de dispersante o por litro de -  
volumen del reactor.

350 La polimerización se lleva a cabo en suspensión o  
en la fase gaseosa, de manera continua o discontinua, a tem-  
peraturas de 20 a 120° C, con preferencia de 60 a 100° C. Las  
presiones ascienden hasta 20 atm, preferentemente de 1,5 a -  
3 atm.

355 Para la polimerización en suspensión son apropiados  
los diluentes inertes usuales para el procedimiento Ziegler



de baja presión, tal como han sido definidos ya más arriba en la obtención del componente A.

360 Como olefinas se emplean etileno o mezclas de etileno con hasta 10 % en peso, preferentemente hasta 5 % en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , significando R un radical hidrocarburo ramificado o sin ramificar, con preferencia un radical alcoholilo con 1 a 13, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono. Ventajosamente se utilizan propileno, buteno-(1), penteno-(1), 4-metilpenteno-(1).

365 Los pesos moleculares de los polymerizados pueden ajustarse, de la manera conocida, mediante reguladores del peso molecular, preferentemente hidrógeno.

370 El gran progreso técnico en relación con el procedimiento de la patente belga nº 650.679 y la patente francesa nº 1.448.320, resulta de la realización más sencilla de la polimerización, ya que con ayuda de los catalizadores con portador conforme al invento en una gama de presiones de 4 a 9 atm, usual para la polimerización Ziegler, se obtienen ya rendimientos elevados del catalizador, de modo que el catalizador con portador puede permanecer totalmente en el polimerizado.

380 En el caso de la polimerización en suspensión se suprimen, por consiguiente, operaciones tan costosas como la descomposición del catalizador, la eliminación del catalizador y el portador, etc. Después de extraído el dispersante por medio de filtración, se seca y se sigue tratando directamente. Las cantidades en extremo pequeñas de catalizador y



portador no originan descoloramientos en los polimerizados, ni signos de corrosión en las máquinas de tratamiento.

385 Por el contrario se alcanzan conforme a los procedimientos de las dos patentes citadas rendimientos sustancialmente más bajos del catalizador por gramo de  $MgOHCl$ , sobre el que está fijado el  $TiCl_4$ , incluso a presiones de 20 atmósferas manométricas.

390 Así, por ejemplo, se obtienen conforme a la patente francesa nº 1.448.320 a 20 atmósferas manométricas, a lo sumo 1,5 kg de polimerizado con 1 gramo de  $MgOHCl$ , sobre el que está fijado el  $TiCl_4$ . Frente a esto se obtienen por el procedimiento conforme al invento, en la polimerización de etileno a presiones de 5 a 9 atmósferas manométricas, 3 a 25 kg de polimerizado por gramo de compuesto de magnesio empleado, sobre el que está fijado, por ejemplo,  $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$ .

400 Como otra ventaja del procedimiento conforme al invento ha de ser considerado, aparte de esto, el que los compuestos de magnesio utilizados de acuerdo con el invento son obtenibles más fácilmente en forma apropiada, que el  $MgOHCl$ ; en efecto, éste tiene que ser obtenido mediante una deshidratación escalonada muy cuidadosa del  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , a 285° C.

405 Además los portadores conforme al invento no contienen cloro, en contraposición al  $MgOHCl$ ; los polimerizados que se obtienen con el catalizador portador reivindicado, -



presentan por lo tanto, con el mismo contenido de portador, valores de corrosión sustancialmente mejores.

410 Asimismo se producen al emplearse los cloro-alcoxi-  
titanatos- (IV) citados como preferentes, de la fórmula -  
415  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , en la que n debe ser igual a 1 a 2, y R radi-  
cales alcohilo iguales o distintos con 2 a 8 átomos de carbo-  
no, polimerizados con una distribución muy estrecha de los -  
pesos moleculares y propiedades interesantes de aplicación -  
técnica, oscilando los valores  $\frac{M_w}{M_n}$  entre 2 a 6.

Los productos así obtenidos tienen valores de color y de corrosión excelentes, siendo especialmente apropiados para la fabricación de artículos de colada inyectada.

420 Especialmente al emplearse  $Mg(OH)_2$  como portador, -  
es ventajoso obtener el componente A mediante la reacción -  
de 0,1 a 1,0 partes en peso de  $Mg(OH)_2$  con 1 parte en peso -  
de  $Ti(OiC_3H_7)_4$  y 0,4 - 0,9 partes en peso de  $TiCl_4$ . En efecto,  
se puede entonces en la homopolimerización de etileno, median-  
te la simple variación de la relación de peso entre el --  
425  $Mg(OH)_2$  y el compuesto del titanio dentro de la gama indicada  
anteriormente, ajustar la densidad del polietileno dentro de  
la gama de 0,952 - 0,962 g/cm<sup>3</sup>, interesante técnicamente.

Así, por ejemplo, si para la homopolimerización de etileno se emplea un catalizador de titanio obtenido mediante  
430 la reacción de 0,4 partes de  $Mg(OH)_2$ , 1 parte de  $Ti(OiC_3H_7)_4$



y 0,67 partes de  $TiCl_4$ , entonces se obtiene un polietileno -  
con una densidad de  $0,953 \text{ g/cm}^3$ .

435 Si, por el contrario, se utiliza un catalizador de  
titanio obtenido mediante la reacción de 0,2 partes de  $Mg(OH)_2$ ,  
1 parte de  $Ti(OiC_3H_7)_4$  y 0,67 partes de  $TiCl_4$ , entonces se -  
produce un polietileno con una densidad de  $0,962 \text{ g/cm}^3$ .

440 La obtención del componente A puede a este particu  
lar tener lugar, bien sea mezclando el  $Mg(OH)_2$ , suspendido en  
un dispersante inerte, primeramente con  $Ti(iOC_3H_7)_4$  a tempe-  
raturas de  $20 - 90^\circ \text{ C}$ , agregándose seguidamente a gotas el -  
 $TiCl_4$ , mientras se agita. Ahora bien, es posible asimismo -  
agregar los dos componentes simultáneamente al  $Mg(OH)_2$ . Para  
la reacción ulterior se sigue en ambos casos agitando duran-  
te algunas horas a  $40 - 90^\circ \text{ C}$ .

445 El procedimiento conforme al invento será explicado  
con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1º.

I. Preparación del catalizador con portador

450 82 g de  $Mg(OH)_2$ , que fueron calentados 5 horas a -  
 $200^\circ$ , se hierven bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, jun-  
to con 1400 ml de una solución 1 molar de  $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$  en  
ciclohexano, durante 7 horas y bajo reflujo. A continuación  
se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo 10  
veces con 500 ml de ciclohexano. El ciclohexano que queda en-  
455 cima de la sustancia sólida, ha de estar libre del compuesto



de titanio. El volumen de la suspensión se completa hasta -  
1000 ml.

460 El contenido de titanio de la suspensión se determi  
na por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (C.O. Mü  
ller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4<sup>a</sup> edi  
ción, [1957], pág. 243). 10 ml de la suspensión contienen 4,1  
milimoles del compuesto de titanio.

## II. Polimerización de etileno

465 a) En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil  
con una gama de ebullición de 140 a 200<sup>o</sup> C, se expulsa el ai  
re mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la  
caldera se calienta a 80 a 85<sup>o</sup> C. Seguidamente se agrega una  
solución de 54 g (400 milimoles) de trietilo de aluminio en  
500 ml de gasoil y 80 ml de suspensión del catalizador con -  
470 portador (obtenido conforme a I.). La polimerización se lle  
va a cabo a 85<sup>o</sup> C. Se introducen 6 kg de etileno a la hora y  
tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en  
la fase gaseosa asciende a 30 % en volumen. La presión ascien  
de en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamen  
475 te 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa el polietileno produci  
do, mediante filtración, del dispersante, y se seca. Se obtie  
nen 42 kg de polietileno con un valor c específico de 1,3 (me  
dido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina a 135<sup>o</sup> C).  
Por cada gramo de Mg(OH)<sub>2</sub> empleado, resulta un rendimiento de  
480 aproximadamente 3 kg de polietileno.



435 Se obtiene un polietileno con una distribución muy estrecha de peso molecular ( $\frac{M_w}{M_n} = 4,0$ ). Los valores  $\frac{M_w}{M_n}$  se determinaron a base de los datos de fraccionamiento del cromatógrafo con paso de la solución por el gel de la casa Waters (USA) en 1,2,4-triclorobenzol como disolvente y eluente, a 130°.

El polimerizado presenta valores de color y corrosión excelentes, y puede ser elaborado bien por el procedimiento de colada de inyección.

b) Ejemplo de comparación:

490 En las condiciones indicadas en Ib se prepara un catalizador con portador a partir de 82 g de  $MgOH.Cl$  (obtenido conforme a la patente francesa nº 1.448.320) y 1400 ml de una solución 1 molar de  $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$  en ciclohexano. Con 80 ml de suspensión del catalizador con portador, se obtuvo polietileno en las condiciones indicadas en IIa. A una presión de polimerización de 7 atm. se forman al cabo de 7 horas únicamente 16 kg de polietileno.

#### Ejemplo 2º

Copolimerización de etileno-buteno.

500 En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la caldera se calienta a 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 79,2 g (400 milimoles) de triisobutilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 70 ml de suspensión del catalizador por



510

tador (obtenido conforme a I.). La polimerización se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno y 130 g de buteno-(1) a la hora, y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20 % en volúmen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el copolímero de etileno-buteno producido, y se seca. Se obtienen aproximadamente 43 kg de un copolímero de etileno-buteno con un valor  $\eta$  específico de 2,5 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y una densidad de 0,932 g/cm<sup>3</sup>. El producto presenta valores excelentes de color y corrosión. Por cada gramo de Mg(OH)<sub>2</sub> empleado, resulta un rendimiento de 11 kg de copolímero.

515

520

### Ejemplo 3º

a) Preparación de un catalizador con portador

525

82 g de Mg(OH)<sub>2</sub>, que fueron calentados 5 horas a 200°, se hierven a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, durante 24 horas junto con 1000 ml de una solución 1 molar de TiCl(OiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> en ciclohexano. A continuación se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 500 ml de ciclohexano cada vez. El ciclohexano existente encima de la sustancia sólida debe estar libre del compuesto de titanio. El volúmen de la suspensión se completa hasta 1000 ml. El contenido de titanio de la suspensión se -

530



determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno. 10 ml de suspensión contienen 0,36 milimoles de compuesto de titanio.

b) Polimerización de etileno

535 En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el - aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de - la caldera se calienta a 80 a 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 68,8 g (= 300 milimoles) de hidruro de dieti-  
540 laluminio en 500 ml de gasoil y 300 ml de suspensión del ca- talizador con portador (obtenido conforme a 3a). La polimeri- zación se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 5 kg de etile- no y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hi- drógeno en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen. La -  
545 presión asciende en el transcurso de la polimerización a apro- ximadamente 8 atm. Al cabo de 7 horas se separa del disper- sante, mediante filtración, el polietileno producido, y se - seca. Se obtienen aproximadamente 35 kg de polietileno con un valor c  $\eta$  específico de 2,4 (medido en una solución al -  
550 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C). El producto presenta valores excelentes de color y de corrosión.

Por cada gramo del  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  empleado, resulta un ren- dimiento de 1,2 kg.

Ejemplo 4º

555 Preparación del catalizador con portador



560 a) 27 g de  $ZnCl_2$  se disuelven en 100 ml de agua y -  
se mezclan en porciones con 34 g de  $Hg(OH)_2$ . La suspensión -  
se evapora al baño de maria hasta quedar desecada, y el resi-  
duo se seca a  $120^\circ$  y se muele finamente. Seguidamente se ca-  
lienta el producto molido a  $200^\circ$  C.

565 b) 20 g del producto descrito en 4 I a se hierven -  
durante 7 horas a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agi-  
tando, junto con 280 ml de una solución 1 molar de  $HgCl_2(OiC_3H_7)_2$   
en ciclohexano. A continuación se lava el precipitado -  
mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 150 ml de ci-  
clohexano. El ciclohexano existente encima de la sustancia só-  
lida debe estar libre de compuestos de titanio. El volumen de  
la suspensión se completa hasta 280 ml.

570 El contenido de titanio de la suspensión se determi-  
na por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (G.O. Mü-  
ller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4ª edi-  
ción, [1957], pág. 243). 10 ml de la suspensión contienen 2,2  
milimoles de compuesto de titanio.

### II. Polimerización de etileno.

575 En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil  
con una gama de ebullición de  $140$  a  $200^\circ$  C, se expulsa el aire  
mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la cal-  
dera se calienta a  $80$  a  $85^\circ$  C. Seguidamente se agrega una so-  
lución de 34,4 g (= 400 milimoles) de hidruro de dietilalumi-  
nio en 500 ml de gasoil y 100 ml de suspensión del cataliza-  
580



585        dor con portador (obtenido conforme a 3a). La polimerización se lleva a cabo a 35° C. Se introducen 5 kg de etileno y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 30 % en volúmen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 3 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el polietileno producido, y se seca. Se obtienen 35 kg de polietileno con un valor  $\eta_c$  específico de 0,9 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C).

590        Ejemplo 5º

Polimerización de etileno en la fase gaseosa,

595        En un reactor horizontal de 10 l con agitador barriente de las paredes, se vierten 500 g de polietileno ( $\eta_c$  específico = 1,6; peso a granel: 450 g/l. El reactor se libera del aire mediante evacuación y lavado repetido con una mezcla de etileno e hidrógeno, y después se caldea a 83°. En el reactor se introducen 5,7 g de  $Al(C_2H_5)_3$  (50 moles) y 17 ml de suspensión del catalizador con portador (contenido conforme al ejemplo 1º I).

600        Se introducen 400 g de etileno a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno durante la polimerización asciende siempre a 30 % en volúmen. La presión asciende en el transcurso de la reacción a aprox. 9 atm. Al cabo de 12 horas se interrumpe la reacción. Se obtienen alrededor de 5,2 kg de polietileno con un  $\eta_c$ -específico = 1,9

605



(medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135°).

Por cada gramo de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  empleado resulta un rendimiento de 5,2 kg.

610

Ejemplo 6º

a) Reacción del catalizador con portador con sesqui cloruro de etilaluminio.

615

A 100 ml de la suspensión de catalizador con portador obtenida conforme a l I, se le agrega a gotas en el transcurso de 2 horas, a 0° C y bajo exclusión de aire y de humedad, una solución de 100 milimoles de  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  (= 24.7 g) en 250 ml de gasoil, y seguidamente se sigue agitando durante 2 horas a 20° C. Se forma un precipitado negro azulado, que se lava 4 veces, cada una de ellas con 300 ml de gasoil. El volumen de la suspensión se completa hasta 100 ml.

620

b) Polimerización de etileno/propileno

625

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la caldera se calienta a 80 a 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 54 g (400 milimoles) de trietilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 40 ml de suspensión del catalizador con portador reducido (obtenido conforme a a). La polimerización se lleva a cabo a 35° C. Se introducen 6 kg de etileno y 150 g de propileno a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la

630



proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20 % en volúmen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 7 atm.

635 Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el polietileno producido, y se seca. Se obtienen aproximadamente 43 kg de un copolímero mixto de etileno-propileno con un valor  $\eta$  específico de 3,4 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y de una densidad de 0,936 g/cm<sup>3</sup>.

640 El producto presenta valores excelentes de color y corrosión.

#### Ejemplo 7º

##### a) Preparación del catalizador con portador

645 100 g de carbonato de hidróxido de magnesio pesado, de la casa Merck, se hierven durante 10 horas a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, junto con 1500 ml de una solución 1 molar de  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  en ciclohexano. A continuación se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 500 ml de ciclohexano. El ciclohexano  
650 que queda encima de la sustancia sólida debe estar libre del compuesto de titanio. El volúmen de la suspensión se completa hasta 1500 ml.

655 El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (G.O. - Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4ª -



edición, [1957], pág. 243). 10 ml de la suspensión contienen 2,4 milimoles de compuestos de titanio.

b) Polimerización de etileno

660 En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la caldera se calienta a 80 a 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 54 g (440 milimoles) de trietilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 120 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a 7a). La polimerización se lleva a cabo a 85° C: Se introducen 6 kg de etileno a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 30% en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el polietileno obtenido, y se seca. Se obtienen aproximadamente 42 kg de polietileno con un valor  $\eta$ -específico = 1,9 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C). Por cada gramo de carbonato de hidróxido de magnesio se obtienen aproximadamente 6 kg de polietileno.

665

670

675

680 Se obtiene un polietileno con una distribución muy estrecha de peso molecular ( $\frac{M_w}{M_n} = 3,6$ ). El polimerizado presenta además valores excelentes de color y de corrosión, pudiendo tratarse bien por el procedimiento de colada de inyec



27

ción.

Los valores  $\frac{M_w}{M_n}$  se determinaron a base de los datos de fraccionación del cromatógrafo con paso de la solución por el gel de la casa Waters (USA) en 1,2,4-triclorobenzol como disolvente y eluyente, a 130° C.

### Ejemplo 8º

#### Copolimerización de etileno-buteno

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la caldera se calienta a 80 - 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 79,2 g (400 micromoles) de triisobutilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 100 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a 7a). La polimerización se realiza a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno y 180 g de buteno-(1) a la hora, y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20 % en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el copolímero de etileno-buteno producido, y se seca. Se obtiene aproximadamente 43 kg de un copolímero de etileno-buteno con un valor  $c\eta$ -específico de 2,6 (medido en una solución al 0,1% de decahidronaftalina, a 135° C) y de una densidad de 0,932 g/cm<sup>3</sup>. El producto presenta valores excelentes de color



y corrosión. Por cada gramo de carbonato de hidróxido de magnesio se obtienen aproximadamente 7 kg de copolímero.

### Ejemplo 9º

#### I. Preparación del catalizador con portador

710 a) 305 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  se disuelven en 1500 ml de agua y, agitando, se les agregan a una solución acuosa de 90 g de NaOH y 40 g de  $Na_2CO_3$  en 500 ml de agua. El precipitado formado se extrae por aspiración y se lava bien. A continuación se calienta el precipitado durante 10 horas a 200º, y se muele.

715

b) 50 g del compuesto obtenido conforme a la se -  
hierven 12 horas a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y -  
agitando, junto con 500 ml de una solución 1 molar de  $TiCl_2$   
( $OiC_3H_7$ )<sub>2</sub> en ciclohexano. A continuación se lava el precipi -  
tado mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 250 ml  
de ciclohexano cada vez. El ciclohexano que se encuentra en  
720 oima de la sustancia sólida debe estar libre del compuesto  
de titanio. El volumen de la suspensión se completa hasta -  
500 ml.

725

El contenido de titanio de la suspensión se determi -  
na por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno. 10 ml -  
de la suspensión contienen 1,8 milimoles de compuesto de ti -  
tanio.

#### II. Polimerización de etileno

730

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil



735 con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el  
aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de  
la caldera se calienta a 80 - 85° C. Seguidamente se agrega  
una solución de 51,6 g (= 600 milimoles) de hidruro de die-  
tilaluminio en 500 ml de gasoil y 120 ml de suspensión del  
740 catalizador con portador (obtenido según 9Ib). La polimeri-  
zación se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno  
y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno  
en la fase gaseosa asciende a 25% en volúmen. La presión  
asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproxi-  
745 madamente 8 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersan-  
te, mediante filtración, el polietileno producido, y se seca.  
Se obtienen aproximadamente 42 kg de polietileno con un va-  
lor  $\eta$ -específico de 2,4 (medido en una solución al 0,1 %  
de decahidronaftalina, a 135° C). El producto presenta valo-  
res excelentes de color y de corrosión. Por cada gramo de  
compuesto de magnesio empleado, que contiene grupos hidroxilo  
y grupos de carbonato, se obtienen aproximadamente 3,5 kg  
de polietileno.

750 Ejemplo 10°

a) Reacción del catalizador con portador con sesquicloruro  
de etilaluminio

755 A 100 ml de la suspensión de catalizador con porta-  
dor obtenida conforme a 7a se le agregan a gotas en el trans-  
curso de 2 horas, bajo exclusión de aire y de humedad y a 0°



1969

C, una solución de 50 milimoles de  $Al_2(C_2H_5)_3$  (12,4 g) en -  
250 ml de gasoil, y seguidamente se agita durante 2 horas -  
a 20°. Se forma un precipitado negro azulado, que se lava  
4 veces con 300 ml de gasoil cada vez. El volumen de la sus-  
pensión se completa hasta 100 ml.

760

b) Polimerización de etileno/propileno

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil  
con una gama de ebullición de 140 - 200° C, se expulsa el -  
aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la  
caldera se calienta a 80 - 85° C. Seguidamente se agrega una  
solución de 54 g (400 milimoles) de tricloro de aluminio en  
500 ml de gasoil y 40 ml de suspensión del catalizador con -  
portador reducido (obtenido conforme a a). La polimerización  
se lleva a cabo a 85° C. Se introducen a la hora 6 kg de eti-  
leno y 150 g de propileno, y tal cantidad de hidrógeno, que  
la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20  
% en volumen. La presión asciende en el transcurso de la poli-  
merización hasta aproximadamente 7 atm.

765

770

Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, median-  
te filtración, el polietileno producido, y se seca. Se obtie-  
nen aproximadamente 43 kg de un copolímero mixto de etileno-  
propileno con un valor de  $\eta$ -específico de 3,4 (medido en una  
solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y de una  
densidad de 0,936 g/cm<sup>3</sup>.

775

780

El producto presenta valores excelentes de color y  
corrosión.



Ejemplo 11º

785 En un reactor horizontal de 10 l con agitador barre  
dor de las paredes, se vierten 500 g de polietileno (valor  
c  $\eta$ -específico: 3,8; peso a granel: 450 g/l). El reactor  
se libera de aire mediante evacuación repetida y lavado de  
varias horas con una mezcla de etileno-agua, calentándose  
después a 85º. En el reactor se vierten 5,7 g (50 milimoles)  
de  $Al(C_2H_5)_3$  y 8 ml de suspensión del catalizador con porta  
790 dor (obtenido conforme a 9 I b).

Se introducen 400 g de etileno por hora y tal canti  
dad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno durante la  
polimerización asciende a 15 % en volúmen. La presión ascien  
de en el transcurso de la reacción hasta aproximadamente 9  
795 atm. Al cabo de 12 horas se interrumpe la reacción. Se obtie  
nen alrededor de 5,2 kg de polietileno con un valor c  $\eta$ -es  
pecífico de 2,8 (medido en una solución al 0,1 % de decahi  
dronaftalina, a 135º C).

800 Por cada gramo de compuesto de magnesio empleado,  
que contiene grupos hidroxilo y grupos de carbonato, se ob  
tienen aproximadamente 6 kg de polietileno.

Ejemplo 12º

I. Preparación del catalizador con portador

805 a) 123 g de  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  se disuelven en 300 ml de  
agua, y en porciones, se mezclan con 87,5 g de  $Mg(OH)_2$ . Se-



guidamente se evapora el producto de la reacción al baño de maría hasta desecarlo, se seca a 100° en un armario estufa y se muele finamente. El producto de la reacción molido se trata a continuación térmicamente a 220°.

810 b) 100 g del compuesto de magnesio descrito en Ia - se hierven durante 12 horas a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, junto con 1000 ml de una solución 1 molar de  $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$  en ciclohexano. Seguidamente se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 500  
815 ml de ciclohexano. El ciclohexano existente por encima de la sustancia sólida debe estar libre de compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completa hasta 1000 ml.

El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (G.C.Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4ª edición, -  
820 [1957], pág. 243). 5 ml de suspensión contienen 0,9 milimoles de compuesto de titanio.

## II. Polimerización de etileno

a) En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido -  
825 de la caldera se calienta a 30 a 35° C. Seguidamente se agrega una solución de 41,5 g (300 milimoles) de trietilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 120 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a Ib). La polimeriza-  
830



835 ción se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno por hora y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 30 % en volúmen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización - hasta aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el polietileno producido, y se seca. Se obtienen 42 kg de polietileno con un valor  $\eta$ -específico de 1,7 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C). Por cada gramo de compuesto de mag-  
840 nesio con contenido de grupos de sulfato e hidroxilo, resulta un rendimiento de aproximadamente 3,5 kg de polietileno.

Se obtiene un polietileno con una distribución muy estrecha de peso molecular ( $\frac{M_w}{M_n} = 3,9$ ). El polimerizado presenta además valores excelentes de color y corrosión, y se -  
845 deja elaborar muy bien el proceso de moldeo por inyección. Los valores  $\frac{M_w}{M_n}$  se determinaron a base de los datos de fraccionación del cromatógrafo con paso de la solución por el gel de la casa Waters (USA) en 1,2,4-triclorobenzol como disolvente y eluyente, a 130°.

850 Ejemplo 13º

Copolimerización de etileno-buteno

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el -  
aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de -  
855 la caldera se calienta a 80 a 85° C.



360 Seguidamente se agrega una solución de 79,2 g (400 milimoles) de triisobutilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 110 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a 12 Ib). La polimerización se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno y 130 g de buteno-(1) por hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta 865 aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el copolímero de etileno-buteno producido, y se seca. Se obtienen alrededor de 43 kg de un copolímero de etileno-buteno con un valor  $\eta$ -específico de 2,2 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y una densidad de 0,932 g/cm<sup>3</sup>. El producto 870 presenta valores excelentes de color y corrosión.

Por cada gramo de compuesto de magnesio con contenido de grupos de sulfato e hidroxilo, resulta un rendimiento de aproximadamente 3,9 kg de copolímero.

#### Ejemplo 14º

375 I. Preparación del catalizador con portador

a) 246 g de MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O se disuelven en 600 ml de agua y se mezclan en porciones con 125 g de MgO.

La masa, plástica al principio, se solidifica al cabo de algunas horas. El cemento de óxido y sulfato de magnesio producida se seca a 120° y se muele finamente. El producto 380



to de la reacción molido se trata a continuación térmicamen  
te a 220°.

885 b) 150 g del cemento de óxido y sulfato de magnesio  
tratado térmicamente a 220° se hierven durante 15 horas a -  
reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y removiéndolo con 2000  
ml de una solución 1,5 molar de  $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$  en ciclohexa  
no. Seguidamente se lava el precipitado mediante decantación  
y mezclándolo 15 veces con 1000 ml de ciclohexano. El ciclo  
890 hexano que existe por encima de la sustancia sólida debe es  
tar libre de compuesto de titanio. El volumen de la suspen  
sión se completa a 2000 ml. El contenido de titanio de la -  
suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido -  
de hidrógeno (G.O. Müller, Praktikum der quantitativen che  
mischen Analyse, 4ª edición, [1957], pág. 243). 5 ml de sus  
895 pensión contienen 0,8 milimoles de compuestos de titanio.

## II. Polimerización de etileno

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil  
con una gama de ebullición de 140 a 200° , se expulsa el -  
aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de -  
900 la caldera se calienta a 80 a 85° C. Seguidamente se agrega  
una solución de 81 g (600 milimoles) de trietilo de aluminio  
en 500 ml de gasoil y 150 ml de suspensión del catalizador -  
con portador (obtenido conforme a Ib). La polimerización se  
lleva a cabo a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno por hora  
905 y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno



910 en la fase gaseosa asciende a 35% en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el polietileno producido, y se seca. Se obtienen 42 kg de polietileno con un valor  $\eta$ -específico de 1,5 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C). Por cada gramo de cemento de óxido y sulfato de magnesio, resulta un rendimiento de aproximadamente 3,8 kg.

915 Se obtiene un polietileno con una distribución muy estrecha de peso molecular ( $\frac{M_w}{M_n} = 3,4$ ). El polimerizado presenta además valores excelentes de color y corrosión, y puede ser tratado bien por el procedimiento de colada de inyección.

Ejemplo 15<sup>a</sup>

920 a) Reacción del catalizador con portador con sesquicloruro de etilaluminio

925 A 100 ml de la suspensión de catalizador con portador obtenida conforme a 12 Ib, se le agrega a gotas en el transcurso de 2 horas, a 0° C y bajo exclusión de aire y humedad, una solución de 50 milimoles de  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$  (12,4 g) en 250 ml de gasoil, y seguidamente se sigue agitando 2 horas a 20°. Se forma un precipitado negro azulado, que se lava cuatro veces con 300 ml de gasoil cada vez. El volumen de la suspensión se completa hasta 100 ml.

930 b) Polimerización de etileno/propileno



935 En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 - 200° C, se expulsa el -  
aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de  
la caldera se calienta a 80 - 85°. Seguidamente se agrega una  
940 solución de 54 g (400 milimoles) de triotilo de aluminio en  
500 ml de gasoil y 40 ml de suspensión del catalizador con -  
portador reducido (obtenido conforme a a). La polimerización  
se lleva a cabo a 35° C. Se introducen 6 kg de etileno y 150  
g de propileno por hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la  
proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20 %  
945 en volúmen. La presión asciende en el transcurso de la poli-  
morización hasta aproximadamente 7 atm.

Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, me-  
diante filtración, el polietileno producido, y se seca. Se  
945 obtuvieron alrededor de 43 kg de un copolímero de etileno-  
propileno con un valor  $\eta$ -específico de 3,4 (medido en una  
solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y de una  
densidad de 0,936 g/cm<sup>3</sup>.

950 El producto presenta valores excelentes de color y  
corrosión.

#### Ejemplo 16°

##### Polimerización en la fase gaseosa

955 En un reactor horizontal de 10 l con agitador barre-  
dor de las paredes, se vierten 500 g de polietileno (valor -  
 $\eta$ -específico = 2,7; peso a granel: 450 g/l). El reactor -



se libera de aire mediante evacuación repetida y lavado durante varias horas con una mezcla de etileno-hidrógeno, y seguidamente se caldea a 85°. En el reactor se vertieron 5,7 g (50 milimoles) de  $Al(C_2H_5)_3$  y 12 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a 14 Ib).

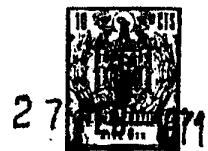
Se introducen 400 g de etileno por hora y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno durante la polimerización asciende a 15 % en volumen. La presión asciende en el transcurso de la reacción hasta aproximadamente 9 atm. Al cabo de 12 horas se interrumpe la reacción. Se obtuvieron alrededor de 5,2 kg de polietileno con un valor  $\eta$ -específico de 3,2 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C).

Ejemplo 17°

970 a) Obtención del catalizador con portador

214,5 g de  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$  se disuelven en 200 ml de agua y se mezclan en porciones con 200 g de MgO. La masa, plástica al principio, se solidifica al cabo de algunas horas. La masa producida se seca a 100° C y se muele finamente. El producto de la reacción molido se calienta a continuación durante 20 horas a 135° C.

120 g del compuesto de magnesio tratado a 135° C se hierven durante 10 horas a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, junto con 1200 ml de una solución 1 molar de  $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$  en ciclohexano. Seguidamente se lava el pre



cipitado mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 500 ml de ciclohexano. El ciclohexano existente por encima de la sustancia sólida debe estar libre del compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completa hasta 1200 ml.

985 El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (G.O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4ª edición, [1957], pág. 243). 10 ml de suspensión contienen 3,2 átomos-miligramo de Ti.

990 b) Polimerización de etileno

En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la caldera se calienta a 80 a 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 34,4 g (= 400 milimoles) de hidruro de dietil aluminio en 500 ml de gasoil y 60 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a 17a). La polimerización se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 5 kg de etileno y tal cantidad de hidrógeno que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 25% en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 8 atm. Al cabo de 8 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el polietileno producido, y se seca. Se obtienen alrededor de 40 kg de polietileno con un valor  $\eta$  -específico de 2,35 (medido en una solución al 0,1 % de deca

995

1000

1005



1010 hidronaftalina, a 135° C). El producto presenta valores excelentes de color y corrosión. Por cada gramo del compuesto de magnesio empleado, con contenido de hidróxido y acetato, resulta un rendimiento de aproximadamente 6,5 kg de polietileno.

1015 El polietileno obtenido posee una distribución muy estrecha de peso molecular ( $\frac{M_w}{M_n} = 3,9$ ). Los valores  $\frac{M_w}{M_n}$  se determinaron a base de los datos de fraccionamiento del cromatógrafo con paso de la solución por el gel (de la casa Waters (USA)) en 1,2,4-triclorobenzol como disolvente y eluyente, a 130°.

Ejemplo 18°

a) Obtención del catalizador con portador

1020 A 200 ml de ácido propiónico acuoso al 39 % en peso, se les agregan, agitando, 115 g de  $Mg(OH)_2$ . Seguidamente se evapora el producto de la reacción al baño de maría hasta de secarlo, se seca a 100° C en un armario estufa, y se muele finamente. El producto de la reacción molido se calienta a continuación 20 horas a 140° C.

1025 100 g del compuesto de magnesio tratado a 140° C se mezclan durante 15 horas a 80° C, bajo atmósfera de nitrógeno y removiendo, junto con 1000 ml de una solución 1 molar de  $MgCl_2(OiC_3H_7)_2$  en n-decano. Seguidamente se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo 10 veces con 500 ml de n-decano a 60° C cada vez. El n-decano existente por -

1030



1035 encima de la sustancia sólida debe estar libre de compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completa hasta - 1000 ml. El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno. 10 ml de suspensión contienen 27, átomos-miligramo de Ti.

b) Copolimerización de etileno-buteno

1040 En una caldera de 150 l se vierten 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 a 200° C, se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno puro, y el contenido de la caldera se calienta a 80 a 85° C. Seguidamente se agrega una solución de 79,2 g (400 milimoles) de triisobutilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 70 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme a a). La polimerización se lleva a cabo a 85° C. Se introducen 6 kg de etileno y 180 g de buteno-(1) por hora, y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 15 % en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 7 atm. Al cabo de 7 horas se separa del dispersante, mediante filtración, el copolímero de etileno-buteno producido, y se seca. Se obtienen alrededor de 43 kg de un copolímero de etileno-buteno con un valor de  $\eta$ -específico de 3,1 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y con una densidad de 0,931 g/cm<sup>3</sup>. El producto presenta valores excelentes de color y corrosión.

1045

1050

1055



Por cada gramo del compuesto de magnesio empleado, que contiene hidroxilo y propionato, resulta un rendimiento de aproximadamente 7,1 kg de copolímero.

Ejemplo 19<sup>a</sup>

1060 a) Obtención del catalizador con portador

A una suspensión de 90 g de ácido oxálico en 400 ml de agua, se le agregan 175 g de  $Mg(OH)_2$ , agitando. Seguidamente se evapora la suspensión al baño de maría hasta desecarla, y la masa blanca se seca en un armario estufa a 100<sup>o</sup> C y se muele finamente. El compuesto de magnesio molido se calienta seguidamente 20 horas a 150<sup>o</sup> C.

1065

100 g del compuesto de magnesio tratado a 150<sup>o</sup> C se hierven durante 7 horas a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, junto con 1000 ml de una solución 1 molar de  $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$  en ciclohexano. Seguidamente se lava el precipitado mediante decantación, y mezclándolo 10 veces con 500 ml de ciclohexanol. El ciclohexano existente por encima de la sustancia sólida debe estar libre del compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completa hasta 1000 ml.

1070

1075 El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (G.O. - Miller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4<sup>a</sup> edición, [1957], pág. 243). 10 ml de suspensión contienen 3,1 átomos-miligramo de Ti.

1080

b) Polimerización de etileno en la fase viscosa



1085 En un reactor horizontal de 10 l con agitador barrador de las paredes, se vierten 500 g de polietileno (valor  $c\eta$ -específico = 1,5; peso a granel: 450 g/l). El reactor se libera del aire mediante evacuación repetida y lavado durante varias horas con una mezcla de etileno-hidrógeno, y después se caldea a 83° C. En el reactor se vierten 5,7 g de  $Al(C_2H_5)_3$  (50 moles) y 15 ml de suspensión del catalizador con portador (obtenido conforme al ejemplo 19a).

1090 Se introducen 400 g de etileno por hora y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno durante la polimerización asciende siempre a 30% en volumen. La presión asciende en el transcurso de la reacción hasta aproximadamente 9 atm. Al cabo de 12 horas se interrumpe la reacción. Se obtienen alrededor de 5,2 kg de polietileno con un valor  $c\eta$ -específico de 1,8 (medido en una solución al 0,1% de decahidronaftalina, a 135° C).

1095 Por cada gramo de compuesto de magnesio empleado, con contenido de grupos de hidroxilo y de oxalato, resulta un rendimiento de aproximadamente 1,5 kg de polietileno.

1100 Ejemplo 20

a) Obtención del catalizador:

1105 A una mezcla de 58,4 g (1 mol) de  $Mg(OH)_2$  (secado 10 horas a 200° C), 2000 ml de una fracción de gasoil hidrogenado (gama de ebullición: 130 - 150° C) y 284 g (1 mol) de tetraisopropiltitanato, se le agregan a gotas en el transcur-



1110 so de una hora, a 50° C y bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, 190 g (1 mol) de tetrahalogenuro de titanio. La suspensión se agita a continuación 15 horas a 85° C, bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo a 50° C 6 veces con 1500 ml cada vez de la fracción de gasoil hidrogenado. El volumen de la suspensión se completa hasta 2000 ml.

1115 El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (G.O. Miller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 4ª edición, - [1957], pág. 243).

10 ml de la suspensión contienen 3,2 milimoles del compuesto de titanio.

b) Polimerización de etileno:

1120 En una caldera Pfaudler de 200 l se vierten 100 l de una fracción de gasoil hidrogenado (gama de ebullición: 130 - 150° C) y se lava con nitrógeno, agitando; a 80° C se satura el gasoil con etileno; seguidamente se introduce hidrógeno hasta que la presión de la caldera asciende a 2 atm. Después de dejar escapar la presión de la caldera, se agregan 54 g (400 milimoles) de  $Al(C_2H_5)_3$  y 60 ml. de la suspensión del catalizador (obtenida conforme a 20a). A 85° C se introducen 5 kg de etileno/hora y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 15 % en volumen. La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta -

1125

1130



1135 aproximadamente 9 atm. Al cabo de 8 horas se separa del disper  
sante, con ayuda de un filtro de presión, el polietileno pro  
ducido, y se seca. Se obtienen 38 kg de polietileno con un va  
lor  $\eta$ -específico de 3,1 (medido en una solución al 0,1 % de  
decahidronaftalina, a 135° C) y de una densidad de 0,962 g/cm<sup>3</sup>.

Por cada gramo de Mg(OH)<sub>2</sub> empleado, resulta un ren  
dimiento de 22 kg de polietileno.

El polimerizado presenta valores excelentes de color  
y corrosión.

1140 Ejemplo 21<sup>a</sup>

a) Obtención del catalizador:

1145 A una mezcla de 116,8 g (2 moles) de Mg(OH)<sub>2</sub> (seca  
do 10 horas a 200° C), 2000 ml de una fracción de gasoil hi  
drogenado (gama de ebullición: 130 - 150° C) y 284 g (1 mol)  
de tetraisopropiltitanato, se le agregan a gotas en el trans  
curso de una hora, a 50° C y bajo atmósfera de nitrógeno y  
agitando, 190 g (1 mol) de tetracloruro de titanio. La sus  
pensión se agita seguidamente 15 horas a 85° C, bajo atmós  
fera de nitrógeno. A continuación se lava el precipitado me  
1150 diante decantación y mezclándolo a 50° C 6 veces con 1500 ml  
cada vez de la fracción de gasoil hidrogenado. El volumen de  
la suspensión se completa hasta 2000 ml. El contenido de ti  
tanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con  
peróxido de hidrógeno; 10 ml de suspensión contienen 4,6 mi  
1155 limoles de compuesto de titanio.



b) Polimerización de etileno:

1160 En las condiciones indicadas en ejemplo 20a, se lleva a cabo una polimerización de etileno con 60 ml de suspensión del catalizador (obtenido conforme a 21a). Se obtienen 38 kg de polietileno con un valor  $c_v$ -específico de 2,8 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C) y una densidad de 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

Ejemplo 22º

a) Obtención del catalizador:

1165 58,4 g (1 mol) de Mg(OH)<sub>2</sub> se suspenden en 2000 ml de una fracción de gasoil hidrogenado (gama de ebullición: 130 - 150° C). A 50° C se agregan al mismo tiempo a gotas - en el transcurso de 2 horas, agitando y bajo atmósfera de -  
1170 (1 mol) de tetracloruro de titanio. La suspensión se agita a continuación 15 horas a 35° C, bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente se lava el precipitado mediante decantación y mezclándolo a 50° C 6 veces con 1550 ml cada vez de la fracción de gasoil hidrogenado. El volumen de la suspensión se  
1175 completa hasta 2000 ml.

El contenido de titanio de la suspensión se determina por vía colorimétrica con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 10 ml de suspensión contienen 2,0 milimoles de compuesto de titanio.

b) Reacción del catalizador con portador con sesquicloruro de etilaluminio:

1180



1135 A 100 ml de la suspensión de catalizador con portador obtenido conforme a 22a, se le agrega a gotas en el transcurso de una hora, a 20° C y bajo exclusión de aire y de humedad, una solución de 30 milimoles de  $Al_2(O_2H_5)_3Cl_3$  (= 7,41 g) en 50 ml de gasoil, y a continuación se sigue agitando 2 horas a 20° C. Se forma un precipitado negro azulado, que se lava 4 veces con 100 ml de gasoil cada vez. El volumen de la suspensión se completa hasta 100 ml.

c) Polimerización de etileno/buteno-(1):

1190 En una caldera de 200 l se lleva a cabo, en las condiciones indicadas en el ejemplo 20°, una copolimerización con 90 ml de suspensión del catalizador (obtenido conforme a 22b) y 79,2 g (400 milimoles) de trisobutilo de aluminio, introduciendo para ello 5 kg de etileno y 100 g de buteno-(1) por hora. Se introduce una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 15 % en volumen.

1200 Al cabo de 8 horas se obtienen 40 kg de un copolímero de etileno-buteno con un valor de  $\eta$ -específico de 2,8 - (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C).

Ejemplo 23°

a) Reacción del catalizador con portador con trietilo de aluminio:

1205 A 100 ml de la suspensión del catalizador con portador



dor obtenido conforme a 20a se le agrega a gotas en el transcurso de 2 horas, a 40° C y bajo exclusión de aire y humedad, una solución de 40 milimoles (= 5,4 g) de  $Al(C_2H_5)_3$  en 50 ml de gasoil, y a continuación se sigue agitando 2 horas a 40° C.

1210 Se forma un precipitado negro azulado

b) Polimerización de etileno-propileno:

En una caldera de 200 l se lleva a cabo, en las condiciones indicadas en el ejemplo 20b, una copolimerización con 80 ml de la suspensión de catalizador (obtenido conforme a 23a) y 56,8 g (400 milimoles) de hidruro de diisobutil-aluminio, introduciendo para ello 5 kg de etileno y 80 g de propileno por hora. Se introduce una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 15 % en volumen.

1215

Al cabo de 8 horas se obtienen 39 kgs de un copolímero de etileno-propileno con un valor  $c\eta$ -específico de 3,1 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C).

1220

Esta solicitud que corresponde a las depositadas en Alemania los días 27 de Junio de 1968 con los números P 1770719.6, P 1770730.1, P 1770725.4, P 1770716.3 y 13 de Marzo de 1969 con el número P 1912706.1, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

1225



1230

REIVINDICACIONES

1235

1). Un procedimiento para la polimerización de etileno o de mezclas de etileno con hasta 10% en peso, preferentemente hasta 5% en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa un radical hidrocarburo ramificado o sin ramificar con 1 a 13, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, tal como propileno, buteno-(1), penteno-(1), 4-metilpenteno-(1), en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 120° C, con preferencia de 60 a 100° C, a presiones de hasta 20 atm, con preferencia de 1,5 a 8 atm, en presencia de un catalizador mixto consistente en el producto de la reacción entre

1240

un compuesto de titanio y una sustancia inorgánica sólida (componente A) y un compuesto orgánico de aluminio, eventualmente regulándose el peso molecular mediante hidrógeno, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A se ha obtenido mediante

1245

la reacción de  $Mg(OH)_2$  con compuestos del titanio tetravalente que contienen halógeno y grupos alcoxi, pudiendo eventualmente hacerse reaccionar este  $Mg(OH)_2$ , antes de dicha reacción, con compuestos metálicos que no inhiban la polimerización, tales

1250

como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos o silicatos.

2). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque como compuestos del titanio tetravalente con

1255

contenido de halógeno y de grupos alcoxi o aralcoxi, se emplean ésteres del ácido titánico halogenado de la fórmula general  $TiX(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ ,  $X = Cl, Br$ , y significando R radicales hidrocarburos iguales o distintos con 1 a 18 átomos de carbono.

1260

3). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como ésteres del ácido titánico halogenado se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ , y significando R radicales alcohilo iguales o distintos con 1 a 10 átomos de carbono.

1265

4). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , en los que  $n$  es igual a 1 a 2, y R significa radicales alcohilo con 2 a 8 átomos de carbono.

1270

5). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque como cloroalcoxititanatos-IV se emplean  $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$  ó  $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ .


1275

6). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el contenido de titanio por gramo de componente A asciende a 0,05 a 10 átomos-miligramo.

7). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A ha sido



- 1280 obtenido mediante la reacción de 0,1 a 1,0 partes en peso de  $Mg(OH)_2$  con 1 parte en peso de  $Ti(OiC_3H_7)_4$  y 0,4 a 0,9 partes en peso de  $TiCl_4$ .
- 1285 8). Un procedimiento para la polimerización de etileno o de mezclas de etileno con hasta 10% en peso, preferentemente con hasta 5% en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa un radical hidrocarburo ramificado o sin ramificar con 1 a 13, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, tal como propileno, buteno-(1), penteno-(1), 4-metilpenteno-(1), en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 120° C, preferentemente de 60 a 100° C, a presiones de hasta 20 atm, preferentemente de 1,5 a 8 atm, en presencia de un catalizador mixto consistente en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio y una sustancia inorgánica sólida (componente A) y un compuesto orgánico de aluminio, eventualmente regulándose el peso molecular mediante hidrógeno, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A se ha obtenido mediante la reacción de un compuesto de magnesio con contenido de carbonatos y grupos hidroxilo, con compuestos del titanio tetravalente, que contienen halógeno y grupos alcoxi, pudiéndose eventualmente hacer reaccionar estos compuestos de magnesio, antes de dicha reacción, con compuestos metálicos que no inhiban la polimerización, tales como óxidos, hidróxi
- 1290
- 1295
- 1300

2,   
27 FEB. 1971

cos, sulfatos, carbonatos, fosfatos o silicatos.

1305

9). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8), caracterizado porque como compuestos del titanio tetravalente con contenido de halógeno y de grupos alcoxi, se emplean ésteres del ácido titánico halogenado, de la fórmula general  $TiX_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ ,  $X = Cl, Br$ , y significando R radicales hidrocarburos iguales o distintos con 1 a 18 átomos de carbono.

1310

10). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque como ésteres del ácido titánico halogenado se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$  y significando R radicales alcohilo iguales o distintos con 1 a 10 átomos de carbono.

1315

11). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 - 10, caracterizado porque se emplean cloroalcoxititanatos -IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , en los que  $n$  es igual a 1 a 2, y R significa radicales alcohilo iguales o distintos con 2 a 8 átomos de carbono.

1320

12). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque como cloroalcoxititanatos-IV se emplean  $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$  ó  $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ .

1325

13). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el contenido de titanio por gramo de componente A asciende a 0,05 a 10 átomos-miligramo.



- 1330 14). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto de magnesio con contenido de carbonatos y de grupos hidroxilo presenta un contenido de grupos hidroxilo de 30 a 500 mg por gramo de compuesto de magnesio.
- 1335 15). Un procedimiento para la polimerización de etileno o de mezclas de etileno con hasta 10 % en peso, preferentemente con hasta 5 % en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa un radical hidrocarburo ramificado o sin ramificar con 1 a 13, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, tal como propileno, buteno-(1), 4-metilpenteno-(1), en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 120° C, preferentemente de 60 a 100° C, a presiones de hasta 20 atm, preferentemente de 1,5 a 8 atm, en presencia de un catalizador mixto consistente en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio y una sustancia inorgánica sólida (componente A) y un compuesto orgánico de aluminio, eventualmente regulándose el peso molecular mediante hidrógeno, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo
- 1340
- 1345
- 1350
- componente A se ha obtenido mediante la reacción de un compuesto de magnesio con contenido de sulfatos y grupos hidroxilo, con compuestos del titanio tetravalente, que contienen halógeno y grupos alcoxi, pudiendo eventualmente hacerse reaccionar estos compuestos de magnesio, antes de



- 1355 dicha reacción, con compuestos metálicos que no inhiban la polimerización, tales como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos o silicatos.
- 16). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15), caracterizado porque como compuesto del titanio tetravalente con contenido de halógeno y grupos alcoxi se emplean éste res del ácido titánico halogenado de la fórmula general  $TiX_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ ,  $X = Cl, Br$ , y significando R radicales hidrocarburos iguales o distintos con 1 a 18 átomos de carbono.
- 1360 17). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 15 y 16, caracterizado porque como ésteres del ácido titánico halogenado se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ , y significando R radicales alcoholo iguales o distintos con 1 a 10 átomos de carbono.
- 1365 18). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 15 - 17, caracterizado porque se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , en los que no es igual a 1 a 2, y R significa radicales alcoholo iguales o distintos con 2 a 8 átomos de carbono.
- 1370 19). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 15 - 18, caracterizado porque como cloroalcoxititanatos-IV se emplean  $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$  ó  $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ .
- 1375 20). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15), caracterizado porque el contenido de titanio por gramo de



- 1380            componente A asciende a 0,05 a 10 átomos-miligramo.
- 21). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque en el compuesto de magnesio con contenido de sulfatos y grupos hidroxilos, la relación molar entre los grupos hidróxilo y los sulfatos es de 1 : 1 hasta
- 1385            20 : 1.
- 22). Un procedimiento para la polimerización de etileno o de mezclas de etileno con hasta 10 % en peso, preferentemente con hasta 5% en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa un radical hidrocarburo ramificado o sin ramificar con 1 a 13, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, tal como propileno, buteno-(1), penteno-
- 1390            (1), 4-metilpenteno-(1), en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 120° C, con preferencia de 60 a 100°C, a presiones de hasta 20 atm, con preferencia de 1,5 a 8 atm,
- 1395            en presencia de un catalizador mixto consistente el producto de la reacción entre un compuesto de titanio y una sustancia inorgánica sólida (componente A) y un compuesto orgánico de aluminio (componente B), eventualmente regulándose el peso molecular mediante hidrógeno, caracterizado porque la poli-
- 1400            merización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A se ha obtenido mediante la reacción de un compuesto de magnesio con contenido de grupos de hidroxilos y carboxilatos, con compuestos del titanio tetravalente que contienen halógeno y grupos alcoxi, pudiendo eventualmen



1405 te hacerse reaccionar estos compuestos de magnesio, antes de dicha reacción, con compuestos metálicos que no inhiban la polimerización, tales como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos o silicatos.

1410 23). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque como compuesto del titanio tetravalente con contenido de halógeno y de grupos alcoxi, se emplean ésteres del ácido titánico halogenado de la fórmula general  $TiX_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ ,  $X = Cl, Br$ , y significando R radicales hidrocarburos iguales o distintos con 1 a 18 átomos de carbono.

1415 24). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 22 y 23, caracterizado porque como ésteres del ácido titánico halogenado se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a  $3$ , y significando R radicales alcoholilo iguales o distintos con 1 a 10 átomos de carbono.

1420 25). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 22 - 23, caracterizado porque se emplean cloroalcoxititanatos-IV de la fórmula general  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ , en los que n es igual a 1 a 2, y R significa radicales alcoholilo iguales o distintos con 2 a 8 átomos de carbono.

1425 26). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 22 - 24, caracterizado porque como cloroalcoxititanatos-IV



2

71

se emplean  $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$  ó  $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ .

1430

27). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque el contenido de titanio por gramo de componente A asciende a 0,05 a 10 átomos-miligramo.

1435

28). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque la relación molecular entre grupos hidroxilo y grupos carboxilato en el compuesto de magnesio con contenido de grupos hidroxilo y carboxilato asciende a 10 : 1 hasta 1 : 2.

29). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  $\alpha$ -OLEFINAS".

1440

Esta memoria consta de 59 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 25 de Junio de 1.969