



372294

Case S.123

P A T E N T E  
D E

I N V E N C I O N

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

POR "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO  
O DE SUS MEZCLAS CON ALFA-OLEFINAS Y/O DIOLEFINAS", a  
favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A.,  
residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos catalizadores de polimerización y a su empleo en la polimerización del etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas.

- La (co)-polimerización del etileno se ha efectuado hasta ahora con diversos tipos de catalizadores. Uno de los mejor conocidos está formado por el producto de reacción de un compuesto de metales de transición y un compuesto metalorgánico de los metales del grupo I-III del sistema periódico.
- 5.
10. Se sabe que la actividad de un catalizador de

**POOR  
QUALITY**



372294

- esta índole aumenta considerablemente si, como componente catalítico, se emplea, en vez del compuesto del metal de transición tal cual, el producto de la reacción de dicho compuesto con un soporte inorgánico sólido que contenga grupos hidroxílicos. En particular, como se desprende de la solicitud de patente holandesa Nº 6,714.024, se conocen catalizadores muy activos, formados por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico de los metales del grupo I-III con el producto obtenido haciendo reaccionar un compuesto halogenado líquido de los metales de transición con un soporte sólido anhidro, constituido por óxido de magnesio que contenga un número no demasiado elevado de hidroxilos.

- Según dicha solicitud de patente holandesa, el estado anhidro del soporte constituye condición indispensable para obtener catalizadores dotados de buenas propiedades.

- En una solicitud anterior de patente de la misma peticionaria, se había hallado además que pueden obtenerse también catalizadores que despliegan características interesantes empleando como soporte hidróxido de magnesio o productos a base de dicho hidróxido.

- También en el caso de estos catalizadores, se consideraba que un estado perfectamente anhidro del soporte era premisa indispensable para la aplicación útil del propio



soporte.

372204

Sin embargo, se ha observado que el empleo del óxido de magnesio y/o del hidróxido de magnesio anhidros, como soporte, aún cuando permite obtener catalizadores

5. dotados de actividad tan elevada que se puede prescindir de la purificación del polímero de los residuos catalíticos al final de la polimerización, no está exento de inconvenientes, incluso considerables.

10. En el caso del óxido de magnesio, por ejemplo, la reacción con el compuesto del metal de transición se acompaña generalmente de una considerable conversión del compuesto halogenado del metal de transición en productos secundarios completamente inactivos y/o solo escasamente activos en la fase de polimerización, los cuales resultan
15. difíciles de quitar del propio soporte.

- Dichos productos secundarios disminuyen considerablemente el rendimiento del catalizador, entendido como peso de polímero producido por unidad de peso del metal de transición presente en el catalizador. Por lo tanto, para
20. lograr gran productividad, es necesario aumentar la cantidad de componente catalítico activo soportado y en consecuencia aumentar el soporte, con los que se incrementa la cantidad de material extraño que queda en el polímero y que reduce sus propiedades. En el caso del hidróxido,
25. uno de los inconvenientes más serios está representado por

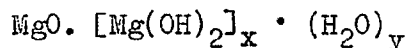


372294

la escasa reactividad del hidróxido frente al compuesto del metal de transición.

También en este caso el resultado final es que resulta necesario aumentar la cantidad de soporte empleado.

5. Ahora se ha descubierto inesperadamente, y esto constituye un aspecto particular de este invento, que resulta posible obtener catalizadores de polimerización dotados de valiosas propiedades, que son, en ciertos aspectos, mejores que las de los catalizadores obtenidos a partir de óxidos y/o hidróxidos de magnesio anhidros, si se prepara el catalizador a partir de soportes que contengan agua no combinada químicamente y que presenten una composición comprendida en la fórmula:
- 10.



15. donde
- x es un número mayor de 0 y que puede llegar hasta 100 y más;
- y es un número mayor de 0 que está comprendido entre 0 y 1;
20.  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_x$  expresa el número de hidroxilos que, aunque combinados, están contenidos en el soporte; y  $(\text{H}_2\text{O})_y$  representa el número de moléculas de agua químicamente no combinada que se hallan en el soporte.

372204



La presencia, en los soportes empleados en este invento, de agua no combinada químicamente se ha demostrado por el estudio de las isoterms de adsorción del sistema MgO-H<sub>2</sub>O a diversas temperaturas y también por el examen del espectro a los rayos X de los propios soportes. Siempre por medio del examen con los rayos X, ha podido averiguarse que el agua no combinada químicamente que se halla en el producto de partida no esta convertida en hidróxido en el producto después de la reacción del soporte con el compuesto del metal de transición.

La presencia de agua no combinada químicamente constituye un aspecto completamente imprevisible de este invento, por cuanto, según las enseñanzas de la práctica anterior, esta agua debería estar completamente ausente del soporte.

Soportes particularmente aptos para la preparación de catalizadores muy activos y dotados de propiedades valiosas son los que tienen composición correspondiente a valores de  $x$  inferiores a 2, y preferentemente inferiores a 0,5, y valores de  $y$  inferiores a 0,6.

Los catalizadores de este invento están pues formados por el producto de la reacción entre:

a) el producto obtenido haciendo reaccionar un compuesto halogenado líquido de Ti o V con un soporte de la composición  $MgO \cdot [Mg(OH)_2]_x \cdot (H_2O)_y$ , donde  $x, y$ ,

372294



$[\text{Mg}(\text{OH})_2]_x$  y  $(\text{H}_2\text{O})_y$  tienen el significado que ya se ha expuesto antes;

b) un hidruro o compuesto metaloorgánico de los metales del grupo I, II o III del sistema periódico.

5. La preparación de los soportes empleados en este invento se efectúa según los métodos conocidos para la hidratación del óxido de magnesio y/o el hidróxido de magnesio o de productos de la calcinación parcial del hidróxido de magnesio.

10. Por ejemplo, la preparación puede efectuarse sumergiendo óxido de magnesio en agua, dejándolo en contacto con ella por un período suficiente (por ejemplo, 1 a 2 horas en el caso de que se caliente la suspensión a temperaturas comprendidas entre 50 y 100°C), filtrando luego la suspensión y, por último, secando el sólido a temperatura inferior a 100°C y con vacío moderado. De preferencia, la temperatura se mantiene por debajo de 60° durante la hidratación.

20. Se ha comprobado, y esto coincide con lo que se conocía previamente (véase, por ejemplo, la publicación de R.I. Razouk & R. Sh. Mikhail en J. Phys. Chem. 59, 636-40, 1955), que la cantidad máxima de agua que puede hacerse absorber por el óxido de magnesio corresponde fundamentalmente a la necesaria estequiométricamente para convertir el óxido en hidróxido.

25. Se ha advertido además que la cantidad máxima de



372294

- agua retenida por el óxido depende muchísimo del historial térmico por el que ha pasado el óxido. En el caso de los óxidos obtenidos por calcinación del hidróxido de magnesio a temperaturas inferiores a 600-800°C, la cantidad máxima de agua corresponde fundamentalmente a la estequiométrica-mente necesaria para la conversión del óxido en hidróxido.
- 5.
- Los óxidos, por el contrario, que se obtienen por descomposición del carbonato de magnesio o por calcinación del hidróxido a temperaturas superiores a 800-1000°C fijan cantidades máximas de agua que son inferiores a la estequiométrica. En el caso del hidróxido, la cantidad máxima de agua no es muy alta y siempre resulta inferior a la cantidad estequiométrica.
- 10.
- En el caso de que se desee hidratar solo parcialmente el óxido de magnesio, basta exponer el óxido a una corriente de aire o de gases inertes saturados con vapor, por tiempo suficiente para la absorción de la cantidad deseada de agua.
- 15.
- Este tratamiento de hidratación se realiza muy convenientemente en lecho fluido.
- 20.
- Como ya se ha indicado antes, puede usarse para la preparación de los soportes hidratados empleados en este invento cualquier tipo de óxido. Los óxidos preferidos son los obtenidos por calcinación del hidróxido de magnesio a temperatura comprendida entre 500 y 600°C, y
- 25.

372294



que tienen una superficie específica comprendida entre 10 y 100 m<sup>2</sup>/g, una dimensión granulométrica media comprendida entre 10 y 30 micras y un contenido de hidroxilos inferior a 0,2 grupos aproximadamente por mol de óxido.

5. Sin embargo, se ha descubierto, y esto constituye otro aspecto del invento, que también partiendo de óxidos de magnesio con superficie específica muy elevada (superior por lo general a 100 m<sup>2</sup>/g), los cuales, a causa de su excesiva reactividad, no resultan utilizables tales cual son
10. en la preparación del catalizador porque reaccionan de manera incontrolable con el compuesto halogenado del metal de transición, dando lugar a formación excesiva de productos secundarios indeseados, es posible obtener productos aptos para preparar catalizadores muy activos, dotados de características comparables con las de los óxidos de buena calidad.
- 15.

- Se ha hallado además que es posible obtener catalizadores dotados de buena actividad también si se parte de óxidos de magnesio con superficie específica relativamente baja, por lo general inferior a 10 m<sup>2</sup>/g, que por si
20. solos no serían aptos para la preparación de catalizadores muy activos.

- Por último, puede usarse también hidróxido de magnesio o productos de la calcinación parcial del hidróxido que contengan más de 0,2 grupos de hidroxilo por mol de
25. óxido. Asimismo en el caso del hidróxido, el proceso de



372294

hidratación según este invento permite obtener catalizadores activos aún a partir de hidróxidos que por si solos darian catalizadpres poco activos.

- La reacción entre los soportes hidratados empleados
5. en este invento y el compuesto halogenado de Ti o V se realiza, de preferencia, haciendo reaccionar el óxido en suspensión en un exceso del compuesto de Ti o V.

- Sin embargo, también es posible usar el compuesto de Ti o V en disolución en un diluyente inerte. Los
10. resultados que se obtienen en este caso, especialmente por lo que atañe al rendimiento de polímero por gramo de Ti o V, no son, sin embargo, tan satisfactorios como en el caso de la reacción efectuada en ausencia de disolventes. La reacción puede realizarse a temperaturas comprendidas entre 0° y 300°,
15. pero preferentemente se realiza entre 100° y 250°C. Por efecto de la reacción, el compuesto del metal de transición queda fijado químicamente sobre el soporte y no puede ser apartado de él por lavado con disolventes.

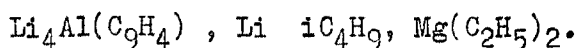
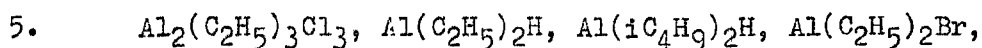
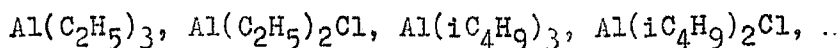
- Ejemplos no limitativos de los compuestos halogenados líquidos de Ti y V utilizables para la preparación
20. del catalizador y tomados del grupos de los haluros, los oxihaluros y los alcoholatos halogenados son: el tetracloruro de titanio, el tetracloruro de vanadio, el tetracloruro de vanadilo, el tricloroacetilacetonato de titanio,



372294

el tricloromonooxetilato de titanio, etc.

Compuestos metaloorgánicos particulares aptos para preparar el catalizador son:



10. La relación molar entre el compuesto metaloorgánico y el compuesto de Ti o V no es crítica. En el caso de usarse los catalizadores en la (co)-polimerización del etileno, esta relación está preferentemente comprendida entre 50 y 1000.

15. La polimerización del etileno o de sus mezclas con las alfa-olefinas y/o diolefinas se efectúa según las técnicas conocidas, o sea en fase líquida, en presencia o no de un disolvente inerte, o en fase gaseosa. La temperatura de (co)-polimerización puede estar comprendida entre  $-80^\circ$  y  $+200^\circ\text{C}$ , pero preferentemente entre 50 y  $100^\circ\text{C}$ , actuando a la presión atmosférica o con presión más alta.

20. El peso molecular del polímero puede regularse procediendo según métodos conocidos; por ejemplo, por polimerización en presencia de haluros de alquilo o de haluros y compuestos metaloorgánicos de Zn y Cd o de hidrógeno. Como se sabe, la actividad de los catalizadores normales



372294

del tipo Ziegler obtenidos a partir de compuestos de metal de transición y de compuestos metaloorgánicos de los metales del grupo I-III disminuye sensiblemente por la presencia de hidrógeno y de los otros transferidores de cadena

5. empleados para regular el peso molecular.

En el caso de los catalizadores de este invento, se ha descubierto, sin embargo, que es posible obtener polímeros de peso molecular bajo y hasta bajísimo sin que disminuya sensiblemente la actividad del catalizador.

10. En la práctica, es posible regular el peso molecular del polietileno dentro de un intervalo interesante que corresponde a valores de la viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C, comprendidos entre 1,5 y

3 dl/g, sin que el rendimiento en polímero del catalizador 15. descienda a valores por debajo de los cuales resulta necesario, al final de la polimerización, proceder a la depuración del polímero para retirar los residuos catalíticos.

El polietileno así obtenido es un polímero esencialmente lineal, muy cristalino, con valores de densidad 20. iguales o superiores a 0,96 g/cc y que tiene características de elaborabilidad, particularmente por lo que atañe al moldeo por inyección, muy elevadas, superiores en realidad a las del polietileno obtenido con los catalizadores normales del tipo Ziegler.

25. El contenido de cenizas del polímero no depurado

372294



de los residuos catalíticos es por lo general inferior a 100 ppm.

El contenido de Cl es inferior a unos 30 ppm.

- Como ya se ha señalado, los soportes hidratados
5. de este invento, además de permitir la obtención imprevis-  
ble de catalizadores con características comparables, en  
cuanto a la actividad y al escaso contenido de cloro en el  
polímero, a las típicas de los catalizadores preparados  
a partir de soportes constituidos por óxido y/o hidróxido  
10. de magnesio anhidros, ofrecen respecto al uso de tales  
soportes algunas ventajas considerables, las más importan-  
tes de las cuales pueden resumirse así:
- respecto al óxido, un contenido netamente superior de  
15. Ti y V ligados al soporte y presentes en estado cata-  
líticamente activo. Esto significa la posibilidad de  
obtener con los catalizadores de este invento un  
polímero con menor contenido de substancias extrañas  
y, por lo tanto, con características más valiosas.
  - Respecto al hidróxido, una reactividad más elevada para  
20. el compuesto de Ti o V. También en este caso se obtiene  
como resultado final un polímero mucho más puro.

El invento se ilustra a continuación con los  
ejemplos no limitativos que siguen. Cuando no se advierte  
específicamente, los porcentajes indicados en estos ejem-  
25. plos están expresados en porcentajes de peso.



EJEMPLO 1

372294

- Se calentaron a 100°C, por 4 horas, 60 g de óxido de magnesio que tenia un tamaño granulométrico medio de 15 a 20 micras y una superficie específica de 60 m<sup>2</sup>/g y que se caracterizaba además por pérdida de peso inferior a 1% en la calcinación a 1000°C durante 24 horas. Después de secar esta masa, se la suspendió en 340 cc de TiCl<sub>4</sub> calentados a 136°C. Se mantuvo esta suspensión agitada a esta temperatura por una hora y luego se separó el sólido por filtración en caliente, se le lavó primeramente dos veces con TiCl<sub>4</sub> hirviente y a continuación con n-heptano, hasta eliminación completa del TiCl<sub>4</sub> no reaccionado, y por último se le secó.

- Del TiCl<sub>4</sub> se separaron 7,2 g de productos secundarios sólidos, constituidos esencialmente por TiOCl<sub>2</sub>. En el componente catalítico sólido así obtenido se hallaba 0,3% en peso de Ti y 10,1% en peso de Cl.

- 0,533 g de este producto sólido, suspendidos en 1 litro de n-heptano, se introdujeron bajo atmósfera de nitrógeno en una autoclave de acero inoxidable y de 1,8 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C. A esta suspensión se añadió luego una solución de 2,0 g de triisobutil-aluminio disueltos en n-heptano. Inmediatamente después se introdujeron en la autoclave 10 atmósferas

372294



- de etileno y 4 atmósferas de hidrógeno y a continuación se mantuvo constante la presión total por introducción continua del etileno durante la prueba. Al cabo de 2 horas, se interrumpió la polimerización, se separó el polímero por filtración y se le secó.
- 5.

De esta manera se obtuvieron 326 g de un polietileno blanco pulverulento.

#### EJEMPLO 2

10. Se calentaron a 100°C por 17 horas, en una estufa tubular con corriente de nitrógeno, 77 g de  $Mg(OH)_2$  comercial (magnesia calcinada pesada, hidratada, de la C. Erba). Después de calentamiento a 1000°C por 24 horas, la pérdida de peso del hidróxido secado a 100°C ascendió al 30,8%.
15. Después del tratamiento secador, se suspendió el hidróxido en 330 cc de  $TiCl_4$  hirviente y se le mantuvo en agitación en él por una hora. Se separó por filtración en caliente el producto sólido obtenido de la reacción, se le lavó dos veces con  $TiCl_4$  hirviente y luego con n-heptano
20. y por último se le secó. Del  $TiCl_4$  se separaron 9,5 g de productos secundarios. El soporte obtenido contenía 0,08% de Ti y 2% de Cl. 0,83 g de este soporte se utilizaron en una prueba de polimerización de etileno, efectuada en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1.



372294

Al cabo de 4 horas se obtienen 148 g de un polietileno blanco pulverulento.

EJEMPLO 3

- Se humectó una porción del óxido de magnesio del
5. Ejemplo 1 pasando sobre él, por una hora y a 25°C, nitrógeno saturado con vapor de agua. Se obtuvo así un producto cuya pérdida de peso, después de calentamiento a 1000°C por 24 horas, fue de 4,2% en peso. Inmediatamente después del tratamiento humectante se suspendieron 60 g del óxido hidratado en 340 cc de  $TiCl_4$ , calentado a 136°C. Las condiciones de reacción y los procedimientos para la separación del
10. producto sólido fueron iguales que los descritos en el Ejemplo 1. El sólido separado de la mezcla reaccional contenía 0,64% de Ti y 15,6% de Cl.
15. En el exceso de  $TiCl_4$  utilizado en la reacción se hallaban presentes 4,9 g de productos secundarios sólidos. 0,29 g del componente catalítico sólido así preparado se utilizaron en la polimerización de etileno, siguiendo los mismos procedimientos del Ejemplo 1. Al cabo de
20. 2 horas de polimerización se obtuvieron 286 g de un polietileno pulverulento, blanco.



372294

EJEMPLO 4

Se sumergió en agua hirviente una segunda porción del óxido de magnesio del Ejemplo 1 y se la mantuvo en ella por una hora. Luego se filtró la suspensión y el producto sólido y húmedo así separado se secó calentándolo por una hora a 80°C y en vacío de 400 mm de Hg.

5.

La pérdida de peso, por calcinación a 1000°C durante 24 horas, de una fracción del sólido desecado ascendió a 30,45%.

10.

30 g del óxido hidratado así obtenido se hicieron reaccionar inmediatamente con  $TiCl_4$  de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. El sólido así obtenido contenía 0,23% de Ti y 6,6% en peso de Cl.

15.

La cantidad de productos secundarios que se formaron en el curso de la reacción se evaluó por la entidad del ascenso ebulloscópico del  $TiCl_4$ , que resultó ser de 1°C, mientras en la prueba del Ejemplo 1 había sido de 3°C.

20.

0,3066 g del componente catalítico se utilizaron luego en la polimerización de etileno con las mismas condiciones que se han detallado en el Ejemplo 1.

Al cabo de 2 horas, se obtuvieron 180 g de polietileno.



EJEMPLO 5

372294

5. Se sumergió en agua a 50°C una tercera porción del óxido del Ejemplo 1 y se la mantuvo en ella por una hora. Luego se eliminó en vacío (400 mm de Hg) y a 90°C, en el curso de 1/2 hora, el exceso de agua y sobre una fracción de este óxido se determinó la pérdida de peso después de calcinación a 1000°C por 24 horas. Esta pérdida de peso fue del 31,25%.

10. 70 g del óxido hidratado así obtenido se hicieron reaccionar con  $TiCl_4$  según los procedimientos que ya se han expuesto.

15. El ascenso ebulloscópico del  $TiCl_4$  entre el principio y el final de la prueba resultó ser de 1°C. No se hallaron cantidades apreciables de productos secundarios después de la filtración y la evaporación del  $TiCl_4$ .

20. El componente catalítico separado de la mezcla reaccional contenía 0,225% en peso de Ti y 5,6% en peso de Cl. 0,401 g de este producto, utilizados en una prueba de polimerización efectuada con los mismos procedimientos que se siguieron en el Ejemplo 1, dieron 194 g de polietileno al cabo de 2 horas.



372294

EJEMPLO 6

Se sumergieron en agua durante una hora 300 g de óxido de magnesio que tenia una superficie específica de  $125 \text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño medio de partículas de 20 a 25 micras.

5.

Después de eliminar el agua por la técnica ordinaria, se determinó sobre una fracción del producto la pérdida de peso después de calcinación a  $1000^\circ\text{C}$  durante 24 horas, la cual resultó ser del 31,4%.

10.

60 g del óxido hidratado se hicieron reaccionar con  $\text{TiCl}_4$  siguiendo los procedimientos que se han descrito en los Ejemplos anteriores. El ascenso ebulloscópico entre el principio y el final de la reacción fue de  $1^\circ\text{C}$ .

15.

En el sólido obtenido se determinó la presencia de 0,33% de Ti y 10,5% de Cl. 0,340 g de este producto se utilizaron luego en la polimerización de etileno siguiendo los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 1. De la autoclave se descargaron 198 g de polietileno.

EJEMPLO 7

20.

Se hicieron reaccionar con  $\text{TiCl}_4$ , en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 6, 52 g de óxido de magnesio como el del Ejemplo anterior, pero no tratado todavía con agua.



372294

5. La reacción fue muy violenta y hubo formación considerable de productos gaseosos. El producto sólido, separado de la mezcla reaccional y lavado con el mismo procedimiento que en los Ejemplos anteriores, mostró la presencia de 5,3% de Ti y 35,5% de Cl.

0,13 g de este producto, usados en una prueba de polimerización de polietileno efectuada según los procedimientos del Ejemplo 1, no permitieron obtener ninguna formación apreciable de polímero.

10. EJEMPLO 8

Se sumergieron en agua por una hora 300 g de óxido de magnesio que tenía un tamaño de partículas menor de 0,1 micra y una superficie específica comprendida entre 10 y 11 m<sup>2</sup>/g.

15. Después de separar por la técnica usual el exceso de agua, se averiguó sobre una fracción del producto la pérdida de peso después de calcinación a 1000°C por 24 horas, la cual resultó ser del 32,1%.

20. 65 g de producto hidratado se hicieron reaccionar luego con TiCl<sub>4</sub> por el procedimiento ordinario. El ascenso ebulloscópico observado entre el inicio y el final de la reacción fue de 0,5°C.

El sólido obtenido presentó un contenido de Ti y Cl de 0,7% y 12,75% en peso, respectivamente.

372294



0,18 g de este sólido se utilizaron para la polimerización de etileno en las condiciones usuales. Al cabo de 2 horas se obtuvieron 218,8 g de polietileno.

EJEMPLO 9

5. Se hicieron reaccionar con  $TiCl_4$ , utilizando los mismos procedimientos que se siguieron en el Ejemplo 8, 60 g de óxido de magnesio del Ejemplo anterior, no tratados todavía con agua. Entre el inicio y el final de la reacción se observó un ascenso ebulloscópico de  $2^{\circ}C$ .
10. En el sólido obtenido se averiguó la presencia de 0,1% de Ti y de 12,1% en peso de Cl.
15. 0,75 g de este producto se utilizaron para la polimerización de etileno en las mismas condiciones que se han descrito en los Ejemplos anteriores y, al cabo de 2 horas, se obtuvieron 119 g de polietileno.

EJEMPLO 10

20. Se sumergieron en agua y se dejaron en ella por una hora 200 g de óxido de magnesio que tenía un tamaño medio de partículas de 20 a 25 micras y una superficie específica de  $80 m^2/g$ . Después de quitar el exceso de agua por la técnica ordinaria, se determinó sobre una fracción del producto la pérdida de peso después de calci-

372294



nación a 1000°C durante 24 horas. La pérdida de peso resultó ser de 31,6% en peso.

5. 80 g del óxido hidratado se suspendieron en una mezcla constituida por 50% en peso de heptano técnico y 50% de  $TiCl_4$ . La temperatura de reacción resultó ser de 116°C durante toda la prueba.

La duración de la prueba fue de una hora.

10. A continuación se filtró la mezcla reaccional y el producto sólido así obtenido se lavó primeramente con una mezcla de heptano/ $TiCl_4$ , de la misma composición que la de partida, y luego con heptano, hasta eliminación completa del  $TiCl_4$ .

En el sólido lavado se halló 0,38% de Ti y 5% de Cl.

15. 0,6 g de este componente catalítico se utilizaron para la polimerización de etileno, en las mismas condiciones que se han indicado en los Ejemplos anteriores. Al cado de 2 horas se obtuvieron 190 g de polietileno.

#### EJEMPLO 11

20. Se trataron con una corriente de nitrógeno saturada con vapor de agua, a 50°C y con tiempo suficiente para introducir una cantidad de agua igual al 4% en peso, 100 g de óxido de magnesio que tenía un tamaño de partículas com-



372294

prendido entre 15 y 20 micras, una superficie específica de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  y una pérdida de peso, después de calcinación por 24 horas a  $1000^\circ\text{C}$ , de 3,1%.

5. La pérdida total de peso del óxido, después del tratamiento hidratante, fue del 7,1% (después de calentamiento a  $1000^\circ\text{C}$  por 24 horas).

10. 10 g del óxido hidratado se hicieron reaccionar con  $\text{TiCl}_4$  según la técnica usual. El producto sólido así obtenido mostró un contenido de Ti de 0,63% y un contenido de Cl de 17,1%, en peso.

0,43 g de este sólido se utilizaron luego para la polimerización de etileno, en las condiciones ordinarias. Al cabo de 2 horas de reacción, se obtuvieron 180 g de polietileno.

15. EJEMPLO 12

20. En lecho flúido, se trataron en corriente de aire saturada de vapor, a  $40^\circ\text{C}$  y por 1/2 hora, 60 g de hidróxido de magnesio que tenía un tamaño de partículas comprendido entre 5 y 20 micras, una superficie específica de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  aproximadamente y una pérdida de peso de 31,5% después de calentamiento por 24 horas a  $1000^\circ\text{C}$ . Después de este tratamiento, se determinó la pérdida de peso de una fracción del producto hidratado, después de calentarla por 24 horas a



372294

1000°C; la pérdida ascendió al 36,5%.

5. 50 g del producto hidratado así obtenido se suspendieron en 330 cc de  $TiCl_4$  calentado hasta 136°C. Las condiciones de reacción y separación del producto sólido al final de la reacción fueron las mismas que se utilizaron en los Ejemplos anteriores.

El ascenso ebulloscópico entre el principio y el final de la reacción fue de 3°C. El producto sólido obtenido contenía 0,25% de Ti y 7,6% en peso de Cl.

10. 0,540 g de este producto se utilizaron en una prueba de polimerización de etileno efectuada en las mismas condiciones que se han descrito en los Ejemplos anteriores. Al cabo de 2 horas se obtuvieron 302 g de polímero.

### EJEMPLO 13

15. 0,43 g del componente catalítico del Ejemplo 11 se utilizaron en una prueba de polimerización de etileno, efectuada en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 11, pero con la única diferencia de que no se introdujo hidrógeno en la autoclave.

20. Al cabo de 2 horas de polimerización se obtuvieron 236 g de polímero que mostraba una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C, de 8,6 dl/g. La viscosidad intrínseca del polímero obtenido, cuando se procedió según el Ejemplo 11, fue, por el contrario, de 2,6 dl/g.

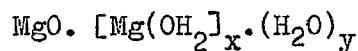


372294

N O T A

Descripto el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 22.249 A/68 del 9 de Octubre de 1968.

5. 1. Procedimiento para la polimerización del etileno o de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre:
10. a) el producto sólido obtenido haciendo reaccionar un compuesto halogenado líquido de Ti o V con un soporte sólido que contiene agua no combinada químicamente, cuya composición está expresada por la fórmula:



15. donde:  $x$  es un número mayor de 0, que puede llegar hasta 100 y más;  $y$  es un número mayor de 0, comprendido entre 0 y 1;  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_x$  expresa el número de hidróxilos, combinados de cualquier modo, que se hallan en el soporte; y  $(\text{H}_2\text{O})_y$  representa el número de moléculas de agua que se hallan en el soporte en estado no combinado químicamente; y
- 20.



372294

b) un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales del grupo I, II o III del sistema periódico.

5. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por tener el soporte una composición que corresponde a valores de  $x$  inferiores a 2, y preferentemente a 0,5, y valor de  $y$  inferiores a 0,6.
10. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por prepararse el soporte por hidratación del óxido de magnesio obtenido mediante calcinación de hidróxido de magnesio que tiene una superficie específica comprendida entre 10 y 100 m<sup>2</sup>/g, un tamaño medio de partículas comprendido entre 10 y 30 micras y un contenido de hidroxilos inferior a 0,2 grupos por mol.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por efectuarse la hidratación del óxido de magnesio haciendo pasar sobre el óxido, a temperaturas inferiores a 60°C, una corriente de aire humectado o de gases inertes humectados.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por efectuarse en ausencia de disolventes inertes la reacción entre el compuesto halogenado líquido (de preferencia, tomado del grupo que comprende los haluros,

372294



los oxihaluros y los alcoholatos halogenados de Ti y V) y el soporte.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por hacerse reaccionar con un compuesto de trialquilo de aluminio o con un monohaluro de dialquilo de aluminio el producto sólido obtenido por la reacción del compuesto halogenado líquido de Ti o V con el soporte sólido, producto que tiene una composición comprendida en la fórmula especificada en la reivindicación 1.
10. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la (co)-polimerización del etileno a temperaturas comprendidas entre  $-80^{\circ}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , en presencia o no de un líquido inerte, y utilizarse tal cual el polímero así obtenido sin purificarlo de los residuos catalíticos.
15. 8. Procedimiento para la polimerización del etileno o de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Octubre de 1969

p.a.

JAMÉ IZQUIERDO  
D. F. RODRIGUEZ  
FIRMANTE: JOSE RODRIGUEZ