

204972

373699

Case S.126

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION 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 para la polimerización de las olefinas y a métodos para prepararlos. Más particularmente, el invento se refiere al uso de los nuevos catalizadores en la polimerización del etileno y sus mezclas con alfa-olefinas y/o con diolefinas.

5. Por la patente norteamericana Nº 3.130.003 se conocen catalizadores para la polimerización de las olefinas que están constituidos por el producto de la reacción entre un compuesto metaloorgánico de un metal de los grupos I a III del Sistema Periódico y el producto obtenido de la

BAD ORIGINAL



373699

comolturación de un haluro, parcialmente reducido, de los metales de transición (como, por ejemplo,  $TiCl_3$ ) con una cantidad inferior, menor del 50% en moles, de un haluro de los metales de los grupos II y III.

5. El haluro de los metales de los grupos II y III se usa preferentemente en cantidad comprendida entre 0,2 y 0,35 moles por mol del compuesto de metal de transición.

10. El haluro que se usa preferentemente es el cloruro de aluminio y las mezclas preferidas contienen 3 moles de  $TiCl_3$  por mol de  $AlCl_3$ .

15. La actividad de los catalizadores de la práctica anterior citados antes, aunque relativamente es muy alta en ausencia de las sustancias que normalmente se usan para regular el peso molecular del polímero dentro de los valores de interés práctico, decae netamente cuando los catalizadores se utilizan en presencia de dichas sustancias.

20. En la patente británica Nº 904.510 se describen catalizadores de polimerización del tipo Ziegler, en los cuales uno de los componentes catalíticos está constituido por un haluro inorgánico (como, por ejemplo,  $MgCl_2$  anhidro), recubierto de una capa molecularmente delgada de un haluro de metales de transición. En conjunto, el compuesto de los metales de transición se halla en el soporte en cantidades que no exceden del 1% en peso respecto al propio soporte.

25. Según la patente británica en cuestión, es imposible utilizar



373699

- el compuesto del metal de transición en cantidades mayores de las indicadas antes sin que ello reduzca considerablemente la actividad del catalizador. La imposibilidad de usar el compuesto de metal de transición en cantidades de interés práctico depende del hecho de que los haluros inorgánicos utilizados como soporte no se someten nunca a ningún tratamiento capaz de transformarlos de una forma inerte a una forma activa, útil para obtener catalizadores dotados de gran actividad aún en presencia de cantidades importantes del compuesto de metal de transición.
- 5.
- 10.

- El bajo contenido de compuesto catalíticamente activo que se halla sobre el soporte obliga a utilizar cantidades considerables de catalizador soportado para obtener rendimientos de polímero que tengan interés práctico, con la consiguiente necesidad de depurar el polímero de los residuos del catalizador al final de la polimerización.
- 15.

- Ahora se ha descubierto inesperadamente que es posible obtener catalizadores para la polimerización de las olefinas dotados de valiosas propiedades, y más particularmente de actividad muy alta en presencia de las sustancias utilizadas normalmente para la regulación del peso molecular del polímero, si se activa con hidruros o compuestos metaloorgánicos de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico el producto obtenido al poner en contacto un haluro de Ti o V, en el que el metal tiene una valencia
- 20.
- 25.

373699



373699

373699

inferior a 4 y dicho haluro se da en cantidad en peso inferior al 50% respecto al haluro de Mg o Zn, con un soporte constituido por un haluro anhidro de Mg o Zn o que contenga un haluro anhidro de Mg o Zn, en condiciones tales que se produzca una transformación del haluro de Mg o Zn en una forma activa tal como se indica a continuación o realizando el contacto con un haluro de Mg o Zn previamente activado.

5.

Por haluros anhídros de Mg y Zn en forma activa según este invento se entiende el haluro que tiene ambas propiedades siguientes o una de ellas:

10.

1) En su espectro del polvo a los rayos X, la línea de difracción de máxima intensidad que aparece en el espectro del polvo de los haluros del tipo normal se vuelve menos intensa, mientras que surge en su lugar un halo más o menos ensanchado.

15.

2) Su extensión superficial es mayor de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  y preferentemente de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20.

Se ha observado que las formas muy activas de los haluros de Mg y Zn se caracterizan en que su espectro a los rayos X muestra el ensanchamiento de la línea de difracción de máxima intensidad y/o tiene una extensión superficial superior a  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25.

En el caso del cloruro anhidro de Mg, el espectro a los rayos X de muchas formas activas se caracteriza en

= 5 =  
373699



que la línea de difracción que aparece a una distancia reticular ( $d$ ) de  $2,56 \text{ \AA}$  y que es la más intensa en el espectro del  $\text{MgCl}_2$  del tipo normal, se vuelve menos intensa y en su lugar aparece un halo ensanchado, que está comprendido en el intervalo  $d$  del  $2,80 \text{ \AA}$  a  $3,25 \text{ \AA}$ .

5. Según otro criterio, el estado de activación de los haluros de Mg y Zn puede evaluarse por el aumento de la valencia de 3 a 4 que se produce en parte de un trihaluro de Ti o V cuando se lo pone en contacto con las formas activas de los haluros de Mg o Zn en condiciones tales como las utilizadas en la preparación de algunos catalizadores sopor-  
10. tados de este invento, que en la práctica no excluyen por completo la presencia de oxígeno.

En efecto, se ha observado, y esto constituye  
15. un aspecto particular de las formas activas de este invento, que empleando un haluro de Mg o Zn en la forma activa que se ha indicado antes o actuando en las condiciones en que se produce contemporáneamente activación de los haluros, la valencia del Ti y el V sube, inespóradamente, de una  
20. unidad en parte del trihaluro de Ti o V puesto en contacto con el haluro de Mg o de Zn activo. Un apreciable aumento de valencia no se produce en la práctica cuando los haluros de Mg o Zn, utilizados en forma que no corresponda a los requisitos de activación de este invento, se ponen en contac-  
25. to con los haluros de Ti o V en las mismas condiciones que se emplean para las formas activas.



La preparación de los componentes del catalizador soportado de este invento puede efectuarse según diversos métodos. El preferido consiste en moler conjuntamente, según técnicas conocidas y con el uso de equipo de tipo conocido, mezclas de los haluros de Ti o V, utilizados en la proporción que se ha indicado antes, con un haluro anhidro de Mg o Zn, por tiempo suficiente y en condiciones de molturación tales que el haluro de Mg y Zn se transforme en una de las formas activas indicadas antes.

10. El tiempo de molturación depende por lo general de las condiciones de molienda y de la eficacia molturadora del equipo que se emplee. Se ha comprobado que este tiempo no puede ponerse en relación con la finura de las partículas del producto molido.

15. Para dar un ejemplo, el tiempo necesario para transformar las mezclas de partida en un componente catalítico muy activo asciende a 1 hora aproximadamente en el caso de la molturación conjunta efectuada en un molino centrífugo giratorio cargado con bolas de porcelana. Los tiempos más breves, que de hecho pueden llegar hasta 15 minutos y menos, se logran con molinos capaces de desarrollar acción molturadora particularmente intensa, como, por ejemplo, molinos vibradores cargados con bolas de acero.

25. La molturación se efectúa preferentemente en ausencia de diluentes inertes. Además de hacerse por moltu-

373699



- ración de las mezclas, la preparación de los componentes catalíticos puede efectuarse por simple mixturación del haluro sólido de Ti o V con el haluro de Mg o Zn previamente activado. Sin embargo, en este caso se prefiere mezclar los
5. diversos haluros en suspensión en disolventes inertes.
- Se ha comprobado además, que en muy conveniente formar in situ el haluro de Ti o V. El  $TiCl_3$ , por ejemplo, puede formarse directamente en la suspensión que contiene los haluros preactivados de Mg o Zn, por reducción, según
10. métodos conocidos, de  $TiCl_4$  con compuestos metalo orgánicos de aluminio, en particular con compuestos de  $AlR_2Cl$  ó de  $AlRCl_2$  (R = grupo alquílico).
- Las suspensiones así obtenidas se someten de preferencia a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a la del ambiente (por ejemplo, de  $75^\circ$  a  $100^\circ C$ )
15. y por tiempo suficiente para que se fije al soporte el compuesto de Ti o V.
- Los haluros de Mg o Zn pueden preactivarse según muchos métodos. Uno de ellos consiste en someter los
20. haluros a un tratamiento mecánico tal como la molturación, que se efectua fundamentalmente en las mismas condiciones ya indicadas para la molturación de las mezclas con los haluros de Ti o V. De preferencia se actúa en ausencia de diluentes inertes y en un molino de bolas capaz de desarrollar una acción molturadora particularmente intensa.
25. Sin embargo, también es posible obtener los ha-



373699

luros de Mg o Zn en forma activada efectuando la preparación a partir de compuestos de  $\text{RMgX}$  o  $\text{RZnX}$  (donde R es un radical hidrocarburo, en particular alquilo o arilo, y X es un halógeno), por descomposición, según métodos cono-

5. cidos, o por reacción con una cantidad estequiométrica o superior a la estequiométrica de un compuesto halogenado (como por ejemplo, ácido clorhídrico gaseoso anhidro).

Los haluros de Mg así obtenidos se caracterizan por tener una extensión superficial mayor de 30 a 40  $\text{m}^2/\text{g}$  y por mostrar el ensanchamiento de la línea de difracción de máxima intensidad que aparece en el espectro del polvo a los rayos X de los haluros de Mg del tipo normal.

10.

Otro método útil para la preparación de formas muy activas de los haluros de Mg y Zn consiste en disolver los haluros en un disolvente orgánico (como, por ejemplo, un alcohol, éter o una amina), seguido por evaporación rápida del disolvente, y luego completar la eliminación del disolvente mediante calentamiento del haluro bajo presión reducida, a temperatura superior a 100°C y comprendida generalmente entre 100° y 400°C. Por este método se han

15.

obtenido formas activas de  $\text{MgCl}_2$  anhidro a partir de soluciones de  $\text{MgCl}_2$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$ . La extensión superficial del cloruro de Mg así obtenido es por lo general mayor de 20  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los espectros a los rayos X de los haluros de Mg así obtenidos muestran el ensanchamiento de la línea

20.

25.

373699



de difracción de intensidad máxima que aparece en el espectro del polvo de los haluros de Mg del tipo normal.

Como ya se ha dicho antes, la cantidad de subhaluro de Ti o V apta para la preparación de los cata-

5. lizadores de este invento es inferior al 50% en peso respecto a la del haluro de Mg o Zn.

Se obtienen resultados particularmente interesantes, sobre todo en cuanto al rendimiento en polimero del catalizador en cuestión, tanto respecto al compuesto de Ti o V como respecto al haluro de Mg o Zn, con una cantidad de haluro de Ti y V comprendida entre 1% y 10% en peso.

10.

Entre los haluros de Ti y V tienen valencia inferior a 4 y que comprenden, por ejemplo, los trihaluros y los dihaluros, los compuestos preferidos son el  $TiCl_3$  y el  $VCl_3$  y los productos a base de  $TiCl_3$  o  $VCl_3$ .

15.

Se los puede preparar según diversos métodos.

Más particularmente, por lo que atañe al  $TiCl_3$ , puede usarse el producto obtenido por uno de los métodos siguientes:

20. a) reducción del  $TiCl_4$  con hidrógeno a temperatura superior a 600°C;
- b) reducción de  $TiCl_4$  con Al y
- c) reducción de  $TiCl_4$  con compuestos orgánicos de aluminio.

Se han logrado resultados particularmente interesantes con el producto de la composición  $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ , obtenido por reducción de  $TiCl_4$  con Al y transformación consecutiva en la forma delta del  $TiCl_3$  por molturación.

25.



373699

Entre las formas activas de los haluros de Mg y Zn se prefieren las formas activas de  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$  y  $ZnCl_2$ ,

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

5. a) el producto resultante de poner en contacto un haluro de Ti o V, en el que el metal tiene valencia inferior a 4, en particular  $TiCl_3$  o  $VCl_3$  o productos a base de estos cloruros, en cantidad inferior al 50% en peso respecto a los haluros de Mg o Zn, con un haluro anhidro de Mg o Zn, en forma activa, preparado previamente u obtenido durante la formación del componente catalítico, caracterizado en que, en su espectro del polvo a los rayos X, la línea de difracción de mayor intensidad que se halla en el espectro de polvo de los haluros de Mg y Zn del tipo normal se vuelve menos intensa mientras que en su lugar aparece un halo más o menos ensanchado y/o caracterizado en que su extensión superficial es superior a  $3 m^2/g$ ;
- 10.
- 15.
20. b) un hidruro o compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico.

Compuestos metaloorgánicos particularmente aptos para preparar el catalizador son:

25.  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Al(iC_4H_9)_3$ ,  $Al(iC_4H_9)_2Cl$ ,  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(iC_4H_9)_2H$ ,  $Al(C_2H_5)_2Br$ ,  $LiAl(iC_4H_9)_4$ ,  $Li iC_4H_9$ .

22574-373  
= 11 =



373699

La relación molar entre el compuesto metaloorgánico y el compuesto de Ti o V no es crítica. En el caso de la polimerización del etileno, esta relación está comprendida preferentemente entre 50 y 1000.

5. Los catalizadores de este invento se usan en la (co)polimerización de olefinas según métodos conocidos, o sea en fase líquida, en presencia o no de un disolvente inerte, o en la fase gaseosa.

10. La temperatura de la (co)polimerización puede estar comprendida entre  $-80^{\circ}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , pero preferentemente entre  $50^{\circ}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , actuando a la presión atmosférica o con presión superior a la atmosférica.

15. La regulación del peso molecular del polímero en el curso de la (co)polimerización se efectúa según métodos conocidos, actuando, por ejemplo, en presencia de haluros de alquilo, compuestos metaloorgánicos de Zn o Cd o de hidrógeno.

20. Como ya se ha dicho antes, la actividad de los catalizadores normales del tipo Ziegler obtenidos a partir de compuestos de los metales de transición y de compuestos metaloorgánicos de los metales de los grupos I, II y III, se reduce considerablemente por la presencia, en el sistema de polimerización, de hidrógeno y otros transferidores de cadena utilizados para regular el peso molecular.

25. En el caso de los catalizadores de este invento,

373699



= 12 =

373699

sin embargo, se ha comprobado, y esto constituye otro aspecto del invento, que es posible regular el peso molecular del polímero, incluso hasta valores bajos o muy bajos, sin que decaiga notamento la actividad del catalizador. ∴

5. En el caso de la polimerización del etileno es posible, por ejemplo, regular el peso molecular del polímero en un intervalo de interés práctico que corresponde a valores de viscosidad intrínseca (en tetralina a 135°C) comprendidos entre 1,5 y 3 dl/g aproximadamente, sin que el rendimiento en polímero de los catalizadores particularmente activos descienda hasta valores por debajo de los cuales resulta necesario proceder, al final de la polimerización, a depurar el polímero de los residuos del catalizador.

10. El polietileno que se obtiene con los nuevos catalizadores es un polímero esencialmente lineal y muy cristalino, que tiene índices de densidad iguales o superiores a 0,96g/cc y que muestra característica de elaborabilidad muy altas, que en general son superiores a las del polietileno obtenido con ayuda de los catalizadores de tipo Ziegler normales. El contenido de Ti en el polímero sin purificar es por lo general inferior a 20 ppm.

15. El invento se ilustra a continuación con una serie de ejemplos no limitativos. Donde no se advierte expresamente, los porcentajes indicados en los ejemplos deben entenderse expresados como porcentajes en peso.

373699



EJEMPLOS Núms. 1 a 10

En la Tabla 1 se registran todos los datos referentes a la preparación y el uso, en la polimerización del etileno, de 8 componentes catalíticos obtenidos moliendo mezclas formadas por  $TiCl_3$  de diverso origen y  $MgCl_2$  anhidro, inicialmente en forma no activa, según los requisitos de este invento.

5. La molturación se efectúa en un molino centrífugo de 330 cc de capacidad, que contiene 4 bolas de porcelana, de ellas dos con 31,9 mm de diámetro y las otras dos con 40,9 mm de diámetro. El tiempo de molturación fue de una hora.

10. En la Tabla se indican también, con fines comparativos, los datos (Ejemplos 9 y 10) concernientes al uso como componente catalítico, asimismo en la polimerización del etileno, de un producto de la composición  $3TiCl_3AlCl_3$ , en el que el  $TiCl_3$  se halla en la forma delta, y de  $MgCl_2$  molturado durante una hora en las condiciones indicadas antes. En todos los Ejemplos, la polimerización del etileno se efectúa en una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros de capacidad, previamente depurada con nitrógeno seco y cargada luego con 1000 cc de n-heptano técnico que contiene 2 g de  $Al(iC_4H_9)_3$ .

15. Se ajusta la temperatura a  $75^{\circ}C$  y se introduce



373699

entonces en la autoclave una suspensión, en 50 cc de n-heptano técnico, del componente catalítico preparado en las condiciones de los diversos Ejemplos y utilizado en las cantidades que se indican en la Tabla.

5. A continuación inmediata se introducen 3 atmósferas de hidrógeno y 10 atmósferas de etileno. La temperatura sube así hasta unos 85°C.

10. Seguidamente se mantiene constante la presión por alimentación continua de etileno a la autoclave. Al cabo de 4 horas de reacción, se descarga la suspensión y de ella se separa, por filtración, el polímero, el cual se seca luego en vacío a 100°C.



373699

TABLA 1

	EJEMPLOS				
	1	2	3	4	5
Co-molturación de					
TiCl <sub>3</sub> - MgCl <sub>2</sub>					
MgCl <sub>2</sub> g	4,61	2,33	6,8	7,3	5,1
TiCl <sub>3</sub> a g	1,19				
TiCl <sub>3</sub> b g		0,455			
TiCl <sub>3</sub> c g			0,053	0,1226	0,4768
Producto molido:					
Extensión superficial en m <sup>2</sup> /g			19	21	20
Ti <sup>0</sup> (total) % en peso	4,98	5,16	0,18	0,29	1,75
Ti <sup>+++</sup> % en peso	1,05	1,00	<0,05	0,08	0,9
Producto molido utilizado en la polimerización en g	0,0614	0,107	0,2263	0,3583	0,0638
Resultados de la polimerización					
Polímero, en g.	398	463	335	440	332
Rendimiento en g de polímero/g de Ti total	131.000	84.000	825.000	423.000	297.000
(M) en tetralina a 135°C, en dl/g	2,0	2,0	2,4	2,1	2,4

a =  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub> obtenido de TiCl<sub>4</sub> por reducción con AlEt<sub>2</sub>Cl

b) =  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub> exento de Al y obtenido de TiCl<sub>4</sub> por reducción con hidrógeno, y ulterior transformación en la forma delta, por molturación.

c =  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub> de composición 3TiCl<sub>3</sub>·AlCl<sub>3</sub>, obtenido de TiCl<sub>4</sub> por reducción con Al y ulterior transformación en la forma delta, por molturación.



373699

TABLA 1 (continuación)

EJEMPLOS					
	6	7	8	9	10
Co-molturación de					
TiCl <sub>3</sub> - MgCl <sub>2</sub>					
MgCl <sub>2</sub> g	4,2	15,35	4	2,5	
TiCl <sub>3</sub> a g					
TiCl <sub>3</sub> b g					
TiCl <sub>3</sub> c g	0,8681	8,0	5,1998		5
Producto molido:					
Extensión superficial en m <sup>2</sup> /g	21			21	
Ti <sup>0</sup> (total) % en peso	3,80	6,80	12,4		24
Ti <sup>+++</sup> % en peso	2,25	3,65	5,95		24
Producto molido utilizado en la polimerización en g	0,0312	0,0418	0,0220	0,140	0,324
Resultados de la polimerización					
Polímero, en g.	326	485	390	0	169
Rendimiento en g de polímero/g de Ti total	276.000	141.000	143.000	0	21,600
(M) en tetralina a 135°C, en dl/g	2,6	2,3	3,3		3,9

a = δ-TiCl<sub>3</sub> obtenido de TiCl<sub>4</sub> por reducción con AlEt<sub>2</sub>Cl

b = δ-TiCl<sub>3</sub> exento de Al y obtenido de TiCl<sub>4</sub> por reducción con hidrógeno y ulterior transformación en la forma delta, por molturación

c = δ-TiCl<sub>3</sub> de composición 3TiCl<sub>3</sub>·AlCl<sub>3</sub>, obtenido de TiCl<sub>4</sub> por reducción con Al y ulterior transformación en la forma delta, por molturación

= 17 =

373699



EJEMPLO 11

5. En un molino de bolas como el utilizado en los Ejemplos anteriores se introdujeron 8,0 g de  $TiCl_3$  (obtenido de  $TiCl_4$  por reducción con Al y ulterior transformación en la forma delta por molturación), 15,0 g de  $MgCl_2$  de partida utilizado en los Ejemplos anteriores y 80 cc de n-heptano. La molturación duró una hora.

10. El análisis del producto molido, separado del n-heptano, dio los resultados siguientes: Ti (total) = 8,4%;  $Ti^{+++}$  = 5,1%.

15. 0,0814 g del producto molido se utilizaron en la polimerización de etileno en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 a 10. Se obtuvieron 237 g de polímero, con un rendimiento de 34,65 g/g de  $Ti^0$ . La viscosidad intrínseca, en tetralina a 135°C, fue de 3,4 dl/g.

EJEMPLO 12

20. Se molieron conjuntamente por 18 horas 25 g de  $TiCl_3$  (del tipo utilizado en el Ejemplo 11) y 83 g de  $MgCl_2$  anhidro (también del tipo utilizado en el Ejemplo 11), en un molino vibrador cargado con bolas de acero. El análisis del producto molido dio:  $Ti^0$  (total) = 5.45%;  $Ti^{+++}$  = 2,80%.

La extensión superficial ascendió a 45 m<sup>2</sup>/g. El

= 18 =

373699

FEB



espectro del producto a los rayos X mostró un ensanchamiento de la línea de difracción de intensidad máxima, el cual aparece en  $d = 2,56 \text{ \AA}$  en el espectro del  $\text{MgCl}_2$  del tipo normal.

5. 0,0344 g del producto molido se utilizaron luego en una prueba de polimerización de etileno, efectuada en las mismas condiciones que se han indicado en los Ejemplos anteriores, se obtuvieron así 450 g de polímero. El rendimiento ascendió a 240.000 g/g de  $\text{Ti}^0$ .

10. EJEMPLO 13

Se molieron conjuntamente durante una hora 5,04 g de  $\text{MgCl}_2$  del mismo tipo que se utilizó en los Ejemplos anteriores, con 0,1649 g de  $\text{VCl}_3$ , en un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos 1 a 10.

15. El contenido de V del producto molido ascendió a 1,03%.

0,455 g de este producto molido se utilizaron luego en la polimerización de etileno con las mismas condiciones que en los Ejemplos anteriores.

20. Se obtuvieron así 5 g de polímero, con un rendimiento de 3,200 g por g de V.

La viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), en tetralina a  $135^\circ\text{C}$ , fue de 4,0 dl/g. La misma prueba de polimerización



373699

se repitió con un  $VCl_3$ , molido solo, en ausencia de  $MgCl_2$ ; y, utilizando como componente catalítico 0,165 g del producto molido, no se llegó a ninguna formación apreciable de polímero.

5. EJEMPLO 14

Se molieron conjuntamente durante una hora, en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 a 10, 27,4 g de  $ZnCl_2$  anhidro con 2,5952 g de  $TiCl_3$  del tipo utilizado en el Ejemplo 11. El análisis del producto molido mostró:  $Ti^0$  (total) = 1,85%;  $Ti^{+++}$  = 1,45%.

0,1316 g del producto molido se utilizaron luego para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 103 g de polímero, con un rendimiento de 42.300 g por g de  $Ti^0$ . La viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), en tetralina a 135°C, ascendió a 2,2 dl/g.

EJEMPLO 15

En un tubo de ensayo se mezclaron 0,0716 g de  $TiCl_3$  de la forma delta (obtenido de  $TiCl_4$  por reducción con Al) con 1,4 g de  $MgCl_2$  anhidro, previamente molido por una hora en un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos 1 a 10.

373699



La extensión superficial del  $MgCl_2$  molido ascendió a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . El análisis de Ti en el producto mixto mostró un contenido de Ti igual a 1,17%.

5. 0,268 g del producto molido se utilizaron luego para polimerizar etileno en las mismas condiciones que en los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 210 g de polietileno con una viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), en tetralina a  $135^\circ\text{C}$ , de 3,3 dl/g.

10. El rendimiento de polímero ascendió a 66.500 g por g de  $Ti^0$ .

#### EJEMPLO 16

15. En un matraz de 250 cc de capacidad, provisto de agitador y de refrigerador de reflujo, se introdujeron 150 cc de n-heptano, 7,5 g de  $MgCl_2$  anhidro (que previamente se había molido en las mismas condiciones que en el Ejemplo 15) y 0,770 g de  $TiCl_3$  de la forma delta (obtenido de  $TiCl_4$  por reducción con Al). A continuación se calentó esta mezcla hasta  $75^\circ\text{C}$  y se mantuvo esta temperatura por una hora, con agitación. Luego se filtró y el producto obtenido se
20. secó en vacío.

El análisis del producto desecado mostro:  $Ti^0$  (total) = 2,00% y  $Ti^{+++}$  = 1,75%.

0,2047 g de este producto desecado se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones que en los



373699

Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 380 g de un polímero que tenía una viscosidad intrínseca, en tetralina a 135°C, de 2,5 dl/g. El rendimiento de polímero fue de 95.000 g por g de  $Ti^0$ .

5. EJEMPLO 17

En un matraz de 250 cc de capacidad, provisto de agitador y embudo de goteo, se introdujeron 40 cc de n-heptano, 5,3 g de  $MgCl_2$  anhidro (previamente molido en las mismas condiciones que en el Ejemplo 15) y 0,120 g de  $TiCl_4$ . Luego se rebajó la temperatura hasta 0°C y se instilaron despacio en el matraz 0,0570 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  disueltos en 20 cc de n-heptano.

A continuación se subió la temperatura hasta 10°C, se filtró la mezcla, se la lavó con heptano y se la secó en vacío. El análisis del producto así obtenido dio:

$Ti^0$  (total) = 0,12%;  $Ti^{+++} < 0,05%$ ; Al = 0,1%.

0,3227 g del producto desecado se utilizaron luego para polimerizar etileno en las mismas condiciones que en los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 451 g de polímero con una viscosidad intrínseca ( $M$ ), en tetralina a 135°C, de 2,2 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 1.116.000 g por g de  $Ti^0$ .



373699

EJEMPLO 18

5. Siguiendo los mismos procedimientos y utilizando un matraz del mismo tipo que en el Ejemplo anterior, se hicieron reaccionar 0,310 g de  $TiCl_4$  con 1,17 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  en presencia de 4,65 g de  $MgCl_2$  del mismo tipo que se empleó en dicho Ejemplo.

10. Después de dejar que la temperatura subiera hasta  $10^{\circ}C$ , se calentó la mezcla en reflujo por una hora. A continuación se la enfrió, se la filtró y se la secó en vacío. El producto así obtenido dio en el análisis los resultados siguientes:  $Ti^0$  (total) = 2,1%;  $Ti^{+++}$  = 1,60%.

15. 0,3227 g de este producto se utilizaron en la polimerización de etileno en las mismas condiciones que en los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 423 g de polímero que tenía una viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), en tetralina a  $135^{\circ}C$ , de 2,1 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 423,000 g por g de  $Ti^0$ .

EJEMPLO 19

20. Con el mismo procedimiento del Ejemplo anterior se hicieron reaccionar 0,36 g de  $TiCl_4$  con 0,23 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  en presencia de 4 g de  $MgCl_2$ , obtenido por descomposición de una solución en éter de  $C_2H_5MgCl$  en la



= 23 =

373699

que se hizo burbujear ácido clorhídrico gaseoso hasta precipitación del cloruro de magnesio, que luego se filtró y se secó a 200°C y en vacío. El  $MgCl_2$  así obtenido tenía una extensión superficial de 142 m<sup>2</sup>/g. El espectro a los rayos X mostraba un marcado ensanchamiento de la línea de difracción de intensidad máxima, el cual aparece en  $d = 2,56 \text{ \AA}$  en el espectro de polvo del  $MgCl_2$  del tipo normal.

5. Luego se dejó subir la temperatura hasta 10°C, se filtró la mezcla, se la lavó en heptano y por último se la secó en vacío.

10. El producto así obtenido mostró en el análisis los resultados siguientes:  $Ti^0$  (total) = 0,36%;  $Ti^{+++}$  = 0,05%; Al = 0,26%.

15. 0,0816 g del producto desecado se utilizaron luego para polimerizar etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 253 g de un polímero con una viscosidad intrínseca (en tetralina a 135°C) que ascendía a 2,7 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 865,000 g por g de  $Ti^0$ .

20.

#### EJEMPLO 20

25. Siguiendo los mismos procedimientos que en los Ejemplos 1 a 8 se preparó un componente catalítico que contenía 2% de  $Ti$  (total) y se le utilizó en la polimerización



373699

de mezclas de etileno y propileno, efectuada en las condiciones siguientes:

5. En una autoclave de 1,8 litros se introdujeron 1000 cc de n-heptano que contenía en disolución 2 g de  $Al(iC_4H_9)_3$ . Luego se ajustó la temperatura a 75°C.

10. A continuación se alimentaron a la autoclave 80 cc de propileno líquido y etileno gaseoso, hasta alcanzar una presión total de 10 atmósferas. A continuación inmediata se introdujeron 50 cc de n-heptano que contenían en suspensión 0,1259 g del componente catalítico preparado tal como se ha descrito antes.

15. Con esto la temperatura subió a 85°C. Al cabo de una hora se descargó del reactor la mezcla reaccional y se recuperaron de ella 154 g de polímero. El rendimiento del catalizador fue de 58.000 g de copolímero por g de Ti.

#### EJEMPLO 21

20. Se utilizó en una prueba de polimerización de propileno un componente catalítico preparado según los procedimientos seguidos en los Ejemplos 1 a 8 y que contenía 2,7% de Ti (total).

Para ello se cargaron en una autoclave de 5 litros 1000 cc de n-heptano que contenían en disolución 5,4 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y se llevó esta solución hasta la temperatura de 75°C.



373699

- Luego se introdujeron en la autoclave 50 cc de n-heptano que contenian en suspensión 1,858 g del componente catalítico preparado tal como se ha descrito antes. A continuación inmediata se introdujo en la autoclave una mezcla gaseosa de propileno e hidrógeno (la cual contenia 6,5 litros normales de hidrógeno por kg de propileno), hasta alcanzar una presión total de 8 atmósferas. La temperatura subió asi hasta 85°C. Se mantuvo constante la presión por alimentación continua de propileno y, al cabo de 5 horas, se obtuvieron 220 g de polímero, con un rendimiento de 4400 g por g de Ti.
- 5.
- 10.

- En las mismas condiciones de polimerización que se han indicado antes, pero usando 1,5 g de  $TiCl_3$  de la forma delta, de composición  $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ , y 4,7 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , se efectuó una prueba comparativa. Esta prueba dio, al cabo de 5 horas, 1200 g de polímero, con un rendimiento de 2250 g por g de Ti.
- 20.

#### EJEMPLO 22

- Se molieron conjuntamente por 3 horas, en un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos 1 a 10, 7,1 g de  $MgBr_2$ , al principio en forma no activa, según este invento, y 0,5120 g de  $TiCl_3$  del tipo utilizado en el Ejemplo 11.
- 25.

= 26 =



373699

El contenido de Ti del producto molido fue de 1,6%. Su extensión superficial ascendió a 27 m<sup>2</sup>/g.

5. 0,051 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos 1 a 10.

Al cabo de 4 horas se obtuvieron 322 g de un polímero que tenía una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 400.000 g por g de Ti.

### EJEMPLO 23

10. Se molieron conjuntamente por una hora, en un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos 1 a 10, 10 g de MgCl<sub>2</sub>, que tenía una extensión superficial de 1 m<sup>2</sup>/g y 0,5 g de TiCl<sub>2</sub>.

15. El contenido de Ti del producto molido ascendió a 1,6%.

0,2204 g de este producto se utilizaron en la prueba de polimerización de etileno efectuada en las condiciones que se han expuesto en los Ejemplos 1 a 10.

20. Al cabo de 4 horas se obtuvieron 284 g de polietileno que tenía una viscosidad intrínseca, en tetralina a 135°C, del 1,2 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 79.000 g por g de Ti.

20-4-972

= 27 =

373699



EJEMPLO 24

Siguiendo el mismo procedimiento y utilizando un matraz del tipo que se ha descrito en el Ejemplo 17, se hicieron reaccionar 0,72 g de  $TiCl_4$  con 0,342 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  en presencia de 8 g de  $MgCl_2$ , obtenido por evaporación rápida de una solución, en 200 cc de  $CH_3OH$ , de 15 g de  $MgCl_2$  que tenía una extensión superficial de  $1 m^2/g$  y completando luego la eliminación del alcohol por calentamiento del  $MgCl_2$  a  $300^\circ C$  y en vacío.

10. El  $MgCl_2$  así obtenido presentó una extensión superficial de  $32 m^2/g$ . Su espectro a los rayos X manifestaba un marcado ensanchamiento de la línea de difracción que aparece en  $d = 2,56 \text{ \AA}$  del espectro del  $MgCl_2$  del tipo normal. Luego se dejó subir la temperatura hasta  $10^\circ C$ , se filtró la mezcla, se la lavó en heptano y por último se la secó en vacío. 0,1820 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las condiciones de los Ejemplos 1 a 10.

20. Al cabo de 4 horas, se obtuvieron 382 g de polímero que tenía una viscosidad intrínseca, en tetralina a  $135^\circ C$ , de 2,7 dl/g.



373699

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana, nº 24.008 A/68 del 21.11.68.

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:
  - a) el producto obtenido por puesta en contacto de un haluro de Ti o de V en el que el metal tiene valencia inferior a 4 y se utiliza en cantidades menores del 50% en peso respecto al haluro de Mg o de Zn, con un haluro anhidro de Mg o de Zn en forma activa, previamente preparado o bien obtenido durante la formación del catalizador,
  10. caracterizado en que en su espectro de polvo a los rayos X la línea de difracción de intensidad máxima que aparece en el espectro de polvo del haluro de Mg o de Zn del tipo normal se vuelve menos intensa, mientras en lugar de ella surge un halo más o menos ensanchado,
  15. y/o en que su extensión superficial es mayor de 3 m<sup>2</sup>/g;
  20. y
  - b) un hidruro o compuesto metalorgánico de los metales de los grupos I, II o III del Sistema Periódico.

373699



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro de Ti o de V y el haluro anhidro de Mg o de Zn se ponen en contacto por comolturación en condiciones tales que los haluros de Mg y de Zn se convierten a una forma activa como la indicada antes.
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la comolturación se efectúa en un molino de bolas y en ausencia de diluentes inertes.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por someterse a comolturación mezclas constituidas por  $MgCl_2$  o  $MgBr_2$ , anhidros, y un trihaluro de titanio.
15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por molerse mezclas constituidas por  $MgCl_2$  o  $MgBr_2$ , anhidros, y  $TiCl_3$  de la forma delta, obtenido de  $TiCl_4$  por reducción con Al y convertido consecutivamente a la forma delta por molturación .
20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro de Ti o de V se pone en contacto con un haluro anhidro de Mg o de Zn que previamente se ha activado por molturación en seco.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

373699



rizado en que el haluro de Ti o de V se pone en contacto con un haluro de Mg o de Zn obtenido de compuestos metaloorgánicos de la fórmula  $RMgX$  y  $RZnX$  (donde R es un radical hidrocarburo) según métodos conocidos o por reacción con,

5. substancias halogenadas, utilizadas en cantidad estequiométrica o superior a la estequiométrica.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro de Ti o de V se pone en contacto

10. con un haluro de Mg o de Zn obtenido de una solución del haluro de Mg o de Zn en un disolvente orgánico, por evaporación del disolvente y completando luego la eliminación de éste a temperaturas superiores a  $100^{\circ}C$  y bajo presión reducida.

15. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por ponerse en contacto suspensiones, en disolventes inertes, del haluro de Ti de V y del haluro de Mg o de Zn.

20. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por usarse un tricloruro de titanio formado in situ por reducción de  $TiCl_4$  con compuestos orgánicos de aluminio, en particular del tipo  $AlR_2Cl$  y  $AlRCl_2$  (donde R es un radical alquílico).

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10,

= 31 =

373699



caracterizado en que el haluro de Ti o de V se usa en cantidades comprendidas entre 1% y 10% en peso respecto a los haluros de Mg o de Zn.

12. Procedimiento, según la reivindicación 1,
5. de co(polimerización, caracterizado por efectuarse la (co)polimerización del etileno a temperaturas comprendidas entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $+200^{\circ}\text{C}$ , en presencia o no de un líquido inerte y en presencia de un regulador del peso molecular del polímero; y en que el polímero así obtenido no se somete a ningún
10. tratamiento de purificación para exonerarlo de los residuos del catalizador.

13. Procedimiento para la polimerización del etileno o de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas.

- Según se describe y reivindica en la presente
15. memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Noviembre de 1969

p.a.

JAINE ISERN

p. p.

firmado: JOSE RODRIGUEZ