

374898

P - 43.542

Brev-MDL/AD

Cas S.68/51



14 AGO

374898

Memoria descriptiva

SECCION	TECNICA
CLASIFICACION	C
CLASIFICACION	08
SUBCLASE	F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~nacionalidad~~ belga

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y LA COPOLIMERI-
ZACION DE OLEFINAS A BAJA PRESION"

(Clase Internacional 008f)



El presente invento concierne a catalizadores y a un procedimiento perfeccionado para la polimerización y copolimerización a baja presión de olefinas.

5 En las patentes belgas 650.679 del 17.7.1964 y 705.220 del 17.10.1967 a nombre de la firma solicitante, se describen diversos procedimientos de polimerización a baja presión de olefinas en presencia de catalizadores sólidos. Estos catalizadores son preparados haciendo reaccionar un compuesto sólido de un metal bivalente con un derivado líquido de un metal de transición. Son activados mediante un compuesto organometálico. Aplicados a la polimerización de etileno, presentan una actividad excepcionalmente elevada y permiten preparar polietilenos caracterizados por un grado elevado de linealidad y por índices de fusión regulables dentro de un margen muy amplio.

10 En el caso particular de ciertas utilizaciones, se requieren polietilenos caracterizados por índice de fusión poco elevado y una distribución amplia de los pesos moleculares. El ensanchamiento o ampliación de la distribución de los pesos moleculares se puede realizar por la adición al medio de polimerización de importantes cantidades de agentes de transferencia de cadena, entre los cuales el hidrógeno es el más utilizado. No obstante, estos agentes de transferencia de cadena tienen como efecto aumentar en un grado importante el índice de fusión del polímero. Es posible compensar este efecto por una disminución de la temperatura de polimerización, pero entonces se reduce fuertemente la productividad de las instalaciones.

25 Se ha encontrado ahora que, utilizando los nuevos catalizadores que constituyen el objeto del presente

19-12-69

374898



invento, se pueden preparar poliolefinas con distribución amplia de los pesos moleculares sin que sea necesario emplear concentraciones importantes de agentes de transferencia de cadena ni, por consiguiente, trabajar a temperaturas de polimerización poco elevadas. Estos catalizadores permiten por lo tanto una productividad elevada de las instalaciones de polimerización.

El presente invento concierne a catalizadores perfeccionados para la polimerización y la copolimerización a baja presión de olefinas, caracterizados por que los catalizadores utilizados están constituidos: a) por un compuesto organometálico y b) por un sólido obtenido por reacción de un compuesto sólido de un metal bivalente con un agente de impregnación constituido por un compuesto organometálico, por separación del producto sólido de la reacción, por reacción de este producto con un derivado halogenado de un metal de transición en ausencia de diluyente líquido, y por separación del producto sólido de la reacción.

Los catalizadores del invento se utilizan para la polimerización y la copolimerización de olefinas y especialmente para la preparación de polietileno, de polipropileno y de copolímeros de etileno-propileno.

La polimerización y la copolimerización se pueden ejecutar según las técnicas conocidas: en fase gaseosa, es decir en ausencia de cualquier medio líquido, o también en presencia de un dispersante en el cual es soluble el monómero. Como dispersante, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de la polimerización, o también los monómeros propiamente dichos mantenidos al estado líquido bajo su presión de saturación.



Según la temperatura a la cual se realice la polimerización y según la naturaleza del medio de polimerización, el polímero está disuelto en el medio de polimerización o bien se encuentra dispersando allí bajo forma de partículas sólidas. El procedimiento en dispersión es especialmente económico dado que permite trabajar a temperatura más baja y recuperar partículas de polímero bien configuradas.

Los catalizadores conformes al procedimiento del invento comprenden dos constituyentes. El primero de estos constituyentes es un compuesto organometálico escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica. Se pueden utilizar especialmente los halogenuros y los hidruros organometálicos igual que los derivados completamente alcoholados de estos metales. A título de ejemplos, se pueden citar los halogenuros de dialcoholaluminio, los halogenuros de alcoholmagnésico, los hidruros de alcoholaluminio, los hidruros de alcoholestaño y los compuestos orgánicos de silicio que presentan al menos un enlace Si-H. No obstante, se prefiere utilizar trialcoholaluminios.

El segundo constituyente de los catalizadores conformes al invento se obtiene por tratamiento de un soporte sólido, y a su vez es sólido. El soporte sólido es un compuesto de un metal bivalente. Se escoge preferentemente entre los compuestos de calcio, zinc, manganeso, cobalto o níquel, y sobre todo de magnesio. Se pueden utilizar igualmente compuestos mixtos de dos o de varios metales bivalentes. Entre los compuestos convenientes para servir como soporte sólido se pueden citar los hidroxiclорuros, los halo-



genuros parcialmente hidroxilados, los óxidos simples o complejos, los hidróxidos complejos, los alcoholatos y las sales de oxácidos inorgánicos (sulfatos, nitratos, fosfatos o silicatos, por ejemplo). Son igualmente convenientes las sales de ácidos orgánicos monocarboxílicos o policarboxílicos.

La naturaleza del soporte sólido ejerce una notable influencia sobre la productividad del catalizador y sobre las características del polímero. Así, en la polimerización de etileno, el hidroxiclорuro de magnesio muestra una actividad muy elevada. Por el contrario, el óxido de magnesio es menos activo pero conduce a la formación de polímeros que presentan, para una distribución de amplitud media, ciertas de las propiedades ventajosas de los productos con distribución mucho más amplia de los pesos moleculares, especialmente en lo que concierne al fenómeno de rotura de circulación o de fluidez. El alcoholato de magnesio conduce, con actividades extremadamente elevadas, a polímeros que presentan una estrecha distribución de los pesos moleculares.

Los soportes son sometidos, antes de cualquier impregnación, a un tratamiento por calentamiento prolongado a temperatura elevada para secarlos perfectamente y eventualmente para activarlos. En efecto, es esencial que los soportes sólidos estén bien secos antes de ser impregnados, dado que el agente de impregnación reacciona en general con agua.

La granulometría del soporte sólido no es crítica. No obstante, se escoge relativamente gruesa de modo que se evitan las obstrucciones que podían producir las partículas



de soporte demasiado finas.

5 Para su primera impregnación, el soporte sólido puede ser puesto en suspensión en un diluyente inerte con relación a los compuestos organometálicos. Como diluyente se escoge generalmente un alcano o un cicloalcano (hexano o ciclohexano por ejemplo). Se trabaja preferentemente en un recipiente cerrado bajo barrido con un gas inerte tal como nitrógeno y agitado durante toda la duración de la impregnación.

10 A la suspensión del soporte sólido en el diluyente se añade el agente de impregnación, tal como está o disuelto en un disolvente. Este disolvente puede ser escogido idéntico al diluyente que sirve para poner en suspensión al soporte.

15 El agente de impregnación es un compuesto organometálico de la misma naturaleza que los que se utilizan como primer constituyente del catalizador. Por lo tanto, se escogen igualmente entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III ó IV de la Tabla Periódica y especialmente entre los halogenuros y los hidruros organometálicos así como los derivados completamente alcoholados de estos metales. Se prefiere igualmente utilizar trialcoholaluminios, pero se pueden emplear también halogenuros de dialcoholaluminio, halogenuros de alcoholmagnesio, 20 hidruros de alcoholaluminio, hidruros de alcoholestaño y compuestos organometálicos de silicio que presentan al menos un enlace Si-H. El agente de impregnación puede ser escogido idéntico al primer constituyente del catalizador.

25 La productividad del catalizador y las propiedades físicas del polímero son afectadas por la naturaleza del



agente de impregnación, Así es como, en la polimerización de etileno, los trialcoholaluminios cuyos radicales alcohol no comprenden más que uno o dos átomos de carbono conducen generalmente a polímeros con índice de fusión más elevado que aquellos cuyos radicales alcohol comprenden cuatro átomos de carbono y más.

5

La duración de la impregnación puede tener igualmente una cierta influencia sobre los rendimientos del catalizador. Parece que en la mayor parte de los casos es suficiente una impregnación de 30 minutos. Durante toda la duración de la impregnación, la suspensión de soporte sólido es mantenida a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la de ebullición del diluyente a presión normal. Preferentemente, la temperatura es mantenida entre 25 y 60°C.

10

15

La concentración de agente organometálico de impregnación de la suspensión no es crítica desde el momento en que se deposita un valor límite inferior correspondiente a la cantidad total de agente de impregnación que se puede fijar sobre el soporte. Por otra parte, no es indispensable poner en suspensión al soporte sólido en un diluyente inerte tal como se ha explicado precedentemente. Se puede hacer uso del agente de impregnación, cuando es líquido, para poner en suspensión al soporte sólido.

20

25

Al final del tiempo de impregnación, se hace cesar la agitación y se separa el soporte sólido impregnado por ejemplo por filtración. El soporte impregnado es lavado a continuación por medio de un disolvente inerte de modo que se elimina el agente de impregnación en exceso.

30

En la etapa siguiente de la elaboración del segun



do constituyente del catalizador, el soporte sólido im-
pregnado es tratado por medio de un derivado halogenado de
un metal de transición. Este tratamiento debe llevarse a
cabo en ausencia de cualquier diluyente, en suspensión en
5 el derivado halogenado de un metal de transición mantenido
al estado líquido a la temperatura a la que se trabaja. Es
ta temperatura está comprendida habitualmente entre 40 y
180°C. El tratamiento debe efectuarse al abrigo de la hume-
dad. Este se prosigue en general durante una hora aproxi-
10 madamente, después de lo cual el soporte tratado es lavado
por medio de un diluyente inerte de modo que se elimina el
exceso de derivado halogenado de metal de transición no fi-
jado sobre el soporte. Puede ser secado a continuación, por
ejemplo en una corriente de gas inerte. Se obtiene así el
15 segundo constituyente del catalizador de polimerización.

Los derivados halogenados de metales de transi-
ción utilizables para el tratamiento de los soportes sólidos
impregnados son escogidos entre los cloruros, bromuros,
y oxihalogenuros de los metales de los grupos IVa, Va y VIa
20 de la Tabla Periódica y más particularmente entre los de-
rivados clorados de titanio y vanadio ($TiCl_4$, VCl_4 y $VOCl_3$,
por ejemplo).

Después de su impregnación con un compuesto orga-
nometálico y después de su tratamiento con un derivado ha-
25 logenado de un metal de transición, el soporte sólido, el
compuesto organometálico y el derivado halogenado son uni-
dos químicamente. Ninguno de estos componentes del comple-
jo activado puede ser separado por medios físicos, tales
como lavados por medio de disolventes.

30 El contenido en componentes activos del complejo



activado tiene una influencia sobre las propiedades del polímero formado; en general, se comprueba que cuanto más elevado es el contenido en derivado de un metal de transición del complejo, más elevada es la tensión de cizallamiento crítica y más pequeño es el número de ramificaciones de cadena larga.

5

La cantidad de compuesto organometálico, primer constituyente de catalizador, a emplear en el curso de la polimerización, no es crítica. No obstante, debe haber en el medio de polimerización un exceso molar de este primer constituyente con relación a la cantidad de metal de transición unida químicamente al soporte sólido. La proporción molar entre los dos está comprendida preferentemente entre 10 y 200.

10

El complejo activado, segundo constituyente del catalizador, puede ser puesto en contacto con el compuesto organometálico, en el recinto de polimerización o previamente a su introducción en este recinto. Puede ser sometido entonces a un tratamiento de maduración en contacto con el compuesto organometálico a la temperatura ambiente o a una temperatura superior.

15

20

La polimerización y la copolimerización de olefinas pueden realizarse según cualesquiera de las técnicas conocidas: de modo continuo o discontinuo, en fase gaseosa, es decir en ausencia de cualquier medio líquido, o en presencia de un medio de dispersión en el cual es soluble el monómero. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de polimerización, o los monómeros propiamente dichos, mantenidos al estado líquido bajo su presión de saturación.

25

30



El procedimiento que constituye el objeto del invento se aplica particularmente bien a la homopolimerización de etileno y para su copolimerización con otras alfa-olefinas tales como propileno, buteno-1, etc.

5 Los catalizadores conformes al invento presentan una actividad muy elevada. Por esta razón, los residuos catalíticos se encuentran en concentración tan pequeña con relación al polímero que su presencia no es molesta de ningún modo para ninguna aplicación. Por consiguiente, es superfluo depurar los polímeros preparados según el procedimiento del invento.

10 Gracias a los catalizadores del invento, se puede preparar polietileno con bajo índice de fusión y amplia distribución de los pesos moleculares, sin que sea necesario realizar la polimerización a temperaturas más bajas que las utilizadas para la fabricación de poliolefinas con índice de fusión elevado y con estrecha distribución de los pesos moleculares. La utilización de estos catalizadores permite por lo tanto mantener casi constante la producción de las instalaciones de polimerización, cualquiera que sea el tipo de polímero que se prepare.

15 El invento es ilustrado por los ejemplos que siguen:

25 Ejemplo 1. Este ejemplo está dado a título de referencia, no habiendo sido sometido el constituyente sólido del catalizador a la impregnación por medio de un compuesto organometálico.

30 Se somete hidromagnesita, de fórmula $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a un calentamiento a 500°C durante 16 horas bajo una corriente de nitrógeno seco. Se retiran 20 g de

26 JUN 1969



5 óxido de magnesio así formado y activado, y se trata directamente por medio de $TiCl_4$ puro calentado a reflujo a $130^{\circ}C$ durante 1 hora. Se lava el producto sólido con hexano y se seca bajo una corriente de nitrógeno seco. La cantidad de Ti fijada sobre el soporte es de 20 mg/g de soporte.

10 Se introducen 55 mg del producto sólido preparado tal como se describe anteriormente y 100 mg de triisobutilaluminio en un autoclave de 1,5 litros que contienen 0,5 litros de hexano. El autoclave es de acero inoxidable y está provisto de un agitador de paletas. Se lleva su temperatura a $85^{\circ}C$ y se introduce etileno e hidrógeno. Las presiones parciales de estos dos gases son respectivamente de 10 y de 4 kg/cm^2 .

15 Se mantiene la temperatura constante durante 1 hora, igual que la presión, por adición de etileno. Después de evacuación por desgasificación del autoclave, se obtienen 132 g de polietileno de densidad 0,958 y de índice de fusión 0,20 (normas ASTM D 1505-57 T e ISO/R 292-1963). Esto corresponde a una actividad horaria de 240 g de polímero/atm. C_2H_4 y gramo de soporte o de 12.000 g de polímetro/h.atm. C_2H_4 y g de Ti. Se determina por cromatografía de permeación de gel la distribución de los pesos moleculares de este polietileno, sobre una solución de 1 g/kg en 1,2,4-
20 triclorobenceno. La relación entre los pesos moleculares medios en peso y en número es igual a 8. Por medio de un aparato de medición de índice de fusión, provisto de una hilera especialmente adaptada (2 mm de longitud en lugar de 8), se mide igualmente la tensión de cizallamiento crítica a partir de la cual el cordón extruído se hace rugoso
25 (fenómeno de rotura de circulación). Esta tensión es de
30

374898



$7,7 \times 10^6$ dinas/cm².

Ejemplo 2. Se somete hidromagnesita, de fórmula
 $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a un calentamiento a 500°C durante
16 horas bajo una corriente de nitrógeno húmedo. Se retiran
5 20 g de óxido de magnesio así formado y activado, que se po-
nen en suspensión en 100 cm³ de hexano bajo una atmósfera
de nitrógeno. Se lleva la suspensión a 25°C y se añaden go-
ta a gota 4,2 g de trietilaluminio bajo forma de una solu-
ción con 500 g/l en hexano. Se agita el conjunto y se man-
10 tiene la temperatura constante durante 30 minutos.

Después de filtrar con succión y de lavar con he-
xano, el producto sólido de la impregnación es sometido a
un tratamiento por medio de TiCl_4 calentado a reflujo a
130°C durante 1 hora. El producto sólido de este tratamien-
15 to es lavado a continuación con hexano y es secado bajo co-
rriente de nitrógeno seco. Contiene 37 mg de Ti y 14 mg de
Al por g de soporte.

Se retiran 65 mg del compuesto sólido así forma-
do y se introducen, igual que 100 mg de triisobutilaluminio,
20 en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de he-
xano. El autoclave, de acero inoxidable, está provisto de
un agitador de paletas. Se lleva su temperatura a 85°C y se
introducen etileno e hidrógeno bajo presiones parciales res-
pectivamente de 10 y 4 kg/cm².

25 Se mantiene la temperatura constante durante 1
hora, igual que la presión, por adición de etileno. Después
de evacuación por desgasificación del autoclave, se recogen
65 g de un polietileno cuya densidad y cuyo índice de fu-
sión, medidos como en el ejemplo 1, son respectivamente de
30 0,959 y 0,25. Esto corresponde a una actividad horaria de
100 g de polímero/atm. C_2H_4 y g. de Ti. medidos en las mis-



5 mas condiciones que en el Ej. 1, la relación entre los pesos moleculares medios en peso y en número es igual a 16 y el fenómeno de rotura de circulación no se manifiesta incluso si se lleva la tensión de cizallamiento hasta $11,5 \times 10^6$ dinas/cm², límite de las posibilidades del aparato.

10 Si se compara el polietileno obtenido con el preparado en el Ejemplo 1, se vé que la densidad y el índice de fusión son sensiblemente equivalentes, pero que la distribución de los pesos moleculares es mucho más amplia. Los catalizadores impregnados según el procedimiento del invento proporcionan, por lo tanto, en condiciones de polimerización rigurosamente idénticas, polímeros con distribución mucho más amplia de los pesos moleculares. A consecuencia de este ensanchamiento es que es posible aumentar la velocidad de extrusión del polímero en el curso del empleo y por el hecho mismo de mejorar en un grado importante la productividad de las instalaciones de transformación.

15 Esto está ilustrado por el aumento importante del grado de cizallamiento que es posible lograr en el curso de la extrusión sin que aparezca rotura de circulación.

20 Ejemplo 3. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el Ejemplo 2, salvo que la impregnación del óxido de magnesio en suspensión en hexano se realiza en presencia de 2,7 g de trimetilaluminio. El producto sólido del tratamiento contiene 37 mg de Ti/g de soporte y 19 mg de Al/g de soporte.

25 Se recogen 53 g de polietileno cuyas propiedades físicas son evaluadas como en el Ej. 1. La densidad es de 0,959, el índice de fusión es de 0,20, la relación de los pesos moleculares 17,3 y el fenómeno de rotura de circulación no se manifiesta



ta mas que cuando se aumenta la tensión de cizallamiento hasta $11,5 \times 10^6$ dinas/cm². La actividad horaria del catalizador es de 81 g de polímero/atm. C₂H₄ y g de soporte o también de 2.200 g de polímero/h.g. de Ti. atm. de C₂H₄.

5 Se vé que haciendo variar la naturaleza del compuesto órganometálico utilizado para la impregnación del soporte, es posible modificar las propiedades del polímero y en particular la distribución de los pesos moleculares.

10 Ejemplo 4. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el Ejemplo 2 salvo que la impregnación del óxido de magnesio en suspensión en hexano se lleva a cabo en presencia de 3,5 g de un compuesto denominado isoprenilaluminio, y obtenido por la reacción de isopreno con triisobutilaluminio. Este producto está caracterizado por una proporción de hidrocarburos C₅/hidrocarburos C₄ en los gases de hidrólisis, de 2,6. El producto sólido del tratamiento contiene 37 mg de Ti/g de soporte y 11 mg de Al/g de soporte.

20 Se recogen 51 g de un polietileno cuyas propiedades físicas son medidas como en el Ejemplo 1. La densidad es de 0,959, el índice de fusión es de 0,11, el factor Cd es de 7 y el fenómeno de rotura de circulación no se manifiesta incluso cuando la tensión de cizallamiento llega a $11,5 \times 10^6$ dinas/cm². La actividad horaria del catalizador es de 79 g de polímero/atm. de C₂H₄ y g de soporte o también de 2140 g de polímero/atm. de C₂H₄ y g de Ti.

25 Se vé que la utilización como agente de impregnación de derivados alcoholados del aluminio de cadena relativamente larga conduce a la formación de polímeros con índices de fusión más bajos que la utilización de derivados

30 19-12-69

- 14 -

374898

2401



alcóhilados de aluminio con cadena relativamente corta.

5 Ejemplo 5. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el Ejemplo 2, salvo que la duración de la impregnación del óxido de magnesio es llevada a 5 minutos en lugar de a 30. El producto sólido del tratamiento contiene 46 mg de Ti/g de soporte y 15 mg de Al/g de soporte.

10 Se recogen 58 g de un polietileno cuyas propiedades son medidas como en el Ejemplo 1. La densidad es de 0,960, el índice de fusión es de 0,20, el factor Cd es de 7,5 y el fenómeno de rotura de circulación no se manifiesta, incluso cuando la tensión de cizallamiento llega a $11,5 \times 10^6$ dinas/cm². La actividad horaria del catalizador es de 78 g de polímero/atm. de C₂H₄ y g de soporte o también de 1700 g de polímero/atm. de C₂H₄ y g de Ti.

15 Se ve que la duración de la impregnación no influye prácticamente sobre las propiedades del polímero. Se observa, no obstante, una ligera disminución de la actividad del catalizador así como una reducción del índice de fusión.

20 Ejemplo 6. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el Ejemplo 2, salvo que la impregnación del óxido de magnesio en suspensión en hexano se lleva a cabo a 60°C en lugar de a 25°C. El producto sólido del tratamiento contiene 45mg de Ti/g de soporte y 15 mg de Al/g de soporte.

25 Se recogen 66 g de un polietileno cuyas propiedades físicas son medidas como en el Ejemplo 1. El índice de fusión es de 0,22 y el fenómeno de rotura de circulación no se manifiesta cuando la tensión de cizallamiento aumen-



ta hasta $11,5 \text{ dinas/cm}^2$. La actividad horaria del catalizador es de 101 g de polímero/atm de C_2H_4 y g de soporte o también de 2080 g de polímero/atm de C_2H_4 y g de Ti.

5 Se vé que una modificación de la temperatura de impregnación del soporte sólido no influye más que débilmente sobre las características del polímero.

Ejemplo 7. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el Ejemplo 2, salvo que la hidromagnesita es calentada durante 16 horas bajo
10 una corriente de nitrógeno seco a 560°C en lugar de a 500°C . El producto sólido del tratamiento contiene 34 mg de Ti/g de soporte y 9 mg de Al/g de soporte.

Se recogen 73 g de un polietileno cuyas propiedades físicas son medidas como en el Ejemplo 1. El índice de
15 fusión es de 0,20, el factor Cd es de 6 y el fenómeno de rotura de circulación se produce cuando la tensión de cizallamiento alcanza el valor de $10,5 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$. La actividad horaria del catalizador es de 98 g de polímero/atm. de C_2H_4 y g de soporte, o también de 2880 g de polímero/atm
20 de C_2H_4 y g de Ti.

Se ve que la temperatura de activación del soporte sólido influye sobre la distribución de los pesos moleculares. En el caso particular del óxido de magnesio, cuanto
25 más elevada es esta temperatura, más estrecha es la distribución.

Ejemplo 8. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el Ejemplo 2, salvo que se utiliza hidroxiclорuro de magnesio secado en estufa como soporte sólido, y que se introducen 150 mg de compuesto sólido en el reactor de polimerización. Este compuesto
30

374898



sólido contiene 4 mg de Ti/g de soporte y 1,1 mg de Al/g de soporte.

5 Se recogen 160 g de un polietileno cuyas propiedades físicas son medidas como en el Ejemplo 1. El índice de fusión es de 0,69, el factor Cd es de 8, y el fenómeno de rotura de circulación se produce cuando la tensión de cizallamiento llega a $7,3 \times 10^6$ dinas/cm². La actividad horaria del catalizador es de 107 g de polímero/atm de C₂H₄ y de soporte o también de 27.600 g de polímero/atm de C₂H₄ y g de Ti.

10 Se ve que la naturaleza del soporte sólido ejerce una marcada influencia sobre las propiedades físicas del polímero. En este caso el hidroxiclорuro de magnesio conduce a polietilenos con índice de fusión más elevado y con distribución más estrecha de los pesos moleculares que el óxido de magnesio.

15 Ejemplo 9. Se procede a la preparación del catalizador y a la polimerización como en el ejemplo 2, salvo que se alimenta el reactor por medio de 110 mg de aluminio-trietilo en lugar de 100 mg de aluminio-triisobutilo. El producto sólido del tratamiento contiene 6 mg de Ti/g de soporte y 7 mg de Al/g de soporte.

20 Se recogen 59 g de un polietileno cuyas propiedades físicas son medidas como en el Ejemplo 1. La densidad es de 0,962, el índice de fusión es de 0,87 y el fenómeno de rotura de circulación aparece cuando la tensión de cizallamiento llega a $7,7 \times 10^6$ dinas/cm². La actividad horaria del catalizador es de 14 g de polímero/atm de C₂H₄ y g de soporte, o también de 2200 g de polímero/atm de C₂H₄ y g de Ti.

30 374808

y g de Ti.

24 DIC



5 Se ve que la naturaleza del primer constituyente del catalizador ejerce una influencia sobre las propiedades del polímero. Comparado con el aluminio-triisobutilo, el aluminio-trietilo conduce a polímeros con índice de fusión más elevado y con distribución más apretada de los pesos moleculares.

16 Ejemplo 10. Se introducen 11 g de etilato de magnesio en una solución que contiene 10 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$ en 7,3 g de hexano.

Se lleva la suspensión a ebullición durante 30 minutos, y después se filtra. El producto sólido separado es lavado con hexano y secado con barrido con nitrógeno a 60°C durante una hora.

15 El etilato de magnesio así impregnado con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$ es tratado por medio de TiCl_4 calentado a reflujo durante 1 hora. Después de un lavado con hexano hasta eliminación de todo vestigio de cloruro, el producto sólido es secado bajo corriente de nitrógeno seco.

20 El producto sólido obtenido contiene 230 g de Mg, 1 g de Al, 3,7 g de F, 28 g de Ti y 727 g de Cl por kg. La proporción atómica Al/Ti es de 0,05.

25 10 mg del producto sólido son introducidos en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano y 200 mg de $\text{Al}(\text{iso.C}_4\text{H}_9)_3$. La proporción del activador al titanio fijado, que se expresa por la proporción atómica Al/Ti, es igual a 182. La polimerización tiene lugar según las condiciones descritas en el Ejemplo 1.

30 Se obtienen 149 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad específica de 53500 g de polietileno/

19-12-69

- 18 -

374898



h.g.Ti.kg/cm² de etileno.

El polietileno obtenido está caracterizado por un índice de fusión de 0,43 g/10 minutos, un factor Cd de 6, una tensión de cizallamiento crítica de 6 a 7 x 10⁶ dinas/cm².

5

El etilato de magnesio impregnado con fluoruro de dietil-aluminio da lugar a un catalizador extremadamente activo que produce polímeros con índice de fusión relativamente elevado que mantienen una distribución muy apretada de los pesos moleculares pero cuya tensión de cizallamiento crítica es más pequeña que la de los polietilenos preparados precedentemente.

10

Ejemplo 11. Se introducen 10 g de etilato de magnesio en un volumen de solución que contiene 11 g de Al(C₂H₅)₂Cl y 7,3 g de hexano y se procede tal como se describe en el Ejemplo 10.

15

El producto sólido obtenido contiene 191 g de Mg, 6,6 g de Al, 56 g de Ti y 659 g de Cl por kg. La proporción atómica Al/ti es de 0,21.

20

Se introducen 8 mg de este producto en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano y 200 mg de Al(iso.C₄H₉)₃. La proporción atómica Al/Ti, es de 114. La polimerización se realiza en las condiciones del Ejemplo 1.

25

Se obtienen 133 g de polietileno lo cual corresponde a una actividad específica de 29700 g de polietileno/h.g. de Ti.kg/cm² de etileno.

El polietileno obtenido posee un índice de fusión de 1,55 g/10 minutos.

30

La naturaleza del compuesto organometálico utilizado en la primera impregnación del alcoholato de magnesio



ejerce una influencia sobre las propiedades del polímero.

Así, el cloruro de dietilaluminio conduce a polímeros con índice de fusión más elevado que el fluoruro de dietilaluminio.

5 Ejemplo 12. 11 mg del producto obtenido en el Ejemplo 11 son introducidos en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano y 190 mg de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. La proporción del activador al titanio fijado, expresada por la proporción atómica Al/Ti, es de 122. La polimerización
10 tiene lugar en las condiciones del Ejemplo 1.

Se producen 58 g de polietileno que posee un índice de fusión bajo fuerte carga (HLMI) de 2,7 g/10 minutos.

La actividad específica correspondiente es de 9420 g de polietileno/h. g de Ti/kg/cm² de etileno.

15 Se ve que la utilización de cloruro de dietilaluminio como activador conduce a la formación de polímeros de peso molecular más elevado que la utilización de aluminio-triisobutilo.

20 La actividad del catalizador a base de etilato de magnesio es todavía muy aceptable.

25 Ejemplo 13. Se somete hidromagnesita ligera, de fórmula $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a un calentamiento a 450°C durante 16 horas bajo una corriente de nitrógeno húmedo. Se retiran 5 g del óxido de magnesio así formado y activado, que se ponen en suspensión bajo una atmósfera de nitrógeno en 82,5 ml de hexano que contienen 80 g/litro de aluminio-triisobutilo. La superficie específica según BET de este óxido de magnesio es de 213 m²/g.

30 Se agita el conjunto y se mantiene la temperatura constante durante 30 minutos. El producto sólido, filtrado

240



con succión y lavado con hexano, contiene 499 mg de Mg y 37 mg de Al por g de soporte y su superficie específica según BET es de $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 El producto sólido de la impregnación es sometido a un tratamiento por medio de TiCl_4 calentado a reflujo a 136°C durante 1 hora. El producto sólido de este tratamiento es lavado a continuación con hexano y es secado bajo corriente de nitrógeno anhidro. Contiene 341 mg de Mg, 22 mg de Al, 42 mg de Ti y 336 mg de Cl y posee una superficie
10 específica según BET de $113 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se retiran 23 mg del compuesto sólido así formado, que se introducen con 200 mg de aluminio-triisobutilo y 1,4 g de buteno-1, en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. El autoclave de acero inoxidable está provisto de un agitador de paletas. Se lleva su temperatura a 60°C y se introducen etileno e hidrógeno bajo presiones parciales de 10 y $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$.
15

Se mantiene la temperatura constante, igual que la presión, por adición de etileno. El ensayo dura 1 hora.

20 Después de evacuación por desgasificación del autoclave, se recogen 52 g de un copolímero cuya densidad y cuyo índice de fusión son respectivamente de 0,952 y 0,1.

La actividad correspondiente es de 226 g de copolímero/h. g de soporte. kg/cm^2 de etileno o de 5400 de copolímero/h. g de Ti. kg/cm^2 de etileno.
25

Ejemplo 14. 8 g de óxido de magnesio del Ejemplo 13 son puestos en suspensión en 95 ml de una solución con 50 g/ml de cloruro de etilmagnesio en éter. Se mantiene la suspensión a la temperatura ambiente durante 30 minutos.

30 Después de filtrar y de lavar con éter, el producto sólido

240



de la impregnación, que contiene 492 g de Mg y 81 g de Cl por kg de soporte, es sometido a un tratamiento por medio de $TiCl_4$ puro como en el Ejemplo 10.

5 El producto sólido de este tratamiento contiene 284 g de Mg, 107 g de Ti y 383 g de Cl por kg de soporte impregnado.

La copolimerización se realiza en las condiciones del Ejemplo 13.

10 Se recogen 24 g de copolímero que tiene una densidad de 0,950 y un índice de fusión de 0,08, lo cual corresponde a una actividad de 56 g de polímero/h.g de soporte. kg/cm^2 de etileno o 525 g de copolímero/h.g. de Ti kg/cm^2 de etileno.

15 Ejemplo 15. Se procede a la preparación del soporte impregnado como en el Ejemplo 14.

20 Se retiran 45 mg del soporte impregnado que se introducen, con 200 mg de aluminio triisobutilo y 1,4 g de buteno-1, en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. El autoclave de acero inoxidable está provisto de un agitador de paletas. Se polimeriza tal como se indica en el Ejemplo 1.

25 Se recogen 50 g de un copolímero que tiene una densidad de 0,956 y un índice de fusión de 0,49. La actividad correspondiente es de 111 g de copolímero/h.g de soporte. kg/cm^2 de etileno ó 1000 g de copolímero/h.g de Ti. kg/cm^2 de etileno.

30 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 24 de Enero de 1.969, bajo el Nº 6901486, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

19-12-69

- 374898

REIVINDICACIONES



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

5

1.-Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de olefinas a baja presión, caracterizados por el hecho de que se emplean catalizadores constituidos a) por un compuesto organometálico; y b) por un sólido obtenido haciendo reaccionar un soporte constituido por un compuesto sólido de un metal bivalente con un compuesto organometálico idéntico o diferente del precedente, separando el producto sólido de la reacción, haciendo reaccionar este producto con un derivado halogenado de un metal de transición en ausencia de diluyente líquido, y separando el producto sólido de la reacción.

10

15

2.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizados por que el primer constituyente está escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica.

20

3.- Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizados porque el primer constituyente está escogido entre los derivados alcoholados de aluminio.

25

4.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto sólido de un metal bivalente está escogido entre los hidroxicloruros, los halogenuros hidroxilados, los óxidos, los hidróxidos, los alcoholatos y las sales de oxácidos inorgánicos de calcio,

374898

14 AGO



zinc y magnesio.

5 5.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizados por que el compuesto organometálico que se hace reaccionar con el soporte está escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica.

10 6.- Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizados por que el compuesto organometálico está escogido entre los derivados alcoholados de aluminio y los halogenuros de alcoholmagnesio.

15 7.- Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizados por que el derivado halogenado de un metal de transición está escogido entre los cloruros, bromuros y oxihalogenuros de los metales de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica.

8.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de olefinas a baja presión.

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

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

14 AGO. 1971

Madrid,

P. A.

Alberio de Cizola
Por Poderes

374898