



377807

Case S.1052

ACIC
C 08
F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS", 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 olefinas y a un método para su preparación. Más particularmente, este invento se refiere al uso de los nuevos catalizadores en la polimerización del etileno y de sus mezclas con olefinas y/o con diolefinas.

La (co)polimerización del etileno se ha realizado hasta ahora con diversos tipos de catalizadores: uno de los más conocidos de estos catalizadores consiste en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio o de vanadio y un derivado metaloorgánico de los materiales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico.

377807



Este invento se refiere a catalizadores para la polimerización de las olefinas que despliegan actividad catalítica considerablemente más alta que los catalizadores conocidos de la práctica anterior y que por lo tanto permiten lograr un aumento excepcional de la cantidad de polímero producido respecto al catalizador utilizado.

5.

En una solicitud anterior de patente de esta peticionaria se ha descrito catalizadores de la polimerización para las olefinas que están dotados de actividad catalítica muy alta y que constan del producto de la reacción entre un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico y el producto obtenido poniendo en contacto un trihaluro de titanio o de vanadio con un soporte constituido por haluro anhidro de Mg o Zn, en condiciones en las que se produce una activación del haluro anhidro o bien usando el propio haluro en forma preactivada.

10.

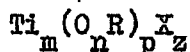
15.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener catalizadores dotados de actividad comparable, y en algunos casos incluso superior, a la de los catalizadores descritos en la solicitud de patente citada antes de esta peticionaria, si se parte de compuestos de Ti oxigenados, e incluso compuestos poliméricos, en los que uno o más átomos de Ti están unidos por átomos de oxígeno a radicales orgánicos.

20.

25.

Los compuestos tienen la fórmula general siguiente:



donde R es cualquier radical orgánico unido a oxígeno por un átomo de carbono, como por ejemplo: radicales n-alquíli-

377807



cos, radicales isoalquílicos o los grupos $C_6H_5^-$, $C_6H_5-CH_2^-$, C_6H_{11} , $C_5H_4N-CH_2-CH_2^-$, $CH_3-CO-CH=C-CH_3$, $C_6H_5-CO-CH=C$, $-C_6H_5$, CH_3-CO- , $C_6H_5CO^-$, $CH_3-O-CH_2-CH_2^-$, $C_6H_4(OCH_3)^-$, $C_6H_{11}-N(CH_3)-CH_2^-$; X es un halógeno; m, n y p son números enteros mayores de 0; z es un número entero que puede ser 0 o mayor de 0; y $\frac{n+z}{m}$ es la valencia del Ti. Compuestos típicos son:

5. $Ti(O-IC_3H_7)Cl_3$, $Ti_2(O_2C_6H_4)Cl_6$; $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$; $Ti(OC_2H_5)_3Cl$; $Ti(O-IC_3H_7)_4$; $Ti(OC_6H_5)Cl_3$; $Ti(O-C_6H_{11})_2Cl_2$;

10. $Ti(O-CH_2-C_6H_5)_3$, $Ti(O-CH_2-CH_2-C_5H_4N)_4$; $Ti_2Cl_3(OC_3H_7)_3$; $Ti(O-C(CH_3)=CH-CO-CH_3)Cl_3$; $Ti(CH_3COO)Cl_3$, $Ti(C_6H_5COO)Cl_3$; $Ti(O-CH_2-CH_2-OCH_3)Br_2$; $Ti(O-C_6H_4OCH_3)_3I$; $Ti(OC_6H_4Cl)Cl_3$.

Los catalizadores de este invento consisten pues en el producto obtenido haciendo reaccionar un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico con el producto obtenido poniendo en contacto un compuesto de Ti del tipo indicado antes con un soporte constituido por un haluro anhidro de Mg, más particularmente cloruro o bromuro de Mg, o que contenga tal haluro anhidro, en condiciones en las que se produce activación del haluro de Mg o utilizando el propio haluro en forma preactivada.

15. Por "haluro de magnesio anhidro en forma activada" se entiende un haluro de tal clase que tiene una de las características siguientes, o ambas:

20. A) la línea de difracción en su espectro de polvo a los rayos X correspondiente a la línea más intensa del espectro para el haluro de magnesio inerte normal es menos intensa y en lugar de ella aparece un halo más

377807



o menos ensanchado; y

B) el haluro activo tiene una zona superficial mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferentemente mayor de $15 \text{ m}^2/\text{g}$; las formas más activas de los haluros de Mg se caracterizan en que su espectro a los rayos X muestra un ensanchamiento de la línea de difracción, que normalmente es la más intensa, y/o tienen una extensión superficial superior a $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.
10.
15.

En el caso del cloruro de Mg anhidro, el espectro a los rayos X de muchas formas activas se caracterizan en 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 MgCl_2 del tipo normal, es menos intensa, mientras que en lugar de ella aparece un halo ensanchado a una distancia reticular dentro del intervalo d de $2,56$ a $2,95 \text{ \AA}$.

20.

Del mismo modo, el espectro a los rayos X de muchas formas activas del bromuro de magnesio se caracteriza en que la línea de difracción en $d = 2,93 \text{ \AA}$, que es la más intensa en el espectro del MgBr_2 normal no activado, aparece menos intensa, mientras en su lugar surge un halo difuso comprendido entre $d = 2,80 \text{ \AA}$ y $d = 3,25 \text{ \AA}$.

25.

Según un método preferido, la preparación del componente catalítico soportado se efectúa moliendo conjuntamente mezclas de compuestos de Ti y del haluro de Mg anhidro, según los procedimientos conocidos y por tiempos de molturación y en condiciones suficientes para convertir el haluro de Mg anhidro en una forma activa, según este invento.

De preferencia, la molturación se efectúa en molinos de bolas y en ausencia de diluentes líquidos inertes.

377807



Además de efectuarse por molturación, la preparación puede realizarse también por simple mixturación en estado sólido del compuesto Ti con un haluro de Mg anhidro preactivado.

5. De preferencia, sin embargo, los compuestos se usan en este caso en suspensión en un diluyente inerte. Los haluros de Mg anhidros preactivados pueden prepararse de diversas maneras.

10. Un método consiste en someter el haluro de Mg anhidro a molturación, la cual puede efectuarse fundamentalmente en las mismas condiciones que se han indicado ya para la comolturación del compuesto de Ti y el haluro de Mg. Según otra modalidad de este invento, pueden obtenerse también formas muy activas descomponiendo compuestos de $RMgX$ (donde R es un radical hidrocarburo, en particular alquilo o arilo, y X es un halógeno), según métodos conocidos, o bien por reacción de dichos compuestos organometálicos con compuestos halogenados, tales como ácido clorhídrico gaseoso anhidro.

15. Los haluros de Mg así obtenidos se caracterizan por tener extensión superficial superior a $30-40 \text{ m}^2/\text{g}$ y por mostrar un ensanchamiento de la línea de difracción de máxima intensidad de los haluros de Mg del tipo inactivo normal.

20. Otro método útil para preparar los haluros de Mg activos consiste en disolver los haluros en un disolvente orgánico (como, por ejemplo, un alcohol, un éter o una amina), evaporar rápidamente el disolvente y luego completar la eliminación de éste por calentamiento del haluro bajo presión reducida y a temperaturas por encima del 100°C , comprendidas generalmente entre 100° y 400°C .

25.



Según este método se han obtenido formas activas de $MgCl_2$ anhidro a partir de solución de $MgCl_2$ en metanol. La extensión superficial del $MgCl_2$ así obtenido es superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Los espectros a los rayos X muestran un ensanchamiento de la línea de difracción de la máxima intensidad.

5.

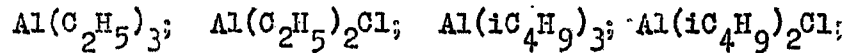
La cantidad del compuesto de Ti utilizable en la preparación del componente catalítico soportado puede estar comprendida dentro de una amplia gama, cuyo límite inferior puede ser, por ejemplo, de menos de 0,01% en peso respecto al soporte, mientras el límite superior puede alcanzar valores que excedan del 30% en peso y más.

10.

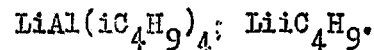
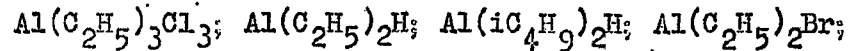
Resultados particularmente interesantes, por lo que atañe al rendimiento del catalizador en polímero, tanto respecto al compuesto de Ti como al soporte, pueden obtenerse con cantidades de Ti presente en el soporte que estén comprendidas entre 1% y 10% en peso.

15.

Hidruros y compuestos metaloorgánicos particularmente aptos para la preparación de dicho catalizador son:



20.



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

25.

Los catalizadores de este invento se usan en la (co)polimerización del etileno o de alfa-olefinas superiores (como, por ejemplo, propileno y buteno-1) según las téc-

377807



nicas conocidas, es decir, tanto en fase líquida como en presencia o ausencia de disolvente inerte o en la fase gaseosa.

5. La temperatura de (co)polimerización puede estar comprendida entre -80°C y 200°C , pero preferentemente está comprendida entre 50 y 100°C y se actúa a la presión atmosférica o a presión superior a la atmosférica. La regulación del peso molecular del polímero en el curso de la (co)polimerización se obtiene según los métodos conocidos, actuando, por ejemplo, en presencia de haluros de alquilo, compuestos metaloorgánicos de Zn o Cd o hidrógeno.

10. Como se sabe, la actividad de los catalizadores normales del tipo Ziegler, obtenidos a base de compuestos de los metales de transición y de compuestos metaloorgánicos de los metales de los grupos I, II y III, disminuye considerablemente por la presencia, en el sistema de polimerización, de hidrógeno o de otros transferidores de cadena que se utilizan para la regulación del peso molecular.

15. En el caso de los catalizadores de este invento, sin embargo, se ha descubierto que es posible regular el peso molecular aún a valores bajos o muy bajos sin que la actividad del catalizador experimente ningún decremento apreciable.

20. En el caso de la polimerización del etileno, por ejemplo, es posible regular el peso molecular del polietileno dentro de una gama de interés práctico, que corresponde a valores de la 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

- 25.



377807

activos descienda hasta valores por debajo de los cuales resulta necesario, al final de la polimerización, proceder a la purificación del polímero para exonerarlo de los residuos de catalizador.

5. El polietileno que se obtiene con el nuevo catalizador es un polímero fundamentalmente lineal y muy cristalino, con índices de densidad iguales o superiores a 0,96 g/cc y características de elaborabilidad que por lo general superan a las del polietileno obtenido con el catalizador normal del tipo Ziegler. El contenido de Ti en el polímero sin purificar es por lo general inferior a 20 partes por millón. Se ha descubierto, además, que con el uso del catalizador de este invento es posible obtener un polímero que presente una distribución granulométrica muy semejante a la del catalizador de partida.
- 10.
- 15.

Así pues, utilizando soportes apropiadamente clasificados por cernido, es posible obtener polímeros con una distribución granulométrica controlada. La preparación de los catalizadores con granulometría controlada puede efectuarse por cernido o por clasificación del soporte en forma activa, antes de dispersar sobre él el compuesto de titanio.

- 20.
25. El invento se ilustra con mayor detalle por medio de los ejemplos que siguen, los cuales se dan con fines meramente ilustrativos y no limitativos. Cuando no se indica expresamente, los porcentajes que figuran en los ejemplos deben entenderse como expresados en peso, y la viscosidad intrínseca del polímero está medida siempre en tetralina a 132°C.

377807



EJEMPLO 1

5. En un molino de vidrio de 100 mm de longitud y 50 mm de diámetro, que contenía 550 g de bolas de acero de 9,5 mm de diámetro cada una, se molieron durante 20 horas, en atmósfera de nitrógeno, 0,706 g de $TiCl_3(OnC_3H_7)$ y 7,829 g de $MgCl_2$ anhidro.

La extensión superficial del producto molido ascendió a $22 m^2/g$.

10. 0,0131 g de la mezcla así molida, suspendidos en 1500 cc de h-heptano, se introdujeron junto con 2 cc de $Al(i-C_4H_9)_3$, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y 3 litros de capacidad, provista de agitador de hélice y caldeada a temperatura de $80^\circ C$.

15. A esta mezcla se añadieron luego etileno (10 atmósferas) e hidrógeno (5 atmósferas) y durante toda la prueba se mantuvo constante la presión total de 15 atmósferas por introducción continua de etileno.

20. Al cabo de 8 horas se interrumpió la polimerización, se filtró el polímero obtenido y se le secó. Se obtuvieron así 937 g de polietileno granular con una densidad aparente de 0,43 g/cc y una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a $135^\circ C$, de $[\eta] = 1,8 dl/g$. El rendimiento en polímero ascendió a 3,860,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 2

25. En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, caldeado a $150^\circ C$, se molieron durante 18 horas 0,8110 g de $Ti(On-C_3H_7)_4$ y 10,5 g de $MgCl_2$ anhidro.

Utilizando 0,066 g de esta mezcla y realizando la polimerización del etileno en las condiciones que se han des-



crito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 120 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,4$ dl/g.

5. El rendimiento en polímero ascendió a 150,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 3

10. En el molino que ya se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron por 18 horas, a 20°C y bajo atmósfera de nitrógeno 0,8535 g de $TiCl_2(O-n-C_3H_7)_2$ y 10,201 g de $MgCl_2$ anhidro.

15. Utilizando 0,0131 g de la mezcla molida y efectuando la polimerización según los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 640 g de poliolefino con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,03$ dl/g, determinada en tetralina a 135°C.

El rendimiento en polímero ascendió a 950,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 4

20. En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, calentado a temperatura de 150°C, se molieron por 20 horas 1,340 g de $TiCl(O-n-C_3H_7)_3$ y 10,7162 g de $MgCl_2$ anhidro.

25. Utilizando 0,0420 g de esta mezcla molida y actuando de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 110 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,22$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 162,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 5

Se molieron por 20 horas a 20°C, en el molino

377807



descrito en el Ejemplo 1, 0,9125 g de $TiCl_3(On-C_3H_7)$ y 7,9102 g de $MgBr_2$ anhidro.

5. Utilizando 0,0151 g de la mezcla así preparada y efectuando la polimerización del etileno según los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, se obtuvieron 475 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a $135^\circ C$, de $[\eta] = 1,83$ dl/g. El rendimiento en polímero fue de 1,350,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 6.

10. Se molieron por 18 horas a $20^\circ C$ y bajo atmósfera de nitrógeno 1,0 g de $TiCl_3(OC_6H_5)$ y 9,4510 g de $MgCl_2$ anhidro, en el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1. Utilizando 0,0119 g de esta mezcla y actuando según lo descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 429 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a $135^\circ C$, de $[\eta] = 1,49$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 1,950,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 7

20. En un matraz de 25 cc de capacidad y provisto de agitador, se hicieron reaccionar a temperatura de $120^\circ C$, en atmósfera de nitrógeno, 7,13 g de $Ti(On-C_3H_7)_4$ disueltos en 10 cc de xileno anhidro, con 3,9 g de tricloruro de titanio.

25. Al cabo de 12 horas se filtró la suspensión resultante, se lavó el sólido repetidamente con n-heptano y por último se le secó. Se obtuvieron así 4 g de un producto pulverulento de color pardo, que en el análisis elemental mostró la composición: $Ti_2Cl_3(On-C_3H_7)_3$.

6:173



377807

El titanio existente en el compuesto resultó estar por completo en el estado de valencia 3.

0.800 g de $Ti_2Cl_3(ON-C_3H_7)_3$, (preparado de la manera que se ha descrito antes) se molieron en atmósfera

5.

de nitrógeno junto con 7,241 g de $MgCl_2$ anhidro, en el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1. Utilizando 0,09 g de esta mezcla y actuando por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero interrumpiendo la polimerización al cabo de 5 horas, se obtuvieron 810 g de polietileno con

10.

una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a $135^\circ C$, de $[\eta] = 1,68$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 336.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 8

15.

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, calentado a $130^\circ C$, se molieron por 20 horas, en atmósfera de nitrógeno, 1210 g de tricloroacetilacetato de titanio, $TiCl_3(C_5H_7O_2)$ y 8620 g de $MgCl_2$ anhidro.

20.

Utilizando 0,0179 g de esta mezcla y efectuando la polimerización del etileno por los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 362 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a $135^\circ C$, de $[\eta] = 2,14$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 930.000 g por g de Ti.

25.

EJEMPLO 9

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, se molieron por 20 horas, en atmósfera de nitrógeno y a $20^\circ C$, 0,825 g de $TiCl_3(OCO-CH_3)$ y 8,135 g de $MgCl_2$ anhidro.

Utilizando 0,0127 g de esta mezcla y actuando co-

377807



mo en el Ejemplo 1, se obtuvieron 280 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina, a 135°C, de $[\eta] = 2,01$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 1,065,000 g por g de Ti.

5. EJEMPLO 10

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, se molieron por 20 horas, en atmósfera de nitrógeno y a 20°C, 0,9734 g de $TiCl_3(OCOC_6H_5)$ y 10,5718 g de $MgCl_2$ anhidro.

Utilizando 0,0138 g de esta mezcla y actuando como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 375 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,20$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 1,855,000 g por g de Ti.

15. EJEMPLO 11

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, se molieron por 20 horas, en atmósfera de nitrógeno y a 0°C, 1,0828 g de $TiBr_3(On-C_3H_7)$ y 9,870 g de $MgCl_2$ anhidro.

Utilizando 0,0128 g de esta mezcla y actuando tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 352 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 1,59$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 2,015,000 g por g de Ti.

25. EJEMPLO 12

En un molino de bolas centrífugo se molieron por 3 horas 0,038 g de $TiCl_3OCH_3$ y 10 g de $MgCl_2$ anhidro. La extensión superficial del producto molido ascendió a 15 m²/g.

Utilizando 0,15 g de la mezcla molida y actuando

10-1-73

377807



según se ha descrito en el Ejemplo 1, por 4 horas, se obtuvieron 125 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,9$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 1,250,000 g por g de Ti.

5. EJEMPLO 13

En las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 12, se molieron 1 g de $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ y 13 g de $MgCl_2$ anhidro.

10. Utilizando 0,16 g de esta mezcla molida y actuando en las mismas condiciones de polimerización que en el Ejemplo 12, se obtuvieron 220 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,5$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 182,000 g por g de Ti.

15. EJEMPLO 14

En el mismo molino y con las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 12, se molieron por 3 horas 0,28 g de $TiCl_3$ -(O-2-etilhexilo) y 10 g de $MgCl_2$ anhidro.

20. Utilizando 0,2283 g de la mezcla molida y polimerizando en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 12, se obtuvieron 445 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,0$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 780.000 g por g de Ti.

25. EJEMPLO 15

En el molino del Ejemplo 12 se molieron conjuntamente por 3 horas 0,20 g de $TiCl_3(OC_{10}H_7)$ (obtenido a partir de $TiCl_4$ + beta-nafteno) y 10 g de $MgCl_2$ anhidro.

Utilizando 0,1228 g del producto molido y actuando

377807



do en las mismas condiciones de polimerización que han descrito en el Ejemplo 12, se obtuvieron 300 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,0$ gl/g.

EJEMPLO 16

5. En las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 12, se molieron conjuntamente 0,1 g de $TiCl_3$ ($OC_6H_4NO_2$) y 10 g de $MgCl_2$ anhidro. Utilizando la mezcla así molida y procediendo en las condiciones de polimerización del Ejemplo 12, se obtuvieron 91 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,6$ dl/g, con lo cual el rendimiento en polímero ascendió a 842,000 g por g de Ti.
- 10.

EJEMPLO 17

15. Procediendo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 12, se molieron conjuntamente 0,1 g de $TiCl_3$ (OC_6H_4Cl) y 10 g de $MgCl_2$ anhidro. Utilizando 0,109 g de la mezcla molida y actuando en las condiciones de polimerización del Ejemplo 12, se obtuvieron 271 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,2$ dl/g.

20. El rendimiento en polímero ascendió a 2,480,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 18

25. Se hicieron reaccionar en un reactor de reflujo, durante 3 horas, 6,2 g de etilenglicol con 11,3 g de $TiCl_4$ disueltos en 1000 cc de n-heptano.

- Se separó el producto sólido así formado, se le lavó con n-heptano y por último se lo secó en vacío. El análisis indicó la composición siguiente: Ti = 17,15%; Cl = 39,2%.

0,45 g del cloroalcoholato de titanio así prepa-

377807



rado y 10 g de $MgCl_2$ anhidro se molieron conjuntamente en las mismas condiciones que en el Ejemplo 12.

- 5. Utilizando 0,1048 g del producto y procediendo en las condiciones del Ejemplo 12, se obtuvieron 226 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 1,5$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 280,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 19

- 10. En un molino de bolas centrífugo se molieron conjuntamente por 3 horas 10 g de $MgCl_2$ anhidro y 0,35 g de $TiCl_3(OiC_3H_7)$. El producto molido se clasificó luego granulométricamente sobre un tamiz o cedazo vibrador, en atmósfera inerte. Las fracciones que se obtuvieron fueron:

- 15. Fracción 1 $>0,044$ mm $<0,062$ mm
- Fracción 2 $>0,088$ mm $<0,125$ mm

- 20. En una autoclave de 1,8 litros se introdujeron luego 1 litro de n-heptano y 2,0 g de $Al(iC_4H_9)_3$. Se llevó luego esta mezcla a $85^\circ C$ y se introdujeron 0,11 g de la fracción 1 del componente catalítico, mientras se pasaba la presión a 4 atmósferas por medio de H_2 y luego a 13 atmósferas por alimentación de etileno.

- 25. Se mantuvo constante la presión en 13 atmósferas por alimentación de etileno y, al cabo de 3 horas de reacción, se descargaron 355 g de polímero con una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 2,2$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 347.000 g por g de Ti.

Por fraccionamientos sobre un tamiz o cedazo vibrador, se obtuvo la distribución granulométrica siguiente de polímero así preparado.

377807



TABLA

Abertura de mallas del tamiz		% de polímero Producción 1	% de polímero Producción 2
5.	>2 mm mm	-	27,5
	>1,41 mm <2 mm	0,8	66,0
	>1,0 mm <1,41 mm	24,6	5,1
	>0,71 mm <1,0 mm	47,9	1,0
	>0,5 mm <0,71 mm	15,9	0,3
	>0,35 mm <0,5 mm	5,5	0,1
10.	>0,177 mm <0,35 mm	4,5	0,1
	>0,177 mm	0,9	0,05

EJEMPLO 20

15. El $MgCl_2$ utilizado en este Ejemplo se obtuvo haciendo reaccionar C_2H_5MgCl , en solución en éter etílico, con ácido clorhídrico gaseoso anhidro, que se hizo burbujear a través de la solución hasta que se precipitó $MgCl_2$.

Luego se filtró el $MgCl_2$ y se le secó en vacío a $200^\circ C$.

20. La extensión superficial del producto fue de $142 m^2/g$ y su espectro de polvo a los rayos X mostró un marcado ensanchamiento de la línea de difracción en $d = 2,56 \text{ \AA}$.

25. 7,7 g del producto así obtenido y 0,3 g de $TiCl_3$ (OiC_3H_7) se introdujeron en un matraz de 250 cc provisto de agitador. Se agitó la suspensión por una hora a la temperatura ambiente y después de evaporó la solución.



0,065 g de esta mezcla se utilizaron luego para polimerizar etileno en las mismas condiciones que se usaron en los Ejemplos anteriores. Al cabo de 2 horas se obtuvieron 240 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g.

5.

EJEMPLO 21.

El $MgCl_2$ utilizado en este Ejemplo se obtuvo evaporando rápidamente el disolvente de una solución de 15 g de $MgCl_2$, que tenía una extensión superficial de $1 m^2/g$, en CH_3OH y completando luego la eliminación del alcohol por calentamiento del producto a $300^{\circ}C$ y en vacío. El $MgCl_2$ así obtenido presentaba una extensión superficial de $32 m^2/g$; su espectro a los rayos X mostraba un marcado ensanchamiento de la línea de difracción que aparece en $d = 2,56 \text{ \AA}$ en el espectro del $MgCl_2$ del tipo normal.

10.

15.

9,25 g de dicho producto, 0,14 g de $TiCl_3(C_5H_7O_2)$ y 50 cc de n-heptano se introdujeron en un matraz de 250 cc provisto de agitador. Se agitó la suspensión a la temperatura del ambiente por una hora y después se evaporó el disolvente.

0,05 g del producto resultante se utilizaron en la polimerización de etileno con las mismas condiciones que se emplearon en los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron 160 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de 2,1 dl/g.

25.

N O T A

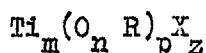
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 14.473 A/69 del 24.3.69.

377807



1. Procedimiento para la preparación de catalizadores para la polimerización de olefinas, caracterizado por constituirse mediante el producto de la reacción entre:

5. a) el producto obtenido poniendo en contacto un compuesto de titanio de la fórmula general

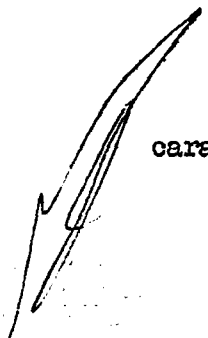


10. en la que R es un radical orgánico, ligado al átomo de oxígeno o a los átomos de oxígeno por un átomo de carbono; X es un halógeno; m , n y p son números enteros mayores de cero; z es un número entero, que puede ser cero o superior a cero; y $\frac{n+z}{m}$ es la valencia del Ti,

15. con un soporte constituido por un haluro de Mg anhidro o que contiene un haluro de Mg anhidro, en condiciones que convierten el haluro de magnesio a una forma activa; o con un soporte constituido por un haluro de magnesio anhidro preactivado o que contiene un haluro de magnesio anhidro preactivado, el cual haluro de magnesio activo se caracteriza en que
20. en su espectro de polvo a los rayos X la línea de difracción que es más intensa en el espectro de polvo a los rayos X del haluro de magnesio no activado normal resulta menos intensa y está substituida por un halo más o menos ensanchado y/o en que el haluro de magnesio activo tiene una extensión superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$; y
- 25.

- b) un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos, I, II y III del Sistema Periódico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el magnesio anhidro se activa por mol-



377807



turación.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la molturación se efectúa en un molino de bolas y en ausencia de diluentes inertes.

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado en que la molturación se efectúa en presencia del compuesto de titanio.

10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 y 4, caracterizado en que la cantidad de compuesto de titanio es inferior al 10% en peso respecto al haluro de magnesio.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro de magnesio anhidro se obtiene por descomposición de un compuesto organometálico de la fórmula $RMgX$ (donde R es un radical hidrocarburo y X es halógeno).

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado además en que el símbolo R, en la fórmula $RMgX$, representa un radical alquílico o arílico.

25. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro de magnesio anhidro se obtiene tratando un compuesto organometálico de la fórmula $RMgX$, en la que R es un radical hidrocarburo y X es halógeno, con la cantidad estequiométrica, a lo menos, de un compuesto halogenado.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado además en que en la fórmula $RMgX$ el símbolo R es un radical alquílico o arílico.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8

377807



y 9, caracterizado además en que el compuesto halogenado es cloruro de hidrógeno gaseoso.

5. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el magnesio anhidro se obtiene disolviendo el haluro en un disolvente orgánico, eliminando en parte el disolvente por evaporación y completando luego la eliminación del disolvente bajo presión reducida y a temperatura superior a 100°C.

10. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 11, caracterizado en que el compuesto de titanio se pone en contacto con un magnesio anhidro activo en suspensión en un disolvente hidrocarburo inerte y luego se recupera el producto sólido por evaporación del disolvente.

15. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que la cantidad total de compuesto de titanio existente sobre el soporte está comprendida entre 0,01% y 30% en peso.

20. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado en que la cantidad total de compuesto de titanio sobre el soporte se halla entre 0,1 y 10% en peso.

25. 15. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado además en que la polimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre -80°C y +200°C, en presencia de un líquido inerte, y en que el polímero así obtenido no requiere ningún tratamiento de purificación para eliminar de él los residuos del catalizador.

16. Procedimiento para la preparación de catalizadores para la polimerización de olefinas.

377807



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Marzo de 1970.

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO