

386512

m P.- 46.313

NOH-B
MDL/AMD
Cas. 569/50

386512

24 DIC 1950



Memoria descriptiva

| |
|----------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE <u>C08</u> |
| SUBCLAS. <u>F</u> |

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY ET CIE.

entidad ~~de~~ nacionalidad sociedad anónima belga

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

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA"

(Clase Internacional C08f B01j)

POOR
QUALITY



24 DEC 1970

5 La invención se refiere a un procedimiento -
para la preparación de catalizadores del tipo Ziegler-
Natta soportados, particularmente convenientes para la
polimerización de las olefinas. Dichos catalizadores -
5 permiten, entre otras cosas, obtener homopolímeros de
etileno y de propileno así como copolímeros en bloque
o elastómeros etileno-propileno. Por el hecho de su -
elevada estereo especificidad después del recocido, --
permiten obtener, en particular en el caso de la poli-
10 merización de propileno, productos de importantes con-
tenidos en estructuras isotácticas.

Para la polimerización estereoespecífica de
las -olefinas, se utilizan catalizadores del tipo
Ziegler-Natta en los que el compuesto del metal de --
15 transición es generalmente una variedad cristalina vi
leta del tricloruro de titanio (forma cristalina α ,
 γ ó δ) y el compuesto organometálico un compuesto -
de alcoholaluminio, generalmente un compuesto del tipo
 $AlAlc_2Cl$.

20 Sabido es que el empleo de catalizadores so-
portados permite un control absoluto de la morfología
del polímero y que se observe un paralelismo entre la
morfología del soporte y la del polímero: En el caso
de que se utilice como soporte por ejemplo una sustan-
25 cia que se presente en forma de microesfera, se obtie-
ne un polímero en forma de pequeñas esferas (véase -
patente francesa 1.550.186, del 31 de agosto de 1.967,
concedida en nombre de la Sociedad solicitante.

Este documento describe igualmente un proce-
30 dimiento de preparación de un catalizador del tipo --

20.12.70



5 Ziegler-Natta depositado sobre un soporte inerte en el
cual el halogenuro cristalino reducido del metal de -
transición se obtiene efectuando la reducción a una -
temperatura inferior a 0°C. en presencia de un soporte
inerte pero en ausencia de cualquier diluyente líquido,
de un halogenuro de un metal de transición en su esta-
do de valencia máxima por un compuesto organometálico,
escogiéndose las condiciones de trabajo de tal manera -
que la mezcla de reacción se mantenga en estado pulve-
10 rulento.

En los procedimientos conocidos de prepara--
ción de un catalizador no soportado por reducción de -
de $TiCl_4$ con ayuda de un derivado organometálico de alu-
minio, es necesario controlar cuidadosamente las con-
15 diciones de fabricación (agitación, temperatura, pro--
porción molar de los reactivos, medio) y hacer sufrir
al catalizador un tratamiento laborioso de trituración
sin que la formación de aglomerados pueda, no obstante,
evitarse totalmente. Además, si la actividad del cata--
20 lizador triturado es comparable a la de los catalizado-
res soportados, su estereoespecificidad es inferior y
la morfología del polímero formado es difícilmente con-
trolable.

Según la invención, se procede a una reducción,
25 en el seno de un soporte, de un halogenuro de metal -
que pertenece a los grupos IVA, Va y VIA de la Tabla -
Periódica de los elementos, en su estado de valencia -
máxima, por un compuesto orgánico de un metal que perte-
nece a los grupos I a III de la Tabla Periódica, prefe-
rentemente por un compuesto de aluminio-alcoholo im--
30



24

pregnando previamente el soporte con uno de los reactivos que constituyen el catalizador, en estado líquido e introduciendo el soporte impregnado en el otro reactivo que se encuentra, bien sea en estado líquido puro y en exceso con relación al primer reactivo, o bien -
5 disuelto en un disolvente.

Si se utiliza un disolvente, el segundo reactivo disuelto en éste se encuentra, bien sea en exceso con relación al primer reactivo, o bien en proporción estequiométrica.
10

Se fija generalmente sobre el soporte el derivado organometálico y se introduce en el halogenuro del metal de transición puro o disuelto en un disolvente como el hexano.

Se demuestra que esta manera de proceder --
permite trabajar sin tener que tomar precauciones particulares para controlar la morfología del catalizador formado, ya que la morfología del polímero no dependerá de la morfología del catalizador sino de la del soporte. Generalmente no se aprecia en absoluto desorción de los elementos del catalizador.
15
20

Este procedimiento permite preparar el catalizador en grandes cantidades y es, por consiguiente, fácilmente utilizable en escala industrial.

En el caso de que el reactivo soportado se introduzca en el otro reactivo en estado puro, ya no es necesario hacer reaccionar los dos componentes en proporciones bien determinadas y, además, como consecuencia del "encapsulado" del reactivo en el soporte, es decir de su presencia en el seno mismo del soporte
25
30

24 DIC 1970



y no sólo en su superficie, la reacción se lleva a cabo de manera regular sin que sea preciso actuar sobre la temperatura del medio.

5 En el caso de que el $TiCl_4$ sea el reactivo -
en estado puro, se puede, como consecuencia del elevado
calor específico del $TiCl_4$, efectuar la reacción a la -
temperatura ordinaria o a una temperatura elevada. La -
reacción se puede efectuar para $TiCl_4$ desde $-25^{\circ}C$ (tem-
peratura de solidificación) hasta aproximadamente $136^{\circ}C$.
10 (temperatura de ebullición), y con preferencia entre -
0 y $50^{\circ}C$.

La utilización del $TiCl_4$ en exceso permite -
evitar igualmente una sobrerreducción a $TiCl_2$, que es
poco activo. No obstante, en este caso es necesario -
15 filtrar y lavar el catalizador soportado después de la
reacción para eliminar el exceso de $TiCl_4$.

Si uno de los reactivos está diluido por un
disolvente, la concentración reducida de éste en el -
disolvente y la dilución del otro reactivo por el sopor-
te permiten con tanta mayor facilidad efectuar la reac-
ción a la temperatura ordinaria o superior. Además, ya
20 no es necesario entonces lavar el catalizador formado pa-
ra eliminar el exceso de reactivo, y es suficiente con
filtrar inmediatamente el medio de reacción y someter
25 el producto a un recocido clásico.

Es igualmente posible efectuar el recocido -
en uno de los líquidos de lavado del catalizador sopor-
tado si éste tiene una temperatura de ebullición con-
veniente. Por ejemplo, es posible efectuar el lavado -
30 del catalizador soportado con hexano y recocer bajo --

20.12.70



24

presión en hexano a 200°C.

En el caso de que no sea necesario o ventajoso tener un catalizador violeta estereoespecífico, por ejemplo en el caso de la preparación de polietileno o de un copolímero etileno-propileno elastómero; la etapa de recocido del catalizador puede omitirse y se hace uso directamente del catalizador soportado en la forma β (parda).

Es igualmente posible utilizar un disolvente particularmente volátil en las condiciones de la reacción de reducción para disipar el calor de reacción por evaporación del disolvente. El disolvente de dilución de uno de los reactivos puede, por ejemplo, según la temperatura de reacción, ser butano líquido o pentano líquido. Este modo de proceder constituye un método particularmente sencillo de regular la temperatura de la reacción de reducción. Asimismo, es posible, mantener constante la temperatura del medio de reacción, por ejemplo, 25°C, en el caso de que éste esté constituido por $TiCl_4$ puro, provocando su ebullición a presión reducida.

Se ha comprobado que un tipo particular de soporte denominado "cenosfera", y que está constituido por un soporte poroso, que se presenta en forma de una esfera que tiene generalmente un diámetro medio del orden de 50 a 250 micras y que está compuesto por pequeñas partículas elementales aglomeradas de un diámetro medio del orden de 0,2 a 2 micras, constituye un soporte que presenta ventajas particularmente importantes.

Es así como, mientras que la forma exterior



24 DIC. 1970

de la cenosfera determina la morfología del polímero
obtenido con ayuda del catalizador soportado, se de-
muestra además que las partículas elementales que cons-
tituyen la cenosfera están repartidas regularmente en
5 el polímero formado. Estas partículas pueden actuar como
centros de formación de núcleos durante la cristaliza-
ción del polímero.

Este tipo de soporte se adapta, por lo demás,
particularmente bien para recibir uno de los reactivos
10 que participan en la reacción de reducción que conduce
según la invención a la formación de un catalizador del
tipo de Ziegler-Natta soportado.

Se utilizan generalmente como halogenuros de
los metales de transición, el tetracloruro de titanio
15 o de vanadio.

En lo que se refiere a la elección del com-
puesto organometálico utilizado para la reducción, se
ha comprobado que la estereoespecificidad de los cata-
lizadores preparados con ayuda de $AlAlc_2Cl$ y $AlAlc_3$ -
20 aumenta cuando se efectúa un tratamiento térmico des-
pués de la reacción, pero que la actividad catalítica
decrece para el primer tipo y aumenta para el segundo.
Se da por tanto, generalmente, preferencia a los deri-
vados de aluminio-trialcohilos.

25 Se ha comprobado que la naturaleza del sopor-
te tiene cierta influencia sobre las características -
de los catalizadores formados y sobre las del polímero
obtenido.

Las características comunes a todos los so-
30 portes utilizados, así como ciertas características --

20.12.70

- 7 - 386512



24 DIC.

propias del soporte del tipo cenosfera se dan a con--
tinuación a título ilustrativo sin intención de limi-
tar la invención.

Superficie específica.

5 Son deseables valores pequeños, por ejemplo,
de 0,5 a 25 m²/g, y se admite que dichos valores po-
drían ser del orden de 1 m²/g para Al₂O₃ α y de 9 m²/g
para rutilo TiO₂.

Porosidad.

10 Es necesaria una buena porosidad para permi-
tir absorber los reactivos líquidos utilizados para la
formación del catalizador. Durante la impregnación por
los reactivos líquidos, es preciso que éstos penetren
fácilmente en los poros y que las sustancias impregna-
15 das permanezcan en estado pulverulento.

 En el caso de las cenosferas, se ha compro-
bado que es posible impregnar con un volumen total de
líquido (por ejemplo TiCl₄ ó AlEt₃) que represente --
del 200 al 300% del volumen de los poros sin que las
20 cenosferas se peguen unas con otras.

 Se ha comprobado que el producto formado --
después de la reducción es poroso por sí mismo, y que
en los poros del producto de reducción es todavía po--
sible introducir de nuevo reactivos de formación de --
25 catalizador.

 No obstante, es necesario, cualquiera que --
sea el modo de impregnación elegido, que el soporte
cenosferoidal presente, después de la formación del --
metal de transición reducido, una porosidad residual --
30 suficiente para que los monómeros puedan penetrar en --



24 Dic. 1970

5 la cenosfera, entrar en contacto con el catalizador, -
 polimerizar y hacer estallar la cenosfera dispersando
 las partículas elementales. Por otra parte, puede ser
 ventajoso cargar fuertemente el soporte con cataliza-
 dor para rebajar el contenido de cenizas en el políme-
 ro.

En la práctica, se escogen soportes que ten-
 gan una capacidad de absorción de reactivo líquido -
 igual a 0,1 - 10 veces su peso.

10 Naturaleza química del soporte

La característica principal, desde el punto
 de vista químico, de las partículas es su inercia. La
 proporción de grupos activos susceptibles de reaccio-
 nar con los reactivos debe ser lo más pequeña posible
 15 para que los mismos no consuman una parte importante
 de los reactivos. Prácticamente, la casi totalidad de
 uno de los reactivos introducido solo, debe poder ser
 eliminada del soporte por simple lavado, por ejemplo
 con hexano.

20 En la mayoría de los casos, las cantidades
 siguientes de reactivos fijadas sobre el soporte des-
 pués del lavado con hexano constituyen contenidos acep-
 tables.

| 25 Naturaleza del reactivo impreg- nante de la - Al ₂ O ₃ | Naturaleza del elemento dosi- ficado después de lavado con hexano | Cantidad dosificada, g/kg de Al ₂ O ₃ |
|---|--|--|
| AlEt ₃ | Al | 0,4 a 1 |
| TiCl ₄ | Ti | 0,4 a 1 |
| | Cl | 1 a 3 |

24 JUL 1954



En el caso de que el soporte sufra un secado a temperatura elevada, es, evidentemente, indispensable de igual modo que el soporte sea estable a esta temperatura.

5 Es posible utilizar como soporte compuestos -
solubles en agua como, por ejemplo, el Na_2SO_4 . Este, -
durante la depuración de residuos catalíticos que se -
efectúa, entre otras posibilidades, con ayuda de agua,
puede ser eliminado y no influye por tanto en las pro-
10 piedades del polímero.

Entre los compuestos minerales insolubles -
interesantes, se pueden citar rutilo TiO_2 , Al_2O_3 , -
 CaO , MgO , caolín, fluorapatito cálcico, etc.

15 En el caso de que el soporte incluya un aglu-
tinante, éste debe ser, bien entendido, también quími-
camente inerte.

Peso específico aparente.

20 Estando relacionado este valor con la porosi-
dad, se admite en el caso de un soporte del tipo Al_2O_3
que el P.E. debe ser inferior a $1 g/cm^3$.

Coloración.

25 Se utiliza un soporte blanco si se desea ob-
tener un polímero no coloreado, pero es posible la uti-
lización de un soporte coloreado que confiere una colo-
ración deseada al polímero.

Dimensiones de las partículas elementales que constitu-
yen la cenosfera.

30 Según el género de sustancias utilizadas, las
dimensiones medias de las partículas elementales que -
constituyen la cenosfera pueden variar dentro de un cam-



po relativamente amplio, pudiendo ser de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$ en el caso de TiO_2 y de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ en el caso de Al_2O_3 (corindón).

Dimensiones de la cenosfera.

5 El diámetro medio de la cenosfera se escoge generalmente en función de la morfología del polímero que se desea obtener. Se considera que un valor mínimo del orden de 50μ permite obtener, habida cuenta de la productividad del catalizador, polímeros de granulometría satisfactoria.

10 Un valor de 200μ constituye generalmente el límite más allá del cual la bola de polímero que se forma durante la polimerización llega a ser demasiado voluminosa y estalla.

Distribución granulométrica de las partículas elementales y de las cenosferas.

15 Siendo el polímero formado una imagen ampliada del soporte, la granulometría de las cenosferas se refleja en la granulometría de las bolas de polímero y por consiguiente en el peso específico aparente del polímero. Se busca generalmente un P.E.A. elevado, y éste se obtiene cuando se hace uso de un soporte que presente una distribución granulométrica amplia.

20 Una distribución "bimodal", es decir, que presente dos máximos, se ha revelado como particularmente ventajosa, presentando por ejemplo la curva de distribución valores máximos para 55μ y 125μ .

25 En lo que concierne a la distribución granulométrica de las partículas elementales que constituyen la cenosfera, se utiliza una distribución estrecha de

24 e 10



las partículas, lo cual tiene por efecto aumentar la porosidad.

Resistencia al desgaste de las cenosferas.

5 Las cenosferas deben poseer una resistencia suficiente al desgaste para poder ser transportadas e introducidas en el lecho fluido durante el secado.

10 Deben, no obstante, tener una resistencia -- después de la formación del catalizador (que actúa generalmente como cemento) suficientemente pequeña para volver a encontrar las partículas en estado estallado en los granos del polímero.

Forma geométrica de las cenosferas y de las partículas elementales.

15 La forma de las partículas elementales puede ser cualquiera, mientras que se busca generalmente la forma esférica para las cenosferas. Conviene observar aquí que el empleo del término "cenosfera" no significa necesariamente que se trate de cuerpos rigurosamente esféricos sino solamente que éstos tienen una forma redonda en líneas generales.

Procedimiento de fabricación de las cenosferas.

25 El soporte puede obtenerse, entre otros métodos, por el procedimiento de pulverización (atomización). Un tal procedimiento se describe en la patente francesa 1.548.907 concedida a nombre de Grace. Las superficies específicas que se indican en esta patente son, no obstante, generalmente demasiado elevadas. Pueden reducirse por una calcinación más intensa.

30 La cantidad de catalizador que se halla sobre



24 019 473

el soporte depende generalmente de la naturaleza de este último. Es posible alcanzar una cantidad de 10 a - 25% en peso.

5 El tratamiento térmico que se ha revelado - como el más adecuado para formar un catalizador obtenido por reducción de $TiCl_4$ por AlR_3 (R_3 = alcohol que tiene de 2 a 4 átomos de carbono) y que tiene una estereoespecificidad interesante consiste en un tratamiento entre 160 y 220°C. durante un período que varía entre 3 y 30 minutos.

10 En la mayoría de los casos, es particularmente interesante utilizar un catalizador de fuerte estereoespecificidad para obtener un polímero con pequeño contenido en fracción amorfa. Precisamente, la utilización de catalizador soportado y recocido según la invención, permite suprimir la depuración de la fracción amorfa y obtener un producto equivalente a los productos obtenidos por los procedimientos clásicos y que han sufrido una tal depuración.

15 Además, el catalizador puede, por el hecho de que se encuentra sobre un soporte, transportarse muy fácilmente a pesar de hallarse en estado muy dividido. Esta ventaja es particularmente interesante durante las operaciones de recocido y de introducción en el medio de polimerización.

20 La morfología y el peso específico aparente del polímero son igualmente controlables por la elección del soporte, lo que permite alcanzar densidades de suspensión elevadas en el curso de la polimerización y enfocar la supresión de la granulación del polí-

20.12.70

386512



meró que sale del reactor; además, la excelente morfología del polímero suprime toda formación de costras y enlodado del reactor durante la polimerización en masa.

5 Por la utilización del procedimiento de preparación del catalizador, se puede conciliar una actividad elevada del catalizador debido a su avanzado estado de división con una satisfactoria morfología del polímero formado, debido al efecto del soporte.

10 Los catalizadores según la invención pueden utilizarse para la polimerización o la copolimerización de todas las olefinas y principalmente de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, metilbutenos-1, hexeno-1, 3- ó 4-metilpenteno-1, olefinas de cadenas largas, hidrocarburos aromáticos vinílicos, como estireno, así como para la copolimerización de dienos no conjugados con una o varias monoolefinas, en particular propileno o etileno.

15 Es así como el procedimiento según la invención permite obtener catalizadores útiles para la preparación de copolímeros amorfos, entre otros, de los copolímeros elastómeros etileno-propileno o de los terpolímeros que contienen además un dieno no conjugado, formando elastómeros vulcanizables al azufre, como los terpolímeros etileno-propileno-hexadieno-1,4 y etileno-propileno-etilideno-norborneno.

20 Los dienos no conjugados utilizables pueden pertenecer a las categorías siguientes:

25 - dienos alifáticos no conjugados tales como el hexadieno-1,4

30



- dienos monocíclicos no conjugados del tipo 2,3,6,7-tetra-
ciclohexeno, ciclooctadieno-1,5
- dienos alicíclicos no conjugados que presentan un --
punto endocíclico tales como diciticlopentadieno, etili-
den-norborneno y metilennorborneno.

5

Si se desea obtener un copolímero amorfo se evita, bien entendido, proceder a un recobido del catalizador formado y se utiliza un cocatalizador conocido para favorecer la formación de copolímero amorfo.

10

Eligiendo del modo conocido la naturaleza - del cocatalizador y procediendo a un tratamiento térmico del catalizador soportado obtenido, es posible obtener un catalizador que induzca una fuerte cristalinidad en los homopolímeros obtenidos, en particular en - el polipropileno.

15

Es igualmente posible preparar, con ayuda de los catalizadores obtenidos según la invención, polímeros en bloque, en particular polímeros de propileno, que presentan bloques de elastómeros propileno-etileno.

20

Ejemplos 1 a 15

a) Impregnación del soporte

25

En un matraz de 500 ml provisto de 4 hileras de puntas de Vigreux y montado sobre un dispositivo - que permite animarlo de un movimiento de rotación, se introduce, en atmósfera de nitrógeno, la cantidad de - soporte especificada en la Tabla que figura más adelante, habiéndose secado el soporte previamente durante - 24 horas a 300°C. en corriente de nitrógeno. Se hace - girar el matraz y se añade uno de los reactivos gota a

30

20.12.70

24 DIC 97



gota en cantidad tal que el producto mantenga su carácter pulverulento. Se homogeniza haciendo girar el matraz durante 1 hora.

b) Reducción del $TiCl_4$

5 En un reactor cilindrico (altura 150 mm,) diámetro 40 mm.), provisto en su fondo de una placa de vidrio fritado o sinterizado, se introduce en atmósfera de nitrógeno el otro reactivo puro o diluido en las cantidades especificadas en la Tabla que figura más adelante.

10

Se vierte en dicho reactor, con agitación, el soporte impregnado descrito en a) a la temperatura inicial indicada y con refrigeración exterior.

15

Cuando se ha introducido la totalidad del soporte, se enfría si es necesario a la temperatura ambiente, se filtra aspirando el líquido a través de la placa de vidrio sinterizado de que está provisto el reactor y se enjuaga eventualmente con hexano.

20

El producto se seca aproximadamente a $30^{\circ}C$. bajo vacío para eliminar el hexano residual.

Se somete en seguida eventualmente el producto así obtenido a un tratamiento térmico a la temperatura indicada y durante el período de tiempo que se indica.

25

c) Polimerización.

Se introduce en un autoclave de 1,5 l, secado y bamido con una corriente de propileno:

- 1 ml. de una solución de $Al(C_2H_5)_2Cl$ de concentración 200 g/l

30

20.12.70

386512

24 DIC. 70



- la cantidad especificada de catalizador que se describe en b
- hidrógeno bajo una presión parcial de 1 kg/cm^2
- 1 l de propileno líquido.

5 Se lleva la temperatura del medio a 60°C y se mantiene el medio en dichas condiciones bajo agitación durante el tiempo indicado.

Se desgasifica el exceso de propileno y se recupera el polipropileno formado.

10 Los resultados de ensayos de polimerización efectuados con diferentes catalizadores preparados según el modo operatorio descrito arriba se resumen en la Tabla I.

15 Todos los polímeros obtenidos se caracterizan por una excelente morfología, es decir que los polímeros se presentan en forma de bolas regulares no aglomeradas.

Ejemplos 16 y 17

20 a) Impregnación del soporte

Se procede como se indica en los ejemplos 1 a 15.

b) Reducción del TiCl_4

25 Se procede como se ha indicado en los ejemplos 1 a 15, pero el catalizador no se recuece.

El catalizador del ejemplo 16 corresponde al del ejemplo 5, y el catalizador del ejemplo 17 al del ejemplo 14, a excepción del recocido.

30 c) Copolimerización.

386512

20.12.70

24 Lit.



El catalizador obtenido se ha utilizado para la preparación de un copolímero etileno-propileno.

5 Se introduce en un autoclave de 1,5 l de -
acero inoxidable, secado y barrido con una corriente
de propileno, triisobutilaluminio en solución de con--
centración 100 g/l en las cantidades especificadas en
la Tabla II, el catalizador preparado como arriba en -
a), y 0,336 kg. de propileno líquido. Se lleva el sis-
tema a 40°C. introduciendo etileno para mantener la --
10 presión total de 20 kg./cm².

Después del tiempo de reacción indicado, se -
desgasifican los monómeros que no han reaccionado y se
recoge el producto formado.

15

20.12.70

- 18 -

3865 12

POOR
QUALITY



TABLA I

Número del ejemplo 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

IMPREGNACION JEL 30

Naturaleza del soporte Al₂O₃ 55 Al₂O₃
 Cantidad utilizada (g) 20 20
 Reactivo impregnado AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃
 sobre el soporte Al(iBu)₃ AlEt₂Cl AlEt₃ Al(iBu)₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃ AlEt₃
 Contenido del soporte 0,1 0,25 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1
 en reactivo (ml/g)

REACCION DE REDUCCION

Medio liquido TiCl₄ puro AlEt₃/hexano TiCl₄ hexano AlEt₃
 Cantidad utilizada (ml) 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
 Reactivo liquido utilizado Al/Ti (proporción molar) 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
 zado (ml) 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
 Temp. inicial (°C) 25 40 70 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120
 Enjuagados del catalizador con hexano (número) 10 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8

TRATAMIENTO TERMICO

Temperatura (°C.) 200 220 200 200 200 200 200 200 200 200 200 200 200 200 200
 Duración (minutos) 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6
 Contenido en TiCl₃ del cat. (g/kg) 122 126 184 158 244 213 218 189 116 23 86 60 119 126 200

ENSAYO DE POLIMERIZACION

TiCl₃ utilizado (mg) 66 44 67 44 54 56 64 56 46 68 40 23 39 52 52
 Al/Ti (proporción molar) 3,9 5,7 3,8 6 4,7 4,8 4 4,6 5,5 5,8 6,4 11 6,4 4,9
 Duración (h) 3 5 4 5 2 3 3 3 3 5 4 5 5 5 5
 PP obtenido (g) 179 62 126 41 96 134 161 161 87 48 85 30 139 14 30
 Actividad gpp. 905 282 468 187 890 798 835 218 625 53 537 264 1175 54 115

EVALUACION DEL PRODUCTO FORMADO

Peso específico real del 0,9073 0,9039 0,9054 0,904 0,9048 0,9078 0,9010 0,9078 0,9078 0,9078 0,9010 0,9078 0,9078 0,9078 0,9078
 PP kg/dm³ 849 681 681 773 773 658 765 765 765 765 496 873 873 873 873
 Módulo G. 60s a 100s 0,7 1,84 1,84 1,1 1,1 1,7 1,6 1,6 1,6 1,6 0,51 2,8 2,8 2,8 2,8
 MFI

386512

24 DIC.



TABLA II

| Número del ejemplo | 16 | 17 |
|---|--------------------------------|-------------------|
| <u>IMPREGNACION DEL SOPORTE</u> | | |
| Naturaleza del soporte | Al ₂ O ₃ | MgO |
| Cantidad utilizada (g) | 20 | 3 |
| Reactivo impregnado sobre el soporte | AlEt ₃ | AlEt ₃ |
| Contenido del soporte en reactivo (ml/g) | 0,25 | 0,20 |
| <u>REACCION DE REDUCCION</u> | | |
| Medio líquido | TiCl ₄ | TiCl ₄ |
| Cantidad utilizada (ml) | 100 | 100 |
| Reactivo líquido utilizado (ml) | 100 | 100 |
| $\frac{Al}{Ti}$ (proporción molar) | $\ll 0,4$ | $\ll 0,4$ |
| Temperatura inicial (°C) | -35 | +25 |
| Enjuagados del catalizador con hexano (número) | 8 | 8 |
| <u>TRATAMIENTO TERMICO</u> | | |
| | nulo | nulo |
| Contenido en TiCl ₃ del catalizador (g/kg) | 244 | 126 |
| <u>ENSAYO DE COPOLIMERIZACION</u> | | |
| TiCl ₃ utilizado (mg) | 0,98 | 6,4 |
| Al(iBu) ₃ utilizado (mg) | 100 | 200 |
| $\frac{Al}{Ti}$ (proporción molar) | 84 | 23,8 |
| Duración (h) | 1,5 | 1,5 |
| Contenido en C ₃ H ₆ de la mezcla utilizada (mol/mol) | 0,90 | 0,90 |
| Presión parcial de H ₂ (kg/cm ²) absolutos) | 0,250 | 0,250 |
| Producción (g) | 48 | 112 |
| Actividad $\frac{g \text{ producto}}{h \times g \times TiCl_3}$ | 9800 | 8750 |
| Productividad $\frac{g \text{ producto}}{g. \text{ catal.}}$ | 12000 | 2200 |
| <u>EVALUACION DEL PRODUCTO FORMADO</u> | | |
| Contenido en C ₃ (mol %) | 29 | 36 |
| Cristalinidad PP/PE evaluada a los rayos X (%) | 0/5 | 0/7 |
| $\sqrt{\eta}$ xileno a 120° C (l/g) | 0,66 | - |



24.018

- Módulo G representa el módulo aparente de rigidez en torsión a 60º de arco y a 100ºC. en kg/cm^2 , determinado según el proyecto de recomendación 120 D 469.
- MFI es el índice de fluidez expresado en g/10 minutos, determinado según la norma ASTM D 1238 a 230ºC. bajo una carga de 2,16 kg.

5

La presente solicitud que corresponde a la -
 presentada en Francia con fecha 17 de Diciembre de -
 1.969, bajo el número 69 43 826, se acoge a los benefi-
 cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
 dad Industrial.

10

15

- REIVINDICACIONES -

20

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:

25

- 1.- Procedimiento de preparación de cataliza-
 dores del tipo Ziegler-Natta por reducción en un sopor-
 te inerte de un halogenuro de metal que pertenece a -
 los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica en su --

20.12.70

386512

**POOR
QUALITY**



24.11.70

5 estado de valencia máxima por un compuesto orgánico -
de un metal que pertenece a los grupos I a III de la
Tabla Periódica, caracterizado por que se impregna el
soporte con uno de los reactivos líquidos utilizados
para la formación del catalizador, porque el soporte
impregnado se introduce en el otro reactivo, porque -
se separa inmediatamente después de la introducción -
el producto obtenido del medio de reacción, porque -
después de un lavado, un secado y un tratamiento tér-
mico eventuales, se activa el producto obtenido por -
10 un compuesto orgánico de un metal que pertenece a los
grupos I a III.

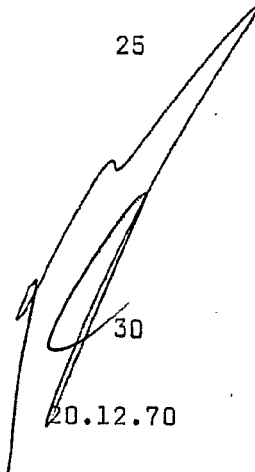
15 2.- Procedimiento según la reivindicación
1 caracterizado por el hecho de que el reactivo no -
soportado se utiliza en estado puro y en exceso con -
respecto al reactivo soportado.

3.- Procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque el reactivo no soportado está
disuelto en un disolvente.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación -
3 caracterizado porque el catalizador formado se re-
mueve en el disolvente del reactivo no soportado.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación
3 caracterizado porque se opera en presencia de un -
disolvente volátil que tiene un punto de ebullición -
superior a la temperatura de reacción en las condicio-
nes de presión utilizadas para esta reacción.

30 6.- Procedimiento según una cualquiera de -
las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el -
soporte impregnado por el compuesto de metal que per-


30
20.12.70

386512

24 Dic.



tenece a los grupos I a III de la Tabla Periódica se -
introduce en el halogenuro de metal que pertenece a -
los grupos IVa, Va y VIa.

5 7.- Procedimiento según una cualquiera de -
las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la -
reacción de reducción se efectúa a una temperatura su-
perior a 0°C.

10 8.- Procedimiento según una cualquiera de -
las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el -
soporte está constituido por esferas compuestas de par-
tículas elementales aglomeradas.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado porque las esferas tienen un diámetro -
medio del orden de 50 a 250 micras y están constituf-
das por partículas elementales de un diámetro medio -
del orden de 0,2 a 2 micras.

20 10.- Procedimiento según una cualquiera de -
las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el -
halogenuro de metal que pertenece a los grupos IVa, -
Va ó VIa es un tetracloruro de titanio o de vanadio.

11.- Procedimiento según una cualquiera de -
las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el -
compuesto orgánico de un metal que pertenece a los gru-
pos I a III es un aluminio trialcohilo.

25 12.- Procedimiento de preparación de catali-
zadores del tipo Ziegler-Natta.

Tal y como se ha descrito en la Memoria -
que antecede y con los fines que se han especifica--
do.

30

20.12.70



24

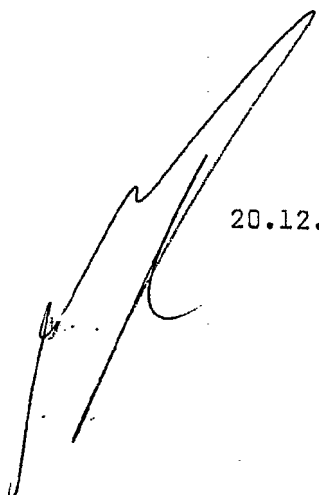
Esta Memoria consta de venticuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

24 DIC. 1970

P.A.

For Recd.
For Recd.



20.12.70/RTA.-

- 24 -

386512