

388922

388922

P.- 46.968

NOH-B-
MDL/AMD
Cas S. 69/41



4 MAR 1971

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY ET CIE.

entidad / ~~nacionalidad~~ belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA POLIMERIZACION Y
COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS"

(Clase Internacional 608f)

388922



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

En la solicitud de patente española 374.898 del 24.12.1969, la firma solicitante ha descrito catalizadores para la polimerización y copolimerización a baja presión de olefinas, caracterizados porque están constituidos por:

a) un compuesto organometálico y

b) 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.

Según esta solicitud de patente, el compuesto sólido de un metal bivalente se escoge entre hidroxicloruros, halogenuros parcialmente hidroxilados, óxidos, hidróxidos complejos, alcoholatos, sales de oxácidos inorgánicos y sales de ácidos orgánicos monocarboxílicos o policarboxílicos de magnesio, calcio, zinc, manganeso, cobalto o níquel.

Por otro lado, en la patente USA 3.205.177 del 10.9.1963 a nombre de CABOT CORP., se ha mostrado que se pueden obtener catalizadores de polimerización de olefinas haciendo reaccionar un sólido hidroxilado finamente dividido, tal como una sílice pirogenada sucesivamente con una cantidad, calculada estequiométricamente con relación a los grupos OH superficiales del sólido, de un compuesto orgánico de un metal alcalino, por ejemplo butil-litio, y después con un halogenuro de un metal del grupo VIIa, en par



5 ticular hexafluoruro de manganeso, en cantidad igual a $1/3$ de mol-gramo por mol-gramo de metal alcalino que ha reaccionado con el sólido. El sólido resultante constituye, en combinación con un compuesto organometálico de los grupos I a III, un catalizador de polimerización de olefinas.

10 No obstante, la actividad de estos catalizadores es muy pequeña dado que se muestra que éstos no producen más de 75 g de polietileno por gramo de catalizador sólido. Este polietileno presenta además un peso molecular tal que es prácticamente imposible emplearlo en la práctica.

15 La firma solicitante ha encontrado catalizadores y un procedimiento de polimerización de olefinas que no presentan los inconvenientes de los precedentes y que por el contrario proporcionan una actividad muy elevada de productos fáciles de emplearse en la práctica.

20 El presente invento concierne a un procedimiento perfeccionado para la polimerización y copolimerización de olefinas por medio de catalizadores, que comprenden: un compuesto organometálico de un metal de los grupos Ib, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica;

25 un elemento catalítico sólido obtenido haciendo reaccionar un soporte sólido escogido entre sílice, alúmina y sílice-alúmina, con un compuesto de fórmula MR_nX_{m-n} donde M es un metal escogido entre aluminio y magnesio, R es un radical hidrocarbonado escogido entre los radicales alcoholo ramificados o no ramificados, alqueno, cicloalcoholo, arilo, arilalcoholo, alcoholarilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es hidrógeno o un halógeno, m es la valencia de M y n es un número entero tal que $1 \leq n < m$, separando el producto sólido de la reacción, y hacien

30

388922



do reaccionar este producto con un exceso de un derivado halo
genado de un metal de transición.

El soporte sólido que se hace reaccionar con el
compuesto de fórmula $MR_n X_{m-n}$ es un óxido de silicio o de alu
5 minio o de un silicato de aluminio (sílice-alúmina).

Se utiliza preferentemente un sólido preparado
con vistas a una utilización como soporte catalítico, por
ejemplo una sílice o una sílice-alúmina preparada especial
mente para servir como soporte de catalizador en los proce
10 dimientos bien conocidos de preparación de polietileno de
alta densidad. Se puede emplear también una alúmina del ti
po de las utilizadas como soportes de catalizadores y pre
ferentemente una alúmina "gamma" o una alúmina calentada a
alta temperatura (500-800°C).

15 Estos sólidos se escogen generalmente entre los
que presentan una gran superficie específica, por ejemplo
superior a 150 m²/g y preferentemente superior a 300 m²/g
y un volumen elevado de poros, ventajosamente comprendido
entre 0,3 ml/g y 2 ml/g.

20 La granulometría del soporte sólido no es críti
ca, pero condiciona a la del polímero o copolímero prepara
do. Se la escoge preferentemente en el margen de 10 a 500
micras y preferentemente de 20 a 150 micras, para evitar
las obstrucciones o taponamientos que podrían producir par
25 tículas de soporte demasiado finas.

Los soportes, antes de cualquier impregnación,
son sometidos a un tratamiento por calentamiento prolonga
do a temperatura elevada para secarlos perfectamente y even
tualmente para activarlos. En efecto, es esencial que los
30 soportes sólidos estén bien secos antes de ser impregnados,

388922

4



dado que el agente de impregnación reacciona generalmente con el agua.

El agente de impregnación es un compuesto organometálico de fórmula MR_nY_{m-n} donde M es aluminio o magnesio, R es un radical hidrocarbonado saturado o no saturado, alifático, alicíclico o aromático que puede contener de 1 a 20 átomos de carbono, X puede ser hidrógeno, un halógeno, m es la valencia de M, y por lo tanto es 2 ó 3, y n es un número entero tal que $1 \leq n \leq m$ y vale por lo tanto 1, 2 ó 3.

Generalmente, se prefiere utilizar, para esta primera impregnación, trialcohol-aluminios tales como trimetil-, trietil-, triisobutil-, tri-n-hexil-, tri-isooctil- y trihexadecil-aluminio. No obstante, se pueden emplear también polímeros de alcoholaluminio-dieno tales como isoprenilaluminio y derivados alicíclicos o aromáticos tales como trifenilaluminio, triciclohexilaluminio y tribencilaluminio, o también halogenuros o hidruros de alcoholaluminio tales como hidruro de dibutil-aluminio, cloruro o fluoruro de dietilaluminio, bromuro de dipropilaluminio y dicloruro de etilaluminio.

Entre los derivados de magnesio, pueden utilizarse los dialcohol-magnesios tales como dimetil- y dietilmagnesio, difenil-magnesio y preferentemente los halogenuros de alcoholmagnesio, también llamados reactivos de Grignard. Entre estos, se pueden hacer resaltar bromuro y yoduro de butilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio y cloruro de fenilmagnesio.

La productividad del catalizador y las propiedades físicas del polímero son influenciadas por la naturaleza del agente de impregnación. Así es como en la polimeriza-

388922



ción de etileno, los trialcohilaluminios conducen generalmente a polímeros con índice de fusión muy pequeño y susceptible de ser medido únicamente bajo fuerte carga (índice de fusión con elevada carga).

5 Por el contrario, los derivados de magnesio proporcionan catalizadores que conducen a polietilenos de peso molecular que presenta un valor medio, pero caracterizados por una elevada tensión de cizallamiento crítico asociada con una distribución relativamente estrecha de los pesos
10 moleculares, propiedades que generalmente son incompatibles y que a pesar de ello son muy deseadas.

La reacción entre el soporte sólido y el agente de impregnación se realiza según cualquier procedimiento compatible con las propiedades del compuesto organometálico utilizado. Así se puede emplear el compuesto organometálico:
15

- al estado de gas o de vapor, puro o en mezcla con un gas inerte;

- al estado líquido, puro o diluido con un líquido inerte, para poner en suspensión al soporte sólido.
20

Un modo preferido de impregnación consiste en poner primero al soporte sólido en suspensión en un diluyente.

Generalmente, se escoge como diluyente un alcano, un cicloalcano, por ejemplo hexano o ciclohexano, o un éter tal como éter dietílico o tetrahidrofurano. Se trabaja preferentemente en un recipiente cerrado bajo barrido con un gas inerte tal como nitrógeno y se agita durante toda la duración de la impregnación.
25

A la suspensión del soporte sólido en el diluyente se añade el agente de impregnación tal como esté o disuel
30



to en un disolvente. Este disolvente puede ser escogido idéntico al diluyente que sirve para poner en suspensión al soporte.

5 La duración de la impregnación no es crítica y está comprendida en general entre 10 minutos y 24 horas. Parece que en la mayor parte de los casos una impregnación de 30 minutos es suficiente. Por toda la duración de la im-
10 pregnación, la suspensión de soporte sólido es mantenida a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la de ebullición del diluyente a presión normal. Prefe-
rentemente, la temperatura es mantenida entre 25 y 60°C.

15 La concentración de la suspensión en agente orga-
nometálico de impregnación no es crítica desde el momento que se sobrepasa un valor límite inferior correspondiente a la cantidad total de agente de impregnación que se pue-
de fijar sobre el soporte.

Al final del periodo de impregnación, se hace ce-
sar la agitación y se separa el soporte sólido impregnado,
por ejemplo por filtración. El soporte impregnado es lava-
20 do a continuación por medio de un disolvente inerte de ma-
nera que se elimina el agente de impregnación en exceso.

En la etapa siguiente de la elaboración del ele-
mento catalítico sólido, el soporte sólido impregnado es
hecho reaccionar con un derivado halogenado de un metal de
25 los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica. El deriva-
do es escogido preferentemente entre los compuestos de ti-
tanio, vanadio, zirconio y cromo. Los mejores resultados
se obtienen con los derivados de titanio.

30 En calidad de derivado, se pueden utilizar los
halogenuros, los oxihalogenuros y los alcoxihalogenuros.

388922

4 MAR



Se prefiere utilizar los derivados bromados y clorados.

Cuando se emplean compuestos que comprenden radicales alcoxi, se escogen preferentemente entre aquellos cuyos radicales alcoxi, lineales o ramificados, comprenden de 1 a 20 átomos de carbono y más particularmente 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de compuestos utilizables son: $TiCl_4$, $TiBr_4$, VCl_4 , $VOCl_3$, $VOBr_3$, CrO_2Cl_2 , $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ y $Ti(OiC_3H_7)Cl_3$. Los mejores resultados se obtienen con $TiCl_4$.

Este tratamiento se debe llevar a cabo por medio de un exceso de este derivado. Se prefiere realizarlo en ausencia de cualquier diluyente, bajo presión atmosférica, en suspensión en el derivado del metal de transición mantenido al estado líquido a la temperatura a la que se trabaja. Esta temperatura está comprendida habitualmente entre 0 y 300°C y preferentemente entre 40 y 150°C. El tratamiento debe efectuarse al abrigo de la humedad. Se le prosigue por una duración suficiente para que se produzca fijación química del derivado de metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica.

En general, esta fijación se realiza al cabo de una hora aproximadamente. Después de la reacción, se recoge separadamente el elemento catalítico, que igualmente es sólido. Este puede ser sometido eventualmente a un tratamiento de extracción por medio del derivado utilizado para la reacción. Después de esto, es lavado generalmente por medio de un disolvente hidrocarbonado inerte tal como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano o sus mezclas. Este lavado permite eliminar los excesos de reactivos y los subproductos de la reacción que son sim



plemente adsorbidos sobre la superficie del elemento catalítico. A continuación puede ser secado por ejemplo en una corriente de gas inerte.

5 Después de la impregnación con un compuesto organometálico y después del tratamiento con un derivado de un metal de transición, el soporte sólido, el compuesto organometálico y el derivado están combinados químicamente. Ninguno de estos componentes del complejo activado puede ser separado por medios físicos tales como lavados por medio de disolventes.

10 En efecto, cuando se efectúa el análisis elemental del elemento catalítico después de lavado, se encuentra que el elemento catalítico contiene una cierta cantidad de metal de los grupos IVa, Va y VIa. Esta cantidad es superior a 0,1 mg/g y en general a 1 mg/g. Esto muestra que hay ciertamente fijación química del derivado.

15 El contenido del elemento catalítico en componentes activos tiene cierta 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 crítico.

20 Los catalizadores conforme al presente invento comprenden igualmente un compuesto organometálico, idéntico o diferente al compuesto organometálico utilizado como primer agente de impregnación, de fórmula $M'R_qY_p-q$ donde M' es un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb, tal como por ejemplo litio, magnesio, zinc, aluminio y estaño, R es un radical hidrocarbonado escogido entre radicales alcoholo ramificados o no, alqueno, cicloalcoholo, arilo,

388922



alcoholarilo, arilalcohilo que contiene de 1 a 20 y preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, e Y es un radical monovalente escogido entre halógenos, hidrógeno y radicales alcoxi y dialcoholamino; p es la valencia de M' y q es un número entero tal que $1 \leq q \leq p$. Los mejores resultados se logran con los alcoholaluminios.

Se pueden utilizar compuestos totalmente alcoholados, cuyas cadenas alcoholo comprenden en general de 1 a 20, y preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, y son de cadena recta o ramificada, tales como por ejemplo n-butil-litio dietilmagnesio, dietilzinc, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tri-n-dodecil-aluminio y tetrabutilestaño.

Se pueden utilizar igualmente los hidruros de alcoholaluminio en los cuales los radicales alcoholo comprenden también de 1 a 20 y preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, tales como hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de trimetilestaño. Son igualmente convenientes los alcohol halogenuros de metales en los cuales los radicales alcoholo comprenden también de 1 a 20, y preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, tales como sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio. Otros compuestos que también se pueden utilizar son los compuestos alcoholados de silicio, que comprenden al menos un enlace Si-M'.

Finalmente, se pueden utilizar también compuestos organoaluminicos obtenidos haciendo reaccionar trialcoholaluminios o hidruros de dialcoholaluminio cuyos radicales comprenden de 1 a 20 átomos de carbono con diolefinas que comprenden 4 a 20 átomos de carbono. Entre estos compuestos

4 MAR 1954



388.922

figuran los que son denominados comúnmente Isoprenilalumi
nios.

5 Los catalizadores obtenidos según el procedimien
to del invento se utilizan para la polimerización de olefi
nas con insaturación terminal cuyas moléculas contienen de
2 a 18, y preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, tales
como etileno, propileno, buteno-1, 4-metilpenteno-1 y hexe
no-1. Se utilizan igualmente para la copolimerización de
10 estas olefinas entre ellas, así como diolefinas que compren
den preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono. Estas dio
lefinas pueden ser diolefinas alifáticas no conjugadas ta
les como hexadieno-1,4, diolefinas monocíclicas no conju
gadas tales como 4-vinilciclohexeno, 1,3-divinilciclohexano,
cicloheptadieno-1,4 ó ciclooctadieno-1,5, diolefinas alicí
15 clicas que tienen un puente endocíclico, tales como dicio
lopentadieno o norbornadieno y diolefinas alifáticas conjuga
das tales como butadieno e isopreno.

Estos catalizadores son utilizados igualmente con
éxito para la preparación de homopolímeros de etileno y de
20 copolímeros que comprenden al menos 90% y preferentemente
95% en moles de etileno.

La polimerización se puede efectuar según cual
quier procedimiento conocido: en solución o en suspensión
en un disolvente o en un diluyente hidrocarbonado o también
25 en fase gaseosa. Para los procedimientos en solución o en
suspensión, se utilizan disolventes o diluyentes hidrocar
bonados inertes análogos a los utilizados para el lavado
del elemento catalítico: estos son preferentemente hidro
carburos alifáticos o cicloalifáticos tales como butano,
30 pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano o

388922



sus mezclas. Se puede realizar igualmente la polimerización en el monómero o en uno de los monómeros mantenidos al estado líquido.

5 La presión de polimerización está comprendida en general entre la presión atmosférica y 100 kg/cm^2 , preferentemente 5 a 50 kg/cm^2 . La temperatura es mantenida generalmente entre 20 y 120°C y preferentemente entre 60 y 100°C . La polimerización se puede efectuar en continuo o en discontinuo.

10 El compuesto organometálico y el elemento catalítico pueden ser añadidos separadamente al medio de polimerización. Se les puede poner en contacto igualmente a una temperatura comprendida entre -40 y 80°C por una duración que puede llegar hasta 2 horas, antes de introducirlos
15 en el reactor de polimerización. También se les puede poner en contacto en varias etapas, o también se puede añadir una parte solamente del compuesto organometálico delante del reactor, o también se pueden añadir varios compuestos organometálicos diferentes.

20 La cantidad total de compuesto organometálico empleado no es crítica; está comprendida en general entre $0,02$ y 50 milimoles por dm^3 de disolvente, de diluyente o de volumen de reactor, y preferentemente entre $0,2$ y 5 milimoles/ dm^3 .

25 La cantidad de elemento catalítico empleado es determinada en función del contenido en metal de los grupos IVa, Va y VIa del elemento. Se escoge habitualmente de manera que la concentración esté comprendida entre $0,001$ y $2,5$ y preferentemente entre $0,01$ y $0,25$ miliátomos-gramo
30 de metal por dm^3 de disolvente, de diluyente o de volumen



de reactor.

La proporción de las cantidades de compuesto organometálico y de elemento catalítico ya no es crítica. Se escoge en general de manera que la proporción de compuesto organometálico/metal de los grupos IVa, Va y VIa expresada en moles/átomo-gramo sea superior a 1 y preferentemente superior a 10.

El peso molecular medio de los polímeros preparados según el procedimiento del invento puede ser regulado por la adición al medio de polimerización de uno o varios agentes de modificación del peso molecular, tales como hidrógeno, dietilzinc o dietilcadmio, alcoholes o anhídrido carbónico.

La densidad de los homopolímeros preparados según el procedimiento del invento puede ser regulada igualmente por la adición al medio de polimerización de un alcóxido de un metal de los grupos IVa y Va de la Tabla Periódica. Así es como se pueden preparar polietilenos de densidad intermedia entre las de los polietilenos preparados según un procedimiento de alta presión y las de los polietilenos de alta densidad clásicos.

Entre los alcóxidos convenientes para esta regulación, son particularmente útiles los de titanio y de vanadio, cuyos radicales contienen cada uno de 1 a 20 átomos de carbono. Entre ellos, se pueden citar $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_8H_{17})_4$ y $Ti(OC_{16}H_{33})_4$.

El procedimiento del invento permite preparar diolefinas con productividades notablemente elevadas. Así, en la homopolimerización de etileno, la productividad expresada en gramos de polietileno por gramo de elemento ca

3889224 MAR



talítico excede de 100 e incluso frecuentemente de 500. Además, el contenido en metal de los grupos IVa, Va, VIa del elemento catalítico es relativamente baja. Por este hecho, la cantidad de estos metales, presentes al estado de residuo catalítico en el polímero, es igualmente pequeña. Por consiguiente, el polímero no debe ser depurado antes de su empleo, lo cual constituye una ganancia muy apreciable, dado que la depuración es la operación más costosa y más delicada en el acabado de los polímeros.

10 Gracias a los catalizadores del invento, se puede preparar polietileno con índice de fusión bajo y elevada tensión de cizallamiento crítico asociada con una distribución estrecha de los pesos moleculares, propiedades que son extremadamente difíciles de reunir por las técnicas co-
15 nocidas.

Las poliolefinas que presentan estas propiedades son particularmente interesantes para las aplicaciones en las que el tratamiento se efectúa por extrusión o extrusión-soplado. Permiten adoptar velocidades de extrusión particularmente elevadas sin que aparezca el fenómeno de rotura de circulación (fractura de fusión) y esto a pesar de su estrecha distribución de los pesos moleculares.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento y no son de ningún modo limitativos.

25 Ejemplo 1. Se somete a alúmina gamma- Ketjen 003 P con grandes poros a una trituración, y se aísla por tamizado la fracción comprendida entre 0,65 y 125 micras que posee una superficie específica de 327 m²/g y un volumen de poros de 1,55 ml/g.

30 La alúmina es sometida a un secado a 400°C duran



te 16 horas bajo una corriente de nitrógeno anhidro.

Se retiran 20 g de alúmina secada que se ponen en suspensión en 100 ml de hexano bajo una atmósfera de nitrógeno. A la suspensión mantenida a la temperatura ambiente se añaden progresivamente 0,15 moles-gramo de $(C_2H_5)_2MgCl$ en solución en éter. El reactivo de Grignard utilizado es un producto comercial. Se agita el conjunto durante 30 minutos. El producto sólido obtenido es filtrado, lavado con éter seco para eliminar el exceso de compuesto organo-
10 magnésiano y es secado bajo presión reducida. Contiene 52 g de magnesio por kg.

Este producto sólido es sometido a continuación a un tratamiento por medio de $TiCl_4$ puro calentado a reflujo a $136^{\circ}C$ durante 1 hora. El producto sólido resultante de este tratamiento es lavado a continuación con hexano hasta eliminación de los últimos vestigios de $TiCl_4$ y es
15 secado a $60^{\circ}C$ bajo corriente de nitrógeno seco. Contiene 46 g de magnesio, 33 g de titanio y 196 g de cloro por kg. La proporción atómica Mg/Ti es de 2,75.

Se toman 48 mg del producto así formado que se introducen con 100 mg de triisobutilaluminio en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. La proporción de triisobutilaluminio/titanio fijado, expresada por la proporción atómica Al/Ti, es de 14. El autoclave de acero inoxidable está provisto de un agitador de paletas. Se lleva la temperatura a $85^{\circ}C$ y se introducen etileno e hidrógeno bajo presiones parciales respectivas de 10 y 4 kg/cm^2 . Se mantiene constante la temperatura durante una hora igual que la presión, por adición de etileno.
25 no. Después de desgasificación del autoclave, se recogen
30

388922



30 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad de 60 g de polietileno/hora. g de sólido.kg/cm² de etileno ó 1720 g de polietileno/hora.g de titanio fijado.kg/cm² de etileno.

5 El polietileno obtenido posee un índice de fusión de 0,26 gramos por 10 minutos, medido según las normas ASTM D 1505-57 T e ISO/R 292-1963.

La distribución de los pesos moleculares de este polietileno es evaluada por el factor C_d , tal como se define en la solicitud de patente española 396.932 del 26.7.1969 a nombre de Solvay y C^{ie}.

El polietileno del ensayo posee un coeficiente C_d inferior a 6. La tensión de cizallamiento crítico, tal como se define en la patente francesa número 69.01 486 del 24.1.1969 a nombre de Solvay y C^{ie}., es superior a $11,5 \times 10^6$ dinas/cm².

Se observa que utilizando alúmina impregnada con RMgX, en donde R es un radical alcohilo y X un halogenuro, es posible obtener un polietileno que tiene una distribución estrecha de pesos moleculares pero una elevada tensión de cizallamiento crítico. Cuando se emplea óxido de magnesio tratado con trietilaluminio tal como se describe en el Ejemplo 2 de la patente francesa número 69. 01 486 del 24.1.1969 a nombre de Solvay y C^{ie}., se obtiene un polietileno de distribución más amplia de los pesos moleculares.

25 Ejemplo 2. Se triturara sílice Davison calidad 969 MS y se separa por tamizado la fracción comprendida entre 0,65 y 125 micras. La sílice así obtenida posee una superficie específica de 300 m²/g aproximadamente y un volumen de poros de 1,6 ml/g. La sílice es sometida a un secado a 280°C durante 16 horas bajo una corriente de nitró



geno seco. Es tratada como en el Ejemplo 1. El producto sólido obtenido después de la primera impregnación contiene 48 g de magnesio por kg. El producto sólido que resulta del tratamiento global contiene 43 g de magnesio, 42 g de titanio y 191 g de cloro por kg. La proporción atómica Mg/Ti es de 2,02.

Se toman 105 mg del producto sólido así formado, que se introducen con 200 mg de triisobutilaluminio en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. La proporción de activador-titanio fijado, expresada por la proporción atómica Al/Ti, es de 11,55. La polimerización tiene lugar tal como se describe en el Ejemplo 1.

Se obtienen 54 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad de 50 g de polietileno/hora.g de soporte.kg/cm² de etileno ó de 1225 g de polietileno/hora.g de titanio. kg/cm² de etileno.

El polietileno obtenido posee un índice de fusión de 0,4 g/10 minutos, una tensión de cizallamiento crítico superior a $11,5 \times 10^6$ dinas/cm² y un coeficiente de distribución de los pesos moleculares inferior a 6.

El soporte a base de SiO₂ proporciona un catalizador menos activo que el catalizador a base de Al₂O₃ del ejemplo 1 pero el polietileno obtenido posee un índice de fusión más elevado al mismo tiempo que mantiene una estrecha distribución de los pesos moleculares y una tensión de cizallamiento crítico muy elevada.

Ejemplo 3. Se seca alúmina gamma Ketjen tipo 003 P con grandes poros, tratada tal como en el Ejemplo 1, a una temperatura de 250°C durante 16 horas bajo una corriente de nitrógeno seco.

388922-4



Se ponen en suspensión 10 g de alúmina seca en 50 ml de hexano bajo atmósfera de nitrógeno y se añaden gota a gota 0,018 moles-g de $Al(C_2H_5)_3$ en solución en hexano. La agitación es mantenida durante 30 minutos a la temperatura ambiente. El producto sólido obtenido es filtrado y lavado con hexano. A continuación es tratado por medio de $TiCl_4$ calentado a reflujo a 136°C durante 1 hora. El producto sólido así obtenido es lavado con hexano hasta eliminación de cualquier vestigio de cloruro y es secado bajo corriente de nitrógeno seco. Contiene 71 g de titanio y 207 g de cloro por kg.

150 mg del producto así formado son introducidos con 100 mg de triisobutilaluminio en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. La proporción del activador al titanio fijado es expresada por la proporción atómica Al/Ti y vale 2,4.

Las condiciones de polimerización son las descritas en el Ejemplo 1.

Después de desgasificación del autoclave, se obtienen 39 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad específica de 368 g de polietileno/hora.g de Ti.kg/cm² de etileno.

El polietileno posee un índice de fusión bajo fuerte carga (HLMI) de 1,55 g/10 minutos.

Se ve que la naturaleza del compuesto organometálico de la primera impregnación ejerce una influencia sobre las propiedades del polímero.

Así, el trietilaluminio conduce a polímeros con índice de fusión muchísimo más bajo que el cloruro de etilmagnesio.



Ejemplo 4. Se trata alúmina activada Ketjen tipo B que tiene una superficie específica de $351 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $1,81 \text{ ml/g}$ a una temperatura de 700°C durante 16 horas bajo una corriente de nitrógeno, seco.

5 Se ponen en suspensión 10 g de alúmina secada en 50 ml de hexano bajo atmósfera de nitrógeno. En la suspensión mantenida a la temperatura ambiente y bajo agitación, se añaden progresivamente 0,06 moléculas-gramo de $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ Mg en solución en éter. La agitación es mantenida durante
10 30 minutos. El producto sólido obtenido es filtrado, lavado con éter seco y secado bajo presión reducida. A continuación es tratado con TiCl_4 puro calentado a reflujo a 136°C durante una hora. El producto sólido que resulta de este tratamiento es lavado a continuación con hexano hasta agotamiento del TiCl_4 y secado a 60°C bajo corriente de nitrógeno anhidro. Contiene 41 g de titanio y 182 g de cloro
15 por kg.

Se introducen 83 mg del producto así formado con 100 mg de triisobutilaluminio en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. La proporción atómica
20 del activador al titanio fijado Al/Ti vale 7,6.

La polimerización tiene lugar como en el Ejemplo 1. Después de desgasificación del autoclave, se recogen 113 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad específica de $3320 \text{ g de polietileno/hora.g de Ti.kg/cm}^2$ de etileno.
25 leno.

El índice de fusión del polietileno obtenido es de $0,51 \text{ g/10 minutos}$. La comparación de los ejemplos 1 y 4 muestra que el aumento de la temperatura de tratamiento térmico de la alúmina activada entraña un aumento de la actividad
30

388922



dad del catalizador y del índice de fusión del polietileno.

Ejemplo 5. Se somete a sílice Davison calidad 969 MS triturada a una temperatura de 600°C durante 16 horas bajo corriente de nitrógeno seco, después se la trata tal como se indica en el Ejemplo 3 sucesivamente con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y luego con TiCl_4 .

El sólido obtenido contiene: 22 g/kg de Al, 56 g/kg de Ti y 164 g/kg de Cl.

Un ensayo de polimerización realizado con 190 mg de este sólido y 100 mg de triisobutilaluminio en las condiciones especificadas en el Ejemplo 3 ha proporcionado 30 g de polietileno que presenta un índice de fusión bajo fuerte carga (21,3 kg) de 0,32 g/10 minutos. La actividad específica era de 720 g de PE/hora.g de Ti.kg/cm² de etileno.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 5 de Marzo de 1970, bajo el N^o 70 07852, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

1.- Procedimiento perfeccionado para la polimerización y copolimerización de olefinas caracterizado por que se trabaja en presencia de catalizadores constituidos



por: a) un compuesto organometálico; b) un sólido obtenido
 haciendo reaccionar un soporte escogido entre sílice, alú-
 mina y sílice-alúmina con un compuesto de fórmula $\frac{MR_n X_{m-n}}{n}$
 donde M es aluminio o magnesio, R es un radical hidrocarbo-
 5 nado que contiene 1 a 20 átomos de carbono, X es hidrógeno
 o un halógeno, m es la valencia de M, y n es un número en-
 tero tal que $1 \leq n \leq m$, separando el producto sólido de la
 reacción, haciendo reaccionar este producto con un exceso
 de un derivado halogenado de un metal de transición, y sepa-
 10 rando el producto sólido de la reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 ca-
 racterizado porque el primer constituyente (a) se escoge
 entre los compuestos organometálicos de fórmula $\frac{M'R Y_q}{q p-q}$
 donde M' es un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb,
 15 R es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 áto-
 mos de carbono, Y es un radical monovalente escogido entre
 halógenos, hidrógeno y radicales alcoxi y dialcoholamino,
 p es la valencia de M' y q es un número entero tal que
 $1 \leq q \leq p$.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
 racterizado porque el primer constituyente (a) se escoge
 entre trialcoholaluminios, halogenuros de alcoholaluminio
 y polímeros de alcoholaluminio-dieno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 25 racterizado porque los óxidos de aluminio, de silicio y las
 sílice-alúminas poseen una granulometría comprendida entre
 10 y 500 micras y preferentemente entre 20 y 150 micras.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 racterizado porque los óxidos de aluminio, de silicio o
 30 las sílice-alúminas poseen una superficie específica supe-

388922 4



rior a 150 m²/g y preferentemente a 300 m²/g, y un volumen de poros comprendido entre 0,3 y 2 ml/g.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico que se hace reaccionar con el soporte se escoge entre trialcoholalumi-
nios, halogenuros de alcoholmagnesio, y polímeros de alcohol aluminio-dieno.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado halogenado de un metal de transición se escoge entre cloruros, bromuros y oxihalogenuros de los metales de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción entre el compuesto organometálico primer constituyente (a) y el derivado halogenado de un metal de transición, expresada en moles/átomos-gramo es superior a 1 y preferentemente superior a 10.

20 9.- Procedimiento perfeccionado para la polimerización y copolimerización de olefinas.

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

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

Madrid,

P.A.

4 MAR 1971

ALBERTO GONZÁLEZ
Por Poderes

2.3.71

MJP/.-