

404551

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE
(CO)POLIMERIZACION DE OLEFINAS.

Solicitante NAPHTACHIMIE, Société Anonyme, entidad francesa,
residente en 203, rue du Faubourg Saint Honoré,
75-París 8^o, Francia.

Int. Cl.: <u> C01F </u>

La presente invención tiene por objeto nuevos catalizadores para la polimerización de olefinas. Estos catalizadores convienen principalmente para la polimerización o para la copolimerización de olefinas de fórmula

5. $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en la que R es un átomo de hidrógeno o un ra-

404351

- 2 -



dical alquilo de 8 átomos de carbono como máximo, con vistas a preparar polímeros o copolímeros de un peso molecular generalmente superior a 50.000. Estos catalizadores son particularmente interesantes en la polimerización o la copolimerización del etileno.

5. Es conocido, en la industria, polimerizar olefinas tales como el etileno, por medio de un sistema catalítico formado, por una parte, por un catalizador constituido por un compuesto de un metal de transición y, por otra parte, por un co-catalizador constituido por un compuesto organoaluminico tal como un trialquilaluminio o un cloruro de alquilaluminio. Para realizar polimerizaciones de este tipo, ya se ha propuesto utilizar, como catalizador, un compuesto obtenido por reducción, por medio de un compuesto organomagnesiano, de un compuesto de un metal de transición en el que el metal está en un estado de valencia elevado. Los catalizadores así obtenidos poseen una actividad superior a la de los catalizadores obtenidos por reducción de los compuestos de metales de transición por medio de reductores diferentes de los compuestos organomagnesianos. Se ha observado sin embargo que, incluso en condiciones de preparación rigurosamente controladas, era difícil obtener catalizadores de composición constante. Esta reproductibilidad insuficiente presenta evidentemente un inconveniente en la explotación industrial de los catalizadores.

10. Se ha encontrado ahora que es posible obtener, de manera muy reproducible, catalizadores de una actividad todavía mayor en la polimerización de olefinas, a partir de compuestos de metales de transición y de com-

15.

20.

25.

30.



puestos organomagnesianos.

- La invención tiene por tanto por objeto catalizadores aplicables a la polimerización de las olefinas, esencialmente constituidos por compuestos del magnesio y de metales de transición de los subgrupos IVA, Va y VIA de la clasificación periódica de los elementos, siendo preparados estos catalizadores por la reacción de compuestos organomagnesianos, hidrocarburos monohalogenados y derivados halogenados y/u orgánicos de los citados metales de transición tomados en un estado de valencia al menos igual a cuatro.
- 5.
- 10.

- Los metales de transición de los subgrupos IVA, Va y VIA de la clasificación periódica de los elementos, citados en el párrafo anterior, están constituidos por el titanio, el vanadio, el cromo, el zirconio, el niobio, el molibdeno, el hafnio, el tántalo, el tungsteno, el torio y el uranio.
- 15.

- Los derivados de metales de transición que responden a la fórmula general $Me X_{n-m} Y_m$, en la que Me es el metal de transición, X es un átomo de un halógeno, generalmente el cloro, Y es un agrupamiento orgánico tal como un radical alcoxi, n es la valencia media del metal de transición, la cual es como mínimo igual a 4 y m es un número entero o fraccionario de un valor igual o inferior a n.
- 20.
- 25.

- Estos derivados de metales de transición están constituidos ventajosamente por compuestos del titanio tetravalente, de fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m$ en la que X representa un halógeno, generalmente el cloro, R es un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 áto-
- 30.



mos de carbono y m es un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor entre 0 y 4. Los compuestos que responden a la fórmula precedente, en la que m es diferente de 0 y de 4, pueden obtenerse a partir de cantidades calculadas de un tetrahalogenuro de titanio, de fórmula TiX_4 , y de un tetratitanato de alquilo, de fórmula $Ti(OR)_4$, según una reacción de intercambio funcional que puede escribirse:



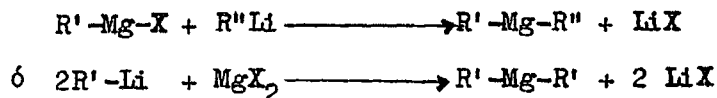
10. Los derivados de los metales de transición pueden elegirse igualmente entre halogenuros de vanadio tales como el tetracloruro de vanadio, el tetrabromuro de vanadio, el oxiclorigenuro de vanadio o el oxibromuro de vanadio.
15. Los catalizadores según la invención pueden prepararse a partir de una gran variedad de compuestos organomagnesianos. Estos se obtienen de cualquier manera conocida y principalmente según la técnica de Grignard que consiste en hacer reaccionar magnesio en estado metálico y un derivado orgánico monohalogenado de fórmula $R'-X$, en la que R' representa un radical hidrocarbonado tal como un agrupamiento alquilo y X un halógeno, generalmente el cloro o el bromo. Esta reacción de Grignard es frecuentemente realizada en presencia de cantidades importantes de un éter-óxido, tal como el óxido de etilo.
20. Los compuestos organomagnesianos mixtos formados, cuya fórmula es generalmente escrita de manera convencional bajo la forma $R'-Mg-X$, están constituidos entonces por éteratos disueltos en un exceso de éter-óxido.
25. Estos compuestos organomagnesianos solvatados por el éter-óxi-
- 30.



do pueden entonces utilizarse directamente en la preparación de los catalizadores de la invención; igualmente pueden utilizarse tras haber sido, previamente, desembarazados de los éteres-óxidos que les solvatan, por ejemplo, por calentamiento.

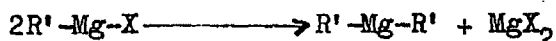
- 5.
- Los compuestos organomagnesianos pueden prepararse también directamente bajo una forma sustancialmente no solvatada, por reacción de magnesio metálico y de un compuesto orgánico monohalogenado tal como un halogenuro de alquilo; esta reacción se efectúa en el seno de un disolvente no polar tal como un hidrocarburo líquido y en ausencia de cantidades importantes de compuestos polares, tales como éteres-óxidos, susceptibles de solvatar los compuestos organomagnesianos; puede iniciarse por medio de cantidades catalíticas de yodo así como eventualmente por un poco de un éter-óxido tal como el óxido de etilo.
- 10.
- 15.
- Los compuestos organomagnesianos sustancialmente no solvatados obtenidos son en general poco solubles en el disolvente en el que se han preparado y se presentan, como consecuencia, bajo la forma de suspensiones que pueden utilizarse bajo esta forma o tras haber sido separadas del disolvente.
- 20.

- Los catalizadores según la invención pueden prepararse igualmente a partir de compuestos organomagnesianos que responden a la fórmula $R'-Mg-R''$, en la que R' y R'' representan agrupamientos hidrocarbonados tales como radicales alquilos. Estos compuestos, corrientemente designados bajo el nombre de organomagnesianos simétricos, pueden obtenerse por ejemplo a partir de compuestos organolíticos, según una de las dos reacciones siguientes:
- 25.
- 30.



Los compuestos organomagnesianos simétricos pueden prepararse igualmente a partir de compuestos organomagnesianos mixtos, según la reacción:

5.



Los compuestos organomagnesianos simétricos pueden aislarse entonces, tras separación de los halogenuros de litio o de magnesio formados. Generalmente son poco solubles en los disolventes no polares, salvo si están solvados por éteres-óxidos.

10.

Los hidrocarburos monohalogenados responden a la fórmula general $R'''-X$, en la que X representa un átomo de cloro o de bromo. El radical R''' está constituido preferentemente por un agrupamiento alifático saturado; igualmente puede estar constituido por un agrupamiento ciclánico o aromático. El radical R''' puede ser idéntico o diferente a los agrupamientos R' ó R'' de los derivados organomagnesianos.

15.

20.

Con el fin de obtener, de manera reproducible, catalizadores de elevada actividad, es preferible utilizar en la reacción cantidades de los diferentes reactivos tales que:

25.

- la relación del número de átomos del metal de transición al número de átomos de magnesio de los compuestos organomagnesianos sea igual o inferior a 0,33 y, preferentemente, comprendida entre 0,25 y 0,33. Esta condición puede expresarse de la forma siguiente:

$$Me/Mg \leq 0,33 \text{ y, preferentemente, } 0,25 < Me/Mg < 0,33$$

30.

- la relación del número de radicales orgánicos de los



hidrocarburos monohalogenados al número de radicales orgánicos de los compuestos organomagnesianos sea igual o superior a 1 y, preferentemente comprendida entre 1 y 2. Esta condición puede expresarse de la forma siguiente:

5. $R'''/R' + R'' \geq 1$ y, preferentemente, $1 < R'''/R' + R'' < 2$

Los catalizadores según la invención se preparan ventajosamente en el seno de disolventes inertes que constituyen un absorbedor térmico y que, por este hecho, regularizan la reacción. Hidrocarburos alifáticos, tales como el heptano o mezclas de hidrocarburos de origen petrolero convienen particularmente. La cantidad de disolvente inerte utilizada puede variar entre amplios límites; es cómodo, prácticamente, utilizar cantidades de disolventes inertes tales que en medio reaccional contengan entre 10 y 500 g de magnesio por litro.

10. La preparación de los catalizadores según la invención puede realizarse según diferentes variantes operatorias. Según una de las variantes de realización los diferentes reactivos se introducen en un disolvente inerte, a una temperatura suficientemente baja como para que la reacción no comience. La mezcla reaccional se calienta a continuación bajo agitación con el fin de iniciar la reacción, a continuación se mantiene a una temperatura suficiente como para que la reacción se mantenga, generalmente entre -20 y 150°C , durante una duración de algunos minutos a algunas horas, hasta desaparición casi total del compuesto del metal de transición en el disolvente.
20. Según otra variante de realización, los diferentes reactivos, con excepción bien del compuesto organomagnésiano, bien del hidrocarburo monohalogenado se introducen en el
- 25.
- 30.

404351-8 -



disolvente inerte; el conjunto se lleva, bajo agitación, a una temperatura suficiente para que la reacción comience, y el reactivo que falta se introduce progresivamente en el medio reaccional y la reacción se prosigue como precedentemente.

5.

Los catalizadores según la invención se presentan en forma de productos sólidos, finamente divididos, que pueden lavarse con varias recogidas por disolventes tales como hidrocarburos alifáticos, hasta desaparición prácticamente total de los compuestos halogenados en los disolventes de lavado. Los catalizadores así obtenidos pueden conservarse en estado seco o mejor en suspensión en la última carga de disolvente de lavado.

10.

Es importante realizar la preparación de los catalizadores y su conservación, al abrigo del aire y/o de la humedad.

15.

El análisis de los catalizadores así obtenidos muestra que estos contienen compuestos del magnesio que no presentan las propiedades reductoras de los compuestos organomagnesianos. Contienen además compuestos de los metales de transición reducidos; cuando estos metales de transición están constituidos por titanio, este está esencialmente en estado trivalente.

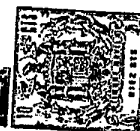
20.

La composición de los catalizadores puede variar entre límites bastante amplios, según la naturaleza y la cantidad de los diferentes reactivos utilizados. Se ha observado sin embargo que los catalizadores obtenidos en condiciones determinadas podían reproducirse sin dificultad en el transcurso de operaciones ulteriores.

25.

Los catalizadores así constituidos son aplicables

30.



a la polimerización o a la copolimerización de olefinas tales como el etileno y/o olefinas de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ en la que R representa un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono.

5. En este tipo de polimerización, los catalizadores según la invención están asociados preferentemente a co-catalizadores elegidos entre los compuestos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos tales como compuestos organoaluminicos de fórmula media $\text{AlZ}_n\text{X}_{3-n}$, en la que Z representa el hidrógeno y/o un agrupamiento alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno, preferentemente el cloro, y n es un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3. Estos co-catalizadores se utilizan ventajosamente en cantidades tales que la relación molecular:
Metales de los grupos II y III de los co-catalizadores/
metales de transición de los subgrupos IVa, Va y VIa de los catalizadores, esté comprendida entre 1 y 50.
- 10.
- 15.
20. Los catalizadores según la invención son particularmente aplicables a la polimerización de las olefinas según la técnica denominada de "baja presión" que consiste generalmente en operar bajo una presión inferior a 20 bares y a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C.
25. La polimerización puede realizarse en el seno de un líquido en el que el catalizador esté dispersado, pudiendo ser este líquido el monómero licuado o un hidrocarburo alifático saturado; la polimerización puede efectuarse igualmente en fase gaseosa, en ausencia de cualquier diluyente líquido. En el transcurso de la polimerización,
- 30.



es posible actuar sobre el peso molecular medio del polí-
mero formado por intermedio de un limitador de cadenas
tal como el hidrógeno en proporciones moleculares, con re-
lación a la olefina a polimerizar, generalmente compren-
didas entre 10 y 80 %.

5.

La polimerización se detiene cuando el polímero
alcanza el peso molecular medio deseado que está compren-
dido generalmente entre 50.000 y 1.000.000. Debido a la
elevada actividad de los catalizadores de la invención,
los polímeros obtenidos contienen en general menos de 100
ppm e incluso frecuentemente menos de 50 ppm de metales
de transición y pueden utilizarse en aplicación sin haber
sufrido tratamiento de purificación.

10.

Ejemplo 1

15. a/ Preparación del catalizador.

Se prepara en primer lugar cloruro de n-butil-
magnesio, en un reactor de acero inoxidable de 5 litros
provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante de
reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de refri-
geración por circulación de un fluido en una doble cami-
sa. Se introduce en el reactor, bajo atmósfera de nitró-
geno y a la temperatura ambiente:

20.

- 21,9 g (900 m.moles) de magnesio en polvo

- 600 ml de heptano seco

25.

- 83,3 g (900 m.moles) de cloruro de n-butilo

- un cristal de yodo.

El medio reaccional se calienta a 75°C, la
reacción comienza y se mantiene en estas condiciones du-
rante 2 horas. Se obtiene así una suspensión de 900 m.mo-
les de cloruro de n-butilmagnesio en el heptano.

30.



5. Siempre bajo atmósfera de nitrógeno, se calienta a 75°C la suspensión de cloruro de n-butilmagnesio y se introducen progresivamente en 2 horas, por medio de una bomba dosificadora, una solución de 57 g (300 m.moles) de tetracloruro de titanio y de 83,3 g (900 m.moles) de cloruro de n-butilo en 350 ml de heptano.

Terminada la introducción, se mantiene el medio reaccional a 75°C bajo agitación durante 1 hora.

10. El precipitado pardo-negro obtenido se lava con varias recogidas con heptano. La composición del catalizador seco es la siguiente (% en peso):

Ti : 8,3 - Mg : 18,2 - Cl : 73,5

b/ Polimerización del etileno

15. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros idéntico al precedente, se introducen sucesivamente bajo atmósfera de nitrógeno:
- 2 litros de heptano que se calienta a 70°C, a continuación
 - 0,45 g (4 m.moles) de trietilaluminio,
 - una cantidad de catalizador que corresponda a 0,5 miligramos-gramo de titanio.
- 20.

25. Una vez calentada la mezcla a 75°C, se introduce hidrógeno en el reactor hasta que la presión alcance 6 bares, a continuación etileno a un caudal de 160 g/hora. Al cabo de 7 horas, se recogen 1.120 g de un polietileno que, sin ser tratado por un alcohol con vistas a eliminar los restos catalíticos, no contiene más que 20 ppm (partes por millón en peso) de titanio.

30. El polietileno posee una masa volúmica aparente (MVA) de 0,44 g/cm³ y un índice de fluidez bajo una carga de 2,16 kg (IF₂) de 1,6.

Ejemplo 2

- Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, haciendo variar sin embargo las cantidades de ciertos reactivos como se ha indicado en la tabla I. El catalizador obtenido se somete al mismo ensayo de polimerización del etileno que en el ejemplo 1. La cantidad de polímero obtenido y el contenido en titanio de este último figuran en la tabla I.

Ejemplo 3

10. Se opera como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se prepara el cloruro de n-butilmagnesio en presencia de 25 ml de óxido de etilo.

Los resultados obtenidos en la polimerización del etileno figuran en la tabla I.

15. Ejemplo 4

a/ Preparación del catalizador.

Se prepara en primer lugar cloruro de n-butilmagnesio de la misma forma que en el ejemplo 1 a/.

20. En un reactor de vidrio de 1 litro, provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante de reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de refrigeración, se introducen bajo atmósfera de nitrógeno a la temperatura ambiente:

25. - 25,65 g (135 m.moles) de tetracloruro de titanio
- 46,25 g (500 m.moles) de cloruro de n-butilo
- heptano hasta un volúmen de 300 ml.

30. Una vez llevada la mezcla a 75°C, se introducen en la misma progresivamente en 1 hora 30, 46,7 g (400 m.moles) de cloruro de n-butilmagnesio en suspensión en 500 ml de heptano. Se mantiene la mezcla reaccional



bajo agitación a 75°C durante 2 horas.

El precipitado pardo-negro obtenido se lava con varias recogidas con heptano. La composición del catalizador seco es la siguiente (% en peso):

5. Ti : 8,9 - Mg : 18,9 - Cl : 72,2

b/ Polimerización del etileno

Se opera como en el ejemplo 1 b/; se recogen 1.050 g de un polietileno que contiene 22 ppm de titanio. Su MVA es igual a 0,32 g/cm³ y su índice de fluidez, bajo una carga de 2,16 kg, es de 1,6.

10.

Ejemplo 5

a/ Preparación del catalizador

Se prepara en primer lugar cloruro de etil-magnesio en un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante de reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de refrigeración por circulación de fluido en una doble camisa.

15.

Se introducen en el reactor, bajo atmósfera de nitrógeno, sucesivamente a la temperatura ambiente:

- 20.
- 24,3 g de magnesio en polvo
 - 300 ml de heptano seco
 - 4,5 g de etilo puro
 - 40 ml de óxido de etileno.

25.

La reacción comienza inmediatamente. Se introduce progresivamente en el medio reaccional una mezcla de 64,5 g de cloruro de etilo y de 200 ml de heptano; esta introducción se efectúa gota a gota, con el fin de mantener este medio reaccional en ligero reflujo, hacia 20°C. Una vez terminada esta introducción, se mantiene, por ca-

30.

lentamiento, el medio en reflujo durante 2 horas. Se ob-



tiene así una suspensión de 1 mol de cloruro de etil-magnesio en heptano.

- Tras haber llevado la suspensión de cloruro de etil-magnesio a 60°C, se introduce progresivamente en una hora, siempre bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla compuesta de:
- 47,5 g (0,250 moles) de tetracloruro de titanio
 - 64,5 g (1 mol) de cloruro de etilo
 - heptano, con el fin de completar el volúmen a 200 ml.
5. Se mantiene el medio reaccional bajo agitación durante 1 hora a 60°C. El precipitado pardo-negro obtenido se lava con varias recogidas con heptano. Su composición ponderal es:
- Ti : 9,4 % ; Mg : 19,8 % ; Cl : 70,8 %
10. b/ Polimerización del etileno
- Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 b/.
- Se recogen 980 g de polietileno cuyo contenido en titanio es 24 ppm y cuyo índice de fluidez, bajo una carga de 2,16 kg, es 3,1.
15. c/ Ensayo comparativo
- Se prepara cloruro de etilmagnesio de la manera descrita en el ejemplo 5 a/ anterior. La solución de cloruro de etilmagnesio en heptano se lleva a continuación a 60°C y se introducen progresivamente en 2 horas aproximadamente una solución de 95 g (0,5 moles) de tetracloruro de titanio en 500 ml de heptano. El precipitado formado se lava con varias recogidas con heptano.
20. El catalizador obtenido se utiliza en la polimerización de etileno, en condiciones próximas a las des-
25. 30.



critas en el ejemplo 1 b/. Se comprueba que para obtener velocidades de polimerización sensiblemente iguales, es necesario utilizar 2 miliatomos-gramos de titanio y 8 milimoléculas de trietilaluminio.

5. Tras 8 horas de polimerización, se obtienen 1.320 g de un polietileno que contiene 70 ppm de titanio.

Ejemplo 6

a/ Preparación del catalizador.

10. Se prepara en primer lugar cloruro de etil-magnesio como en el ejemplo 5 a/. Se purga por medio de nitrógeno seco un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento o de refrigeración.

Se introduce a la temperatura ambiente:

15. - 80 g (0,900 moles) de cloruro de etil-magnesio
- heptano, con el fin de completar el volumen a 700 ml.

Tras haber llevado la mezcla a 80°C, se introduce progresivamente en 2 horas, una mezcla compuesta de:

20. - 57 g (0,300 moles) de tetracloruro de titanio
- 83,3 g (0,9 moles) de cloruro de n-butilo
- heptano con el fin de completar el volumen a 400 ml.

Se mantiene el medio reaccional bajo agitación durante 1 hora a 80°C. El precipitado pardo-negro obtenido se lava con varias recogidas con heptano. Su composición ponderal es:

25. Ti : 10,2 % ; Mg : 18,5 % ; Cl : 71,3 %

b/ Polimerización de etileno.

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, se introduce sucesivamente:

30. - 2 litros de heptano

404351

- 16 -



- 0,8 g (4 moles) de triisobutilaluminio
- una cantidad de catalizador que corresponde a 0,5 mili-átomos-gramo de titanio.

5. Una vez calentado el medio reaccional a 75°C, se introduce hidrógeno en el reactor hasta obtener una presión de 6 bares, a continuación etileno a un caudal de 160 g/hora.

10. Tres 6 horas de polimerización se recogen 950 g de un polietileno que tiene un contenido en titanio de 22 ppm. Su índice de fluidez bajo una carga de 2,16 kg es 2,8.

Ejemplo 7

a/ Preparación del catalizador.

15. Se purga por medio de nitrógeno seco un reactor de vidrio de 1 litro provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante de reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de refrigeración.

Se introduce en el reactor, bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura ambiente:

- 20.
- 24,3 g de magnesio en polvo + un cristal de yodo
 - 300 ml de heptano
 - 10 ml de cloruro de sec-butilo
 - 120 ml de óxido de etilo.

25. A 55°C, se introducen progresivamente en el medio reaccional una mezcla de 110 ml de cloruro de sec-butilo y de 100 ml de heptano. Esta introducción se efectúa gota a gota, con el fin de mantener este medio reaccional en ligero reflujo. Una vez terminada esta introducción, se mantiene, por calentamiento, el medio en reflujo durante una hora. Se obtiene cloruro de sec-butilmagnesio, cu-

30.



ya mayor parte, aproximadamente 70 %, está disuelta en el heptano.

5. Sin separar la parte de cloruro de sec-butilmagnesio en suspensión, se añaden 70 ml de dioxano. Se forma un precipitado de dioxanato de cloruro de magnesio que se filtra y se lava por una mezcla de 500 ml de heptano y de 50 ml de óxido de etilo. El filtrado y la solución de lavado se reúnen y se calientan con el fin de eliminar el óxido de etilo. Se obtiene así una solución de 400 milimoles de di-sec-butilmagnesio en heptano.

10. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, se introduce, bajo atmósfera de nitrógeno:

- 350 mmoles de di-sec-butilmagnesio
- heptano, con el fin de completar el volumen a 700 ml.

15. Tras haber llevado la temperatura del medio a 80°C, se introduce progresivamente en 2 horas, una mezcla de:

- 120 mmoles de tetracloruro de titanio
- 700 mmoles de cloruro de n-butilo en 400 ml de heptano.

20. El medio se mantiene a continuación una hora a 80°C bajo agitación.

El precipitado pardo-claro obtenido se lava con varias recogidas con heptano. Su composición ponderal es:

Ti : 6,1 % ; Mg : 18,2 % ; Cl : 75,7 %

25. b/ Polimerización del etileno.

Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 b/.

30. Se recogen 1.010 g de polietileno cuyo contenido en titanio es 20 ppm y cuyo índice de fluidez bajo una carga de 2,16 kg es 1,4.

Ejemplo 8

5. Se opera como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se reemplaza el tetracloruro de titanio con una mezcla equimolecular de tetracloruro de titanio y de titanato de n-propilo.

Los resultados obtenidos están indicados en la tabla I.

Ejemplo 9

10. Se opera como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utiliza tetracloruro de vanadio en lugar de tetracloruro de titanio.

Los resultados obtenidos están indicados en la tabla I.

Ejemplo 10

15. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de una agitación mecánica, se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno, 2 litros de heptano a la temperatura ambiente. Tras haber calentado el heptano a 60°C, se introduce:

20. - 0,6 g (5 mmoles) de cloruro de dietilaluminio
- una cantidad de catalizador preparada como en el ejemplo 1, que corresponda a 2 miliátomos-gramo de titanio.

25. El medio reaccional se mantiene a 60°C, y se introduce en el mismo propileno a un caudal suficiente para mantener la presión a 5 bares en el transcurso de la polimerización.

Tras 6 horas de polimerización, se recogen 410 g de polímero.



T a b l a I

Ejemplo	Preparación del catalizador			Polímero	
	Compuesto organo-magnesiano (moles)	TiCl ₄ (moles)	Hidrocarburo monohalogenado (moles)	Peso (g)	Ti (ppm)
1	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9	0,3	n-C ₄ H ₉ Cl=0,9	1120	20
2	n-C ₄ H ₉ MgCl = 1	0,25	n-C ₄ H ₉ Cl= 1	980	24
3	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9 (preparado en presencia de óxido de etilo)	0,3	n-C ₄ H ₉ Cl=0,9	1010	21
4	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,4	0,135	n-C ₄ H ₉ Cl=0,5	1050	22
5	C ₂ H ₅ MgCl = 1	0,25	C ₂ H ₅ Cl = 1	980	24
6	C ₂ H ₅ MgCl = 0,9	0,3	n-C ₄ H ₉ Cl=0,9	950	22
7	(sec-C ₄ H ₉) ₂ Mg=0,35	0,12	n-C ₄ H ₉ Cl=0,7	1010	20
8	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9	(TiCl ₄ =0,15 (Ti(OC ₃ H ₇) ₄ =0,15)	n-C ₄ H ₉ Cl=0,9	1030	20
9	n-C ₄ H ₉ MgCl = 0,9	VCl ₄ = 0,3	n-C ₄ H ₉ Cl=0,9	840	V-41

N O T A

- Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº PV.71.23862 de 30 de junio de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido in-
- 5.
- 10.

404351

- 20 -



vento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE (CO)POLIMERIZACION DE OLEFINAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de (co)polimerización de olefinas, del tipo que comprenden compuestos del magnesio y de metales de transición de los subgrupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar compuestos organomagnesianos, hidrocarburos monohalogenados y derivados halogenados y/u orgánicos de los citados metales de transición tomados en un estado de valencia al menos igual a cuatro a una temperatura comprendida entre -20 y $+150^{\circ}\text{C}$, en cantidades tales que: la relación del número de átomos del metal de transición al número de átomos de magnesio de los compuestos organomagnesianos sea igual o inferior a 0,33; la relación del número de radicales orgánicos de los hidrocarburos monohalogenados al número de radicales orgánicos de los compuestos organomagnesianos sea igual o superior a 1.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos derivados del titanio, presentan la fórmula general $\text{TiX}_{4-m}(\text{OR})_m$ en la que X representa un átomo de halógeno tal como el cloro, R es un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m es un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor entre 0 y 4.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos derivados de metales de transición
- 20.
- 25.
- 30.





sición se eligen de entre tetracloruro de vanadio, tetrabromuro de vanadio, oxiclорuro de vanadio y oxibromuro de vanadio.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos hidrocarburos monohalogenados se eligen de entre derivados clorados y bromados de hidrocarburos alifáticos saturados.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos organomagnesianos son mixtos de fórmula $R'-Mg-X$, en la que R' representa un radical hidrocarbonado y X un átomo de halógeno.
15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos organomagnesianos son simétricos de fórmula $R'-Mg-R''$, en la que R' y R'' representan radicales hidrocarbonados.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los reactivos se hacen reaccionar en cantidades tales que: la relación del número de átomos del metal de transición al número de átomos de magnesio de los compuestos organomagnesianos esté comprendida entre 0,25 y 0,33; la relación del número de radicales orgánicos de los hidrocarburos monohalogenados al número de radicales orgánicos de los compuestos organomagnesianos esté comprendida entre 1 y 2.
25. 8.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de (co)polimerización de olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

Madrid, 28 JUN. 1972
NAPHTACHIMIE, Société Anonyme.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Gesta Fernández