

PATENTE DE INVENCION

BN 82.

F.P. 10-6-75

Int. Cl. ² : <i>CO8F</i>
415100

415100

415100

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CATALIZADORES SOLIDOS
APLICABLES A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS.

Solicitante: NAPHTACHIMIE, Société Anonyme, entidad francesa, residente en 20, rue de Frubour Saint Honoré, 75008 PARIS, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar catalizadores sólidos aplicables a la polimerización de las olefinas. Estos resultan convenientes en especial para la polimerización o para la copolimerización de las olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$, en la que R es un átomo de hi-



- drógeno o un radical 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 igualmente aplicables a la fabricación de ceras de poli~~ole~~finas que poseen un peso molecular, la mayoría de las veces comprendido entre 10.000 y 200.000. En una y otra de estas aplicaciones, estos catalizadores están particularmente adaptados a la polimerización del etileno solo o mezcla con otras olefinas.
- 5.
10. En la solicitud de patente francesa depositada el 4 de Diciembre de 1.970 bajo el número 70 43628 para "Catalizadores de polimerización de las olefinas preparados a partir de magnesio" así como la solicitud de patente francesa depositada el 30 de Junio de 1.971 bajo el número 71 23861 para "Catalizadores a base de magnesio aplicables a la polimerización de las olefinas", la Entidad solicitante ha descrito unos catalizadores aplicables a la polimerización de las olefinas, estando constituidos estos catalizadores por compuestos de magnesio y de metales de transición de los subgrupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos. De un modo general, estos catalizadores son preparados por la reacción de magnesio en estado metálico, de hidrocarburos monohalogenados y de compuestos de los metales de transición, siendo efectuada esta preparación en ausencia de oxidantes, tales como el oxígeno.
- 15.
- 20.
25. El análisis de los catalizadores anteriormente mencionados indica que contienen en especial, bajo forma combinada, magnesio y metales de transición, estando estos últimos metales, al menos en gran parte, en un estado de valencia inferior a aquél en el que han sido puestos en práctica en curso de la preparación de los catalizadores. Por ejemplo, cuando
- 30.



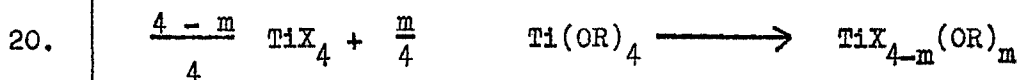
estos catalizadores son preparados a partir de compuestos de titanio tetravalente, al menos la mayor parte del titanio que contienen se encuentra en estado trivalente.

5. La Entidad solicitante ha encontrado ahora unos catalizadores a base de magnesio y de metales de transición cuya preparación comprende un tratamiento por medio de compuestos oxidantes y en los que él o los metales de transición se encuentran por término medio, en un estado de valencia superior a aquél en el que se encontraban en los catalizadores anteriormente mencionados. Por ejemplo, cuando estos catalizadores son preparados a partir de compuestos de titanio tetravalente, al menos una parte importante del titanio es intermediariamente reducida al estado trivalente antes de ser de nuevo oxidada al estado tetravalente.
- 10.
15. La invención ha dado por objeto unos catalizadores sólidos aplicables a la polimerización de las olefinas, estando estos catalizadores esencialmente constituidos por unos compuestos de magnesio y de metales elegidos entre los metales de transición de los subgrupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, siendo obtenidos estos catalizadores según un procedimiento que comprende, en una primera etapa la preparación de un compuesto sólido de magnesio y de un metal de transición por reacción de magnesio, de hidrocarburos monohalogenados y de derivados halogenados y/u orgánicos del citado metal de transición tomados en un estado de valencia al menos igual a cuatro, y después, en una segunda etapa, la puesta en contacto del compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, procedente de la reacción anterior, con un compuesto oxidante.
- 20.
- 25.
30. Los metales de transición de los subgrupos IVa, Va



y VIa de la clasificación periódica de los elementos, tratados en los párrafos siguientes, están constituidos por titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tántalo, tungsteno, torio y uranio.

- 5. Los derivados de los metales de transición puestos en práctica en la primera etapa del procedimiento de la invención, están ventajosamente constituidas por unos compuestos de titanio tetravalente, de fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m$ en la que X representa un átomo de un halógeno, generalmente cloro, R un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m un número entero o fraccionario que puede tomar todo valor de 0 a 4. Entre los compuestos del titanio corresponden a esta definición, pueden citarse a título de ejemplo el tetracloruro de titanio $TiCl_4$ o los tetratitanatos de alquilo, de fórmula $Ti(OR)_4$.
- 10. Los compuestos corresponden a la fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m$, 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 , según una reacción de intercambio funcional que puede escribirse:
- 15.



Los derivados de los metales de transición puestos en práctica en la primera etapa de la invención pueden también estar constituidos por halogenuros de vanadio, tales como el tetracloruro de vanadio.

- 25. Los hidrocarburos monohalogenados se eligen ventajosamente entre unos derivados clorados o bromados de hidrocarburos alifáticos saturados; responden entonces a la fórmula general $C_nH_{2n+1}X$, fórmula en la que X representa un átomo de cloro



ro o de bromo y n un número entero preferentemente comprendido entre 1 y 12. Los hidrocarburos monohalogenados pueden elegirse igualmente entre unos derivados ciclánicos o entre unos derivados aromáticos.

5. El magnesio está preferentemente constituido por magnesio de pureza elevada, puesto en práctica bajo la forma de polvo o de virutas. A fin de que la reacción entre el magnesio, los hidrocarburos monohalogenados y los compuestos de los metales de transición pueda comenzar rápidamente, sin ser precedida de un largo período de inducción, lo que perjudicaría considerablemente la fabricación industrial de los catalizadores, el magnesio es puesto en reacción desprovista de impurezas tales como las que resultan de la oxidación del metal.
10. En la práctica, el magnesio corrientemente disponible en la industria es activado antes de ser introducido en el medio reaccional en el seno mismo de este medio. La activación previa del magnesio puede por ejemplo consistir en una trituración de este metal en una atmósfera inerte o en el seno de un líquido inerte tal como un disolvente alifático; esta activación previa puede ser igualmente realizada por un tratamiento del magnesio por vapor de yodo. Es más cómodo sin embargo activar el magnesio en el seno del medio reaccional, por ejemplo introduciendo en este medio cantidades catalíticas de sustancias tales como el yodo o unos compuestos donadores de electrones como
15. alcoholatos de metales de los subgrupos Ia, IIa y IIIa de la clasificación periódica de los elementos, titanatos de alquilo o éteres-óxidos, en especial el etoxi-etano.
- 20.
- 25.

30. Es ventajoso efectuar la reacción entre el magnesio, los hidrocarburos monohalogenados y los compuestos de metales de transición con cantidades de reactivos tales que:



- la relación del número de moléculas de los hidrocarburos monohalogenados al número de los átomos de magnesio esté comprendida entre 0,5 y 10 y éste preferentemente comprendida entre 2 y 4,

5. - la relación del número de las moléculas de los compuestos de los metales de transición al número de los átomos de magnesio sea inferior a 0,5 y preferentemente inferior a 0,25.

10. Durante la preparación del compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, se ha observado que el valor de la relación del número de moléculas de hidrocarburo monohalogenado al número de los átomos de magnesio ejerce una influencia sobre la composición del compuesto. En efecto, cuando esta relación es inferior a un valor aproximadamente igual a 1,5, el compuesto obtenido contiene radicales orgánicos que proceden del hidrocarburo monohalogenado. Cuando por el contrario esta relación es igual o superior a un valor de 2 aproximadamente y que el derivado del metal del compuesto obtenido no pone ya en evidencia la presencia de radicales orgánicos.

15. Durante la preparación del compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, se ha observado que el valor de la relación del número de moléculas de hidrocarburo monohalogenado al número de los átomos de magnesio ejerce una influencia sobre la composición del compuesto. En efecto, cuando esta relación es inferior a un valor aproximadamente igual a 1,5, el compuesto obtenido contiene radicales orgánicos que proceden del hidrocarburo monohalogenado. Cuando por el contrario esta relación es igual o superior a un valor de 2 aproximadamente y que el derivado del metal del compuesto obtenido no pone ya en evidencia la presencia de radicales orgánicos.

20. Igualmente se ha observado que el metal de transición se reduce en curso de la reacción, en una cantidad tanto más importante cuanto que el medio reaccional contiene más magnesio. Así pues, cuando el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio tetravalente, se ha observado que haciendo obtener una reducción completa del titanio en estado trivalente, la reacción atómica Ti/Mg debería ser inferior o igual a 1/3 aproximadamente.

25. La reacción entre el magnesio, los hidrocarburos monohalogenados y los compuestos de metales de transición es ventajosamente efectuada en el seno de un líquido inerte que

30.



- constituye un volante térmico y que, por este motivo, regulariza la reacción. Hidrocarburos líquidos, y en especial los hidrocarburos alifáticos, tales como el n-heptano o unas mezclas de hidrocarburos de origen petrolífero, resultan particularmente convenientes. La cantidad de líquido inerte puesta en práctica puede variar dentro de amplios límites; resulta cómodo, prácticamente, utilizar cantidades de líquido inerte tales que el medio reaccional contenga entre 10 y 500 g de magnesio por litro.
- 5.
10. Esta reacción entre el magnesio, los hidrocarburos monohalogenados y los compuestos de metales de transición puede ser realizada según diferentes variantes operatorias. Tal es así que, por ejemplo, los diferentes reactivos pueden ser introducidos en un líquido inerte, a una temperatura suficientemente baja para que la reacción no comience; la mezcla reaccional es a continuación calentada bajo agitación, si es necesario tras la adición de un activante del magnesio, tal como un cristal de yodo, después es mantenida a una temperatura suficiente para que la reacción se mantenga, generalmente entre
- 15.
20. - 20 y 150°C durante una duración de algunos minutos a algunas horas. Según otra forma de realización, los diversos reactivos, a excepción o bien del magnesio o bien del hidrocarburo monohalogenado, son introducidos en el líquido inerte; siendo llevado el conjunto, bajo agitación, a una temperatura suficiente para que la reacción pueda comenzar, el reactivo que falta es introducido progresivamente en el medio reaccional y
- 25.
- la reacción es continuada como anteriormente.
- La evolución de la reacción puede ser observada por dosificación del compuesto de metal de transición en la fase líquida del medio reaccional. Cuando la concentración de
- 30.



este compuesto resulta nula o constante, la reacción es terminada y el compuesto sólido obtenido puede ser lavado por un disolvente, tal como uno o varios hidrocarburos alifáticos, hasta la desaparición prácticamente total de los compuestos halogenados en el disolvente de lavado. A continuación puede ser aislado y secado o conservado en suspensión en un disolvente.

- 5.
- El tratamiento oxidante al que es sometido el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición procedente de la primera etapa del procedimiento puede ser efectuado de diferentes maneras. Es así, por ejemplo, que este compuesto sólido puede ser puesto en contacto con el compuesto oxidante en el seno de un líquido inerte tal como el n-heptano o un disolvente petrolífero en el que es puesto en suspensión, pudiendo en especial estar constituido este líquido inerte por el medio de preparación del compuesto sólido. El compuesto oxidante es entonces dispersado en forma gaseosa en el líquido inerte o disuelto en este líquido. De un modo mas simple, el tratamiento oxidante puede ser realizado colocando el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición en estado sensiblemente seco en una atmósfera que contenga un oxidante gaseoso; esta forma de tratamiento oxidante puede ser efectuada ya sea de manera estática, estando el compuesto sólido en reposo en la atmósfera oxidante, o bien de manera dinámica, por ejemplo durante un transporte neumático del compuesto sólido por medio de un gas propulsor oxidante o durante la introducción del compuesto sólido en un reactor de polimerización de las olefinas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El compuesto oxidante está preferentemente constituido por oxígeno atómico o molecular, en forma pura o en forma de una mezcla gaseosa tal como aire seco. Igualmente puede estar constituido por un halógeno tal como cloro, bromo o yodo.

30.



Por razones de comodidad, el tratamiento oxidante es efectuado generalmente cerca de la temperatura ambiente o a una temperatura un poco superior. La duración del tratamiento oxidante depende de la naturaleza del compuesto de magnesio y del metal de transición, de la del oxidante, así como de la temperatura. Por ejemplo, la oxidación casi total por el oxígeno del aire de un compuesto de magnesio y de titanio, preparado a partir de tetracloruro de titanio, requiere 20 horas aproximadamente, a una temperatura próxima de 20°C. A una temperatura del orden de 100°C, esta duración puede ser descendida a 8 horas. Cuando se busca una oxidación incompleta del metal de transición, es necesario limitar o bien la duración del tratamiento, o bien la cantidad del compuesto oxidante puesto en práctica, siendo preferible este segundo método cuando se busca un grado preciso de oxidación del compuesto de metal de transición.

Igualmente es posible realizar un tratamiento físico del catalizador o del compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, a fin de modificar con ello la forma física o de seleccionar las partículas sólidas que poseen una granulometría determinada. Este tratamiento físico puede ser efectuado sobre el propio catalizador o sobre el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, o incluso durante la oxidación de este último compuesto. Este tratamiento físico puede en especial consistir en una trituración o en una elutriación, por ejemplo en una corriente de un gas tal como el oxígeno o el aire, con vistas a seleccionar las partículas de una dimensión comprendida entre dos límites determinados. Estos catalizadores que poseen una granulometría seleccionada son particularmente apropiados a la polimerización de las olefinas en fa-



se gaseosa.

Los catalizadores según la invención se presentan bajo la forma de productos sólidos generalmente finamente divi
didos. Su análisis muestra que contienen en especial, bajo

5. una forma combinada, magnesio que no presenta propiedades reductoras y metal de transición en un estado de valencia superior a aquél en el que se encontraba en el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición. En el caso de catalizadores a base de titanio o de vanadio, este metal de transición
10. se encuentra en gran parte en estado tetravalente.

Como ha sido señalado anteriormente, los catalizadores pueden contener igualmente radicales orgánicos.

- Los catalizadores según la invención están dotados de una gran actividad catalítica en la polimerización de las
15. olefinas, tanto en presencia de un dispersante líquido como en fase gaseosa; su actividad catalítica importante les distingue totalmente de los catalizadores a base de halogenuros de metales de transición reducidos, tales como el tricloruro de titanio. Cuando el metal de transición ha sido oxidado en su tota
lidad, los catalizadores de la invención presentan además la
20. ventaja de ser particularmente cómodos para utilizar en razón de su insensibilidad al oxígeno, contrariamente a los catalizadores anteriormente conocidos y mencionados mas arriba. Pueden por consiguiente ser conservados, pesados o introducidos
25. en los reactores de polimerización sin precauciones particulares. Su comodidad de utilización es incluso acrecentada por el hecho de que pueden, sin dificultad, recibir un tratamiento físico complementario, tal como una trituración o una elutriación.

30. Los catalizadores, objeto de la invención, son



- aplicables a la polimerización o a la copolimerización de las olefinas tales como el etileno y/o unas olefinas de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ en la que R representa un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono. En este tipo de polimerización, los catalizadores según la invención son preferentemente asociados a unos 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 unos compuestos organoaluminicos de fórmula media $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, en la que R representa hidrógeno y/o un agrupamiento alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, X un átomo de halógeno, preferentemente cloro y n un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3. Estos co-catalizadores son ventajosamente puestos en práctica 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.

- 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. La polimerización puede ser realizada en el seno de un líquido en el cual el catalizador es dispersado, pudiendo ser este líquido el monómero liquidado o un hidrocarburo alifático saturado; la polimerización puede igualmente ser efectuada en fase gaseosa en ausencia de diluyente líquido. Durante la polimerización, es posible actuar sobre el peso molecular medio del polímero formado por mediación de un limitador de cadenas tal como el hidrógeno introducido en proporciones moleculares, con respecto



- a la olefina a polimerizar, generalmente comprendidas entre el 10 y el 80%. La polimerización es detenida cuando el polímero alcanza el peso molecular medio deseado que está la mayoría de las veces comprendido entre 50.000 y 1.000.000 en el caso de
5. polímeros destinados a las aplicaciones usuales de las materias termoplásticas o generalmente entre 10.000 y 200.000 cuando se trata de ceras de poliolefinas. Debido a la elevada actividad de los catalizadores de la invención, los polímeros obtenidos no contienen mas que pequeñísimas cantidades de metales de
10. transición y pueden ser utilizados en aplicación sin tener que experimentar tratamiento de purificación.

EJEMPLO 1

a) Preparación del catalizador.

15. Se llena de nitrógeno seco un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante a reflujo y de un dispositivo de calentamiento o de enfriamiento. Se introducen sucesivamente a la temperatura ambiente:

20. - 24,3 g (1 átomo-gramo) de magnesio en polvo,
- 47,5 g (250 milimoles) de tetracloruro de titanio,
- 2,6 g (20 miliátomos-gramo) de yodo,
- n-heptano, a fin de completar el volumen a 800 ml.

25. El medio reaccional es llevado a 80°C bajo agitación. Se introducen entonces, por medio de una bomba 185 g (2 moles) de cloruro de n-butilo en 20 minutos.

El medio reaccional es a continuación mantenido a 90°C durante 5 horas.

30. El precipitado sólido es decantado, y el líquido

415100



que sobrenada es trasegado y reemplazado por n-heptano limpio. El precipitado pardo-negruczo obtenido tiene la composición ponderal siguiente:

Ti = 9,1% Mg = 19,8% Cl = 71,1%

5. Un análisis de este precipitado muestra que el titanio que contiene está prácticamente en su totalidad en estado trivalente.

10. El precipitado anterior, en suspensión en n-heptano, es entonces introducido y puesto bajo agitación en un matraz de vidrio de 1 litro provisto de un agitador mecánico. Por mediación de un conductor que desemboca en el fondo del matraz, se hace allí burbujear aire seco a un caudal de 120 l/h durante 8 horas, a la temperatura ambiente. El sólido oxidado es a continuación lavado por medio de n-heptano.
15. Un análisis del catalizador así obtenido muestra que el titanio que contiene está casi en su totalidad en estado tetravalente.

b) Polimerización del etileno.

20. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de una agitación mecánica, se introducen bajo atmósfera de nitrógeno 2 litros de n-heptano a la temperatura ambiente. Después de haber calentado el n-heptano a 70°C, se introducen:

- 0,79 g (4 milimoles) de triisobutilaluminio,
- una cantidad de catalizador correspondiente a 0,5 miliátomos-gramo de titanio.

25. Al ser calentado el medio reaccional a 80°C, se introduce allí hidrógeno hasta obtener una presión de 3,5 bares y después etileno a un caudal de 160 g/h. Después de 7 h de polimerización a una presión total máxima de 5 bares, se recogen 1.100 g de un polietileno cuya proporción en titanio es



de 22 partes por millón en peso (ppm) y cuyo índice de fluidez a 190°C y bajo una carga de 2,16 kg es de 6,5.

c) Ensayo comparativo.

- A título comparativo, se pone en suspensión en un matraz de vidrio de 1 litro, 2 g (10 milimoles) de tricloruro de titanio en 500 ml de n-heptano y se oxida este tricloruro de titanio como se ha descrito en l/a, haciendo burbujear en la suspensión de tricloruro de titanio aire seco a un caudal de 120 l/h durante 3 horas, a la temperatura ambiente.
- 5.
10. El tricloruro de titanio toma entonces un aspecto coposo.
- La polimerización del etileno es realizada como se ha descrito en l/b. Después de la introducción de hidrógeno hasta una presión de 2 bares, se introduce etileno a un caudal de 160 g/h. La polimerización no arranca entonces más que cuando la presión del reactor alcanza 10 bares y el caudal de etileno absorbido disminuye rápidamente.
- 15.
- Después de 6 horas de polimerización, se recogen 110 g de un polietileno de aspecto coposo, que tiene una masa volúmica aparente muy pequeña ($MVA = 0,22 \text{ g/cm}^3$) y una proporción de titanio residual de 215 ppm.
- 20.
- EJEMPLO 2
- a) Preparación del catalizador.
- Se opera como en el ejemplo 1 con la diferencia de que se pone en práctica en el reactor, a la temperatura ambiente:
- 25.
- 24,3 g (1 átomo-gramo) de magnesio en polvo,
 - 23,75 g (125 milimoles) de tetracloruro de titanio,
- 30.
- 35,55 g (125 milimoles) de titanato de n-propilo,

415 100



- n-heptano a fin de completar el volumen a 800ml.

5. El medio reaccional es entonces llevado a 80°C bajo agitación. Se introducen, por medio de una bomba, 185 g (2 moles) de cloruro de n-butilo en 5 horas. El medio reaccional es a continuación mantenido a 80°C durante 30 minutos.

El precipitado sólido es decantado, y el líquido que sobrenada es trasegado y sustituido por n-heptano limpio.

El precipitado pardo-negrusco obtenido tiene la composición ponderal siguiente:

10. Ti = 8,4% ; Mg = 17,0% ; Cl = 53,0% ; restos orgánicos: 21,6%.

El precipitado sólido es a continuación oxidado como en el ejemplo 1.

b) Polimerización del etileno.

15. Se opera como en el ejemplo 1/b con la diferencia de que el hidrógeno es introducido bajo una presión de 2 bares. Se recogen 1.090 g de un polietileno que contiene 23 ppm de titanio. El índice de fluidez del polímero a 190°C y bajo 2,16 kg es de 5,6, su amplitud de repartición molecular expresada por la relación MW/Mn es próxima de 4 y su masa volúmica aparente (M.V.A.) es de 0,43 g/cm³. (M_w es la masa molecular media en peso del polímero; M_n es su masa molecular media en número).
- 20.

Ejemplo 3

25. a) Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 2/a con la diferencia de que la oxidación es realizada por burbujeo de oxígeno puro, a la temperatura ambiente, a un caudal de 20 l/h durante 4 horas.

30. b) Polimerización del etileno.



415 100

Se opera como en el ejemplo 2/b. Se recogen 1.050 g de un polietileno que comprende 24 ppm de titanio. Su MVA es de $0,41 \text{ g/cm}^3$ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 4,8.

5. EJEMPLO 4

a) Preparación del catalizador.

Se prepara un precipitado sólido no oxidado en las mismas condiciones que en el ejemplo 2/a. Este precipitado es a continuación introducido en un matraz de vidrio de 2 litros, bajo atmósfera de nitrógeno. Bajo agitación, se introducen en el matraz, a la temperatura ambiente:

- 60 g de yodo bisublimado, y
- 500 ml de n-heptano.

Se agita el conjunto durante 8 horas. Se lava a continuación el sólido en varias veces con n-heptano. Un análisis muestra entonces que el 80% del titanio del catalizador es oxidado en estado tetravalente.

b) Polimerización del etileno.

Se opera como en el ejemplo 2/b. Se recogen 1.120 g de un polietileno que contiene 20 ppm de titanio; su MVA es de $0,42 \text{ g/cm}^3$ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 2,6.

EJEMPLO 5

a) Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 2/a con la diferencia de que se oxida el precipitado sólido por medio de cloro introducido en el matraz a un caudal de 12 l/h durante 4 horas.

Se lava a continuación el catalizador en varias veces con n-heptano. Un análisis muestra entonces que el 96% del titanio del catalizador es oxidado en estado tetravalente.

b) Polimerización del etileno.

415100

Se opera como en el ejemplo 2/b. Se recogen 1.120 g de un polímero que contiene 21 ppm de titanio. Su MVA es de $0,37 \text{ g/cm}^3$ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 1.

EJEMPLO 6

5. a) Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 1/a con la diferencia de que se sustituye el tetracloruro de titanio por 48,2 g (250 milimoles) de tetracloruro de vanadio y de que se pone en práctica todos los reactivos a la vez comprendido el cloruro de n-butilo. El medio reaccional es entonces mantenido 2 horas a 80°C. El precipitado pardo-negruzco obtenido es a continuación oxidado como se describe en el ejemplo 2/a.

10. b) Polimerización del etileno.

Se opera como en el ejemplo 2/b.

15. Después de 2 horas de polimerización, se recogen 300 g de un polietileno cuyo índice de fluidez bajo 5 kg es de 0,3.

EJEMPLO 7

- a) Preparación del catalizador.

20. Se prepara un precipitado sólido no oxidado como se describe en el ejemplo 2/a. Después del secado bajo vacío, este sólido es oxidado por aire seco al mismo tiempo que es triturado, poseyendo las partículas obtenidas un diámetro inferior a 5 micrones.

25. b) Polimerización del etileno.

Se opera como en el ejemplo 2/b. Se recogen 1.150 g de un polietileno que comprende 22 ppm de titanio cuyo MVA es igual a $0,38 \text{ g/cm}^3$ y el índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 4.

30. EJEMPLO 8

415100

a) Preparación del catalizador.

Se prepara un precipitado sólido en las mismas condiciones que en el ejemplo 2/a.

5. El precipitado obtenido, secado bajo vacío es a continuación sometido a una selección granulométrica por aire al mismo tiempo que es oxidado. Esta solución es realizada en un tubo de vidrio de 60 mm de diámetro y de 60 cm de altura, provisto en su parte inferior de una placa de vidrio fritado; se hace pasar en el tubo una corriente de aire seco ascendente
10. de 5 l/minuto, estando el aire a una temperatura de 20°C.

Las partículas finas arrastradas por la corriente de aire son recogidas en un ciclón. Al cabo de 2 horas, se recoge sobre el vidrio fritado 95 g de un catalizador constituido de partículas de un diámetro superior a 25 micrones. El titanio contenido en este catalizador está totalmente en estado tetravalente.
15.

b) Polimerización del etileno.

Se opera como en el ejemplo 2/b. Se recogen 1.100 g de un polietileno que contiene 22 ppm de titanio. Su masa volúmica aparente (MVA) es de 0,39 g/cm³ y su índice de fluidez a 190°C bajo una carga de 2,16 kg es de 5,6.
20.

EJEMPLO 9

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico, se introducen bajo atmósfera de nitrógeno 2 litros de n-heptano a la temperatura ambiente.
25.

Después de haber calentado el n-heptano a 60°C, se introducen:

- 0,6 g (5 milimoles) de cloruro de dietilaluminio,
- una cantidad de catalizador preparado como en el ejemplo 2/a que corresponde a 2 miliátomos-gramo de titanio.
30.

El medio reaccional es mantenido a 60°C y se introduce allí hidrógeno hasta obtener una presión de 0,5 bares y después propileno a un caudal suficiente para mantener la presión a 5,5 bares durante la polimerización.

5. Después de 6 horas de polimerización, se recogen 640 g de una cera de polipropileno.

NOTA

10. Descrita 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.72 18595 de 25 de mayo de 1.972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CATALIZADORES SOLIDOS APLICABLES A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1. Procedimiento de obtención de catalizadores sólidos aplicables a la polimerización de olefinas, esencialmente constituidos por compuestos de magnesio y de metales elegidos entre los metales de transición de los subgrupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos; caracterizado porque en una primera etapa, se prepara un compuesto sólido de magnesio y de un metal de transición por reacción de magnesio, de hidrocarburos monohalogenados y de derivados haloge-





nados y/u orgánicos del citado metal de transición tomados en un estado de valencia al menos igual a cuatro, y después, en una segunda etapa, se pone en contacto el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición procedente de la reacción anterior, con un compuesto oxidante.

5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como derivados halogenados y/u orgánicos de los metales de transición, se hacen reaccionar compuestos del titanio de fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m$ en la que X representa un átomo de un halógeno tal como cloro, R un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 4, y como hidrocarburo monohalogenado se hace reaccionar un derivado clorado o bromado de un hidrocarburo alifático saturado.

10.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como derivados halogenados y/u orgánicos de los metales de transición, se hacen reaccionar halogenuros de vanadio, tales como el tetracloruro de vanadio.

20.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición preparado en curso de la primera etapa se obtiene por puesta en presencia de los reactivos a una temperatura comprendida entre - 20 y 150°C, en cantidades tales que:

25.

- la relación del número de moléculas de hidrocarburo monohalogenado al número de los átomos de magnesio esté comprendida entre 0,5 y 10 y, preferentemente entre 2 y 4;

- la relación del número de moléculas de compuesto de metal de transición al número de los átomos de magnesio sea inferior a 0,5 y, preferentemente, inferior a 0,25.

30.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como derivados halogenados y/u orgánicos de los metales de transición, se hacen reaccionar compuestos del titanio de fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m$ en la que X representa un átomo de un halógeno tal como cloro, R un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 4, y como hidrocarburo monohalogenado se hace reaccionar un derivado clorado o bromado de un hidrocarburo alifático saturado.





terizado porque el compuesto oxidante utilizado en curso de la segunda etapa es oxígeno atómico o molecular.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto oxidante utilizado en curso de la segunda etapa es un halógeno tal como cloro, bromo o yodo.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición se pone en contacto con el agente oxidante al mismo tiempo que es sometido a un tratamiento físico, tal como un triturado o una elutriación.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se somete a un tratamiento físico complementario, tal como un troturado o una elutriación.

15. 9. Procedimiento de obtención de catalizadores sólidos aplicables a la 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.

Madrid, 19 SET. 1973

NAPHTACHIMIE

Firmado: L. Castejón Fernández