



417213

PATENTE DE INVENCIÓN

B N 84

F.c-19-6-75

417213

Int. Cl. ² : C08F

Memoria Descriptiva

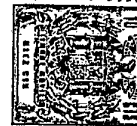
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CATALIZADORES SOLIDOS
APLICABLES A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS.

Solicitante: NAPHTACHIMIE, Société Anonyme, entidad francesa, residente en 203, rue du Faubourg Saint Honoré, 75008 Paris, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir catalizadores sólidos aplicables a la polimerización de las olefinas. Estos catalizadores convienen en especial a la polimerización o a la copolimerización de las olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$, en la

5.



- que R es un átomo de hidrógeno 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 poliolefinas que poseen un peso molecular a menudo comprendido entre 10.000 y 200.000. En una y otra de estas aplicaciones, estos catalizadores son particularmente adaptados a la polimerización del etileno solo o en mezcla con otras olefinas.
- 5.
10. En la solicitud de patente francesa depositada el 30 de junio de 1971 bajo el número 7.123.862 por "Catalizadores de polimerización de las olefinas preparadas a partir de compuestos organomagnesianos" la Entidad solicitante ha descrito catalizadores aplicables a la polimerización de las olefinas, estando constituidos estos catalizadores por compuestos de magnesio y de metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos. De un modo general, estos catalizadores son preparados por reacción de compuestos organomagnesianos, de hidrocarburos monohalogenados y de compuestos de metales de transición, siendo efectuada esta preparación en ausencia de oxidantes, tal como el oxígeno.
- 15.
- 20.
25. El análisis de los catalizadores anteriormente mencionados indica que contienen en especial, bajo una forma combinada, magnesio y metal o metales de transición, estando estos últimos metales, al menos en gran parte, en un estado de valencia inferior a aquel en el que han sido puestos en práctica durante la preparación de los catalizadores. Por ejemplo, cuando estos catalizadores son pre-
- 30.

417213

- 3 -



parados 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 catalizadores a base de magnesio y de metales de transición cuya preparación comprende un tratamiento por medio de compuestos oxidantes y en los que el o los metales de transición se encuentran, por término medio, en un estado de valencia superior a aquel 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 intermedicamente reducida al estado trivalente antes de ser de nuevo oxidada al estado tetravalente.
- 10.
- 15.

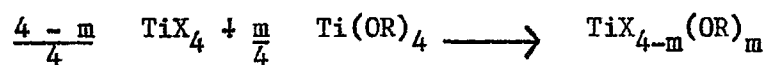
- La invención tiene por lo tanto por objeto unos catalizadores sólidos aplicables a la polimerización de las olefinas, estando estos catalizadores esencialmente constituidos por compuestos de magnesio y de metales elegidos entre los metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación 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 compuestos organomagnesianos, 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 del compuesto sólido de magnesio y de metal de transición procedente de la reacción
- 20.
- 25.
- 30.



anterior en contacto con un compuesto oxidante.

5. Los metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, considerados en el párrafo anterior, están constituidos por titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tántalo, tungsteno, torio y uranio.

10. Los derivados de los metales de transición puestos en práctica están ventajosamente constituidos por 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 cualquier valor de 0 a 4. Entre los compuestos de titanio que responden a esta definición, pueden ser citados a título de ejemplo el tetracloruro de titanio $TiCl_4$ o los tetratitanatos de alquilo, de fórmula $Ti(OR)_4$. Los compuestos que responden a la fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m$, en la que m es diferente de 0 y de 4, pueden ser obtenidos 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:
- 15.
- 20.



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

Los hidrocarburos monohalogenados se eligen

417213

- 5 -



5. ventajosamente entre derivados cromados 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 o de bromo y n un número entero preferentemente comprendido entre 1 y 12. Los hidrocarburos monohalogenados pueden elegirse igualmente entre derivados cíclicos o entre derivados aromáticos.
10. Los catalizadores según la invención pueden ser preparados a partir de una gran variedad de compuestos organomagnesianos. Estos se obtienen de cualquier manera conocida y en especial 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 grupo alquilo y X un halógeno, generalmente cloro o bromo. Esta reacción de Grignard es a menudo puesta en práctica en presencia de cantidades importantes de un éter-óxido, tal como etoxi-etano. Los compuestos organomagnesianos mixtos formados, cuya fórmula se escribe generalmente de manera convencional bajo la forma $R' - Mg - X$, están entonces constituidos por eteratos disueltos en un exceso de éter-óxido. Estos compuestos organomagnesianos solvatados por éter-óxido pueden ser entonces directamente puestos en practica en la preparación de los catalizadores
15. de la invención; pueden ser igualmente utilizados después de haber sido, previamente, desprovistos de los éteres-óxidos que les solvatan, por ejemplo, por calentamiento.
20. Los compuestos organomagnesianos pueden también ser directamente preparados bajo una forma sustancialmente no-solvatada, por reacción de magnesio metal y de
- 25.
- 30.

417213

- 7 -



Los compuestos organomagnesianos simétricos pueden ser entonces aislados, tras separación de los halogenuros de litio o de magnesio formados. Son generalmente poco solubles en los disolventes no-polares, salvo si son solvatados por éteres-óxidos.

5.

Resulta ventajoso efectuar la reacción entre los compuestos organomagnesianos, los hidrocarburos monohalogenados y los compuestos de metales de transición, con cantidades de reactivos tales que:

10.

- la relación del número de moléculas de los hidrocarburos monohalogenados al número de los radicales orgánicos de los compuestos organomagnesianos sea igual o superior a 1 y, preferentemente, esté comprendida entre 1 y 2,

15.

- la relación del número de las moléculas de los compuestos de los metales de transición al número de las moléculas de los compuestos organomagnesianos sea inferior o igual a 0,33 y sea preferentemente comprendida entre 0,25 y 0,33.

20.

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 de magnesio y de metal de transición obtenido. En efecto, cuando esta relación es inferior a un valor aproximadamente igual a 0,5, el compuesto obtenido contiene radicales orgánicos que proceden de hidrocarburo monohalogenado. Cuando por el contrario esta relación es igual o superior a un valor de 1 aproximadamente y que el derivado de metal de transición puesto en práctica es un halogenuro, el análisis del com-

25.

30.

417213

- 9 -



5. un líquido inerte, a una temperatura suficientemente baja para que la reacción no principie; la mezcla reaccional es a continuación calentada bajo agitación y después mantenida a una temperatura suficiente para que reacción se mantenga, generalmente entre -20 y 150° C durante una duración de algunos minutos a algunas horas. Según otra forma de realización, los diversos reactivos, a excepción ya sea del compuesto organomagnesiano o bien del hidrocarburo monohalogenado, son introducidos en el líquido inerte; al ser llevado el conjunto bajo agitación, a una temperatura suficiente para que la reacción pueda dar comienzo, el reactivo faltante es introducido progresivamente en el medio reaccional y la reacción es continuada como anteriormente.
- 10.
15. La evolución de la reacción puede ser observada por dosificado del compuesto de metal de transición en la fase líquida del medio reaccional. Cuando la concentración de este compuesto resulta nula o constante, la reacción ha concluido 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 disolvente.
- 20.
25. 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
30. compuesto oxidante en el seno de un líquido inerte tal co-



- 5. mo 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 aplicando el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición en estado sensiblemente seco en una atmósfera contentiva de un oxidante gaseoso;
- 10. este método de tratamiento oxidante puede ser efectuado 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.
- 15.

El compuesto oxidante esta preferentemente constituido por oxígeno atómico o molecular, en forma pura o en forma de una mezcla gaseosa, tal como aire seco.

20. Igualmente puede estar constituido por un halógeno tal como cloro, bromo o yodo.

- 25. Por razones de comodidad, el tratamiento oxidante es generalmente efectuado cerca de la temperatura ambiente o a una temperatura un poco superior, La duración del tratamiento oxidante depende de la naturaleza del compuesto del magnesio, de la del oxidante así como de la temperatura. Así pues, 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,
- 30. requiere aproximadamente 20 horas cerca de 20° C. A una



5. temperatura del orden de 100° C, esta duración puede ser descendida a 8 horas. Cuando una oxidación incompleta del metal de transición es buscada, 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 un grado preciso de oxidación del compuesto de metal de transición es deseado.
10. Igualmente es posible realizar un tratamiento físico del catalizador o del compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, a fin de modificar la forma física y 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
15. incluso durante la oxidación de este último compuesto. Este tratamiento físico puede en especial consistir en una trituración o una elutriación, por ejemplo en una corriente de un gas tal como oxígeno o aire, a fin de seleccionar las partículas de una dimensión comprendida entre dos límites determinados. Estos catalizadores que poseen una granulometría seleccionada son particularmente apropiados a
20. la polimerización de las olefinas en fase gaseosa.
25. Los catalizadores según la invención se presentan bajo la forma de sólidos generalmente finamente divididos. Su análisis muestra que contienen en especial, bajo una forma combinada, magnesio que no presenta las propiedades reductoras de los compuestos organomagnesianos y del metal de transición en un estado de valencia superior a aquel en el que se encontraba en el compuesto sólido de
30. magnesio y de metal de transición. En el caso de cataliza-



dores a base de titanio o de vanadio, este metal de transición se encuentra allí en gran parte en estado tetravalente. Como ello ha sido señalado mas arriba, los catalizadores pueden contener igualmente radicales orgánicos.

5. Los catalizadores según la invención están dotados de una gran actividad catalítica en la polimerización de las olefinas, tanto en presencia de un dispersante líquido como en fase gaseosa.

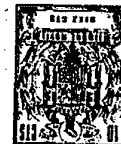
10. Su actividad catalítica importante les distingue totalmente de los catalizadores a base de halogenuros de metales de transición reducidos, tales como el tricloruro de titanio. Cuando el metal de transición ha sido oxidado en su totalidad, los catalizadores de la invención presentan además la ventaja de ser particularmente cómodos de utilizar en razón de su insensibilidad frente al

15. oxígeno, contrariamente a los catalizadores anteriormente conocidos mencionados mas arriba. Pueden por consiguiente ser conservados, pesados e introducidos en los reactores de polimerización sin precauciones particulares. Su comodidad de utilización está todavía acrecentada por el hecho de que pueden, sin dificultad, recibir un tratamiento físico complementario, tal como una trituración o una elutriación.

20. Los catalizadores, objeto de la invención, son aplicables a la polimerización o a la copolimerización de las olefinas tales como el etileno y/u olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$ 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 asociados a co-

25. catalizadores elegidos preferentemente entre los compues-

30.



- tos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos tales como compuestos organoaluminicos de fórmula media AlR_nX_{3-n} , en la que R representa hidrógeno y/o un grupo 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:
- 5.
10. Metales de los grupos II y III de los co-catalizadores/
Metales de transición de los sub-grupos 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 que el catalizador es dispersado, pudiendo ser este líquido el monómero liquidado o un hidrocarburo alifático saturado; la polimerización puede ser igualmente 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 hidrogeno 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 es a menudo comprendido entre
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. 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 alta actividad de los catalizadores de la invención, los polímeros obtenidos no contienen mas que muy pequeñas cantidades de metales y pueden ser utilizados en aplicación sin tener que experimentar tratamiento de purificación.

Ejemplo 1

- a) Preparación del catalizador.
10. Se prepara ante todo cloruro de n-butilmagnesio, en un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de calentamiento o de enfriamiento por circulación de un fluido en una doble envoltura.
15. Se introduce en el reactor, bajo atmosfera de nitrógeno y a la temperatura ambiente:
- 7,3 g. (300 milimoles) de magnesio en polvo,
 - 600 ml de n-heptano seco,
 - 27,8 g. (300 milimoles) de cloruro de n-butilo,
20. - un cristal de yodo.
- Al ser el medio reaccional calentado a 75° C, la reacción arranca y es mantenida en estas condiciones durante 2 horas. Se obtiene así una suspensión de 300 milimoles de cloruro de n-butilmagnesio en n-heptano.
25. Siempre bajo atmósfera de nitrógeno, se calienta a 75° C la suspensión de cloruro de n-butilmagnesio y se introduce progresivamente en 2 horas, por medio de una bomba dosificadora, una mezcla de:
- 9,5 g. (50 milimoles) de tetracloruro de titanio,
30. - 14,25 g. (50 milimoles) de titanato de n-propilo,



- 27,8 g. (300 milimoles) de cloruro de n-butilo en 350 ml de n-heptano.

5. Una vez concluida la introducción, se mantiene el medio reaccional a 75° C bajo agitación durante 1 hora.

El precipitado pardo-negrusco obtenido es lavado varias veces con n-heptano. Su composición ponderal es la siguiente:

Ti : 10,5 %; Mg : 17,5 %; Cl : 54 %; restos orgánicos: 18 %.

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

15. El precipitado anterior es mantenido bajo agitación a la temperatura ambiente. Por mediación de un conducto que desemboca en el fondo del reactor, se hace allí entonces burbujear aire seco a razón de 120 l/h durante 4 horas.

20. Tras el lavado del catalizador así obtenido con n-heptano, éste es analizado. Este análisis muestra que el titanio que contiene está casi en su totalidad en estado tetravalente.

b) Polimerización del etileno.

25. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros idéntico al anterior, se introducen sucesivamente bajo atmósfera de nitrógeno!

- 2 litros de n-heptano que se calientan a 70° C,
- 0,79 g. (4 milimoles) de triisobutilaluminio,
- una cantidad del catalizador preparado en a) que corresponde a 0,5 miliátomo-gramo de titanio,

30. Al ser calentada la mezcla a 75° C, se intro-



duce hidrógeno en el reactor hasta que la presión alcance 3 bares, después etileno a razón de 160 g/hora.

5. Al cabo de 7 horas de polimerización bajo una presión total máxima de 4,5 bares, se recogen 1.120 g. de un polietileno cuya proporción en titanio es de 22 partes en peso por millón (ppm). El índice de fluidez del polímero a 190° C y bajo una carga de 2,16 kg es de 6,2. Su masa volúmica aparente (MVA) es de 0,41 g/cm³.

c) Ensayo comparativo.

10. A título comparativo se pone en suspensión, en un matraz de vidrio de 1 litro, 1,8 g. (10 milimoles) de monopropoxidiclorotitanio en 500 ml de n-heptano y se oxida este compuesto de titanio trivalente como se describe en 1/a, haciendo burbujear en la suspensión de monopropoxidiclorotitanio aire seco a razón de 120 l/h durante 4 horas a la temperatura ambiente.

15. El monopropoxidiclorotitanio toma entonces un aspecto coposo. La polimerización del etileno se realiza como se describe en 1/b.

20. Después de la introducción del hidrógeno hasta una presión de 2 bares se introduce etileno a razón de 160 g/h. La polimerización no arranca entonces mas que cuando la presión del reactor alcanza 9 bares y el caudal del etileno absorbido disminuye rápidamente.

25. Después de 4 horas de polimerización, se recogen 70 g. de un polvo de polietileno que contiene numerosos aglomerados y estopas (hilazas).

Ejemplo 2

a) Preparación del catalizador.

30. Se prepara ante todo cloruro de n-butilmagne-



sio de la misma manera que en el ejemplo 1/a.

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 19 g. (100 milimoles) de tetracloruro de titanio, y de 27,8 (300 milimoles) de cloruro de n-butilo en 350 ml de n-heptano.

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

10. El precipitado pardonagruzco obtenido es lavado en varias veces con n-heptano. Su composición ponderal es la siguiente:

Ti : 8,1 %; Mg : 18 %; Cl : 73,9 %.

15. Un análisis de este precipitado muestra que el titanio que contiene está casi en su totalidad en estado trivalente. Este precipitado sólido es a continuación oxidado como en el ejemplo 1/a con la diferencia de que la oxidación es realizada por burbujeo de oxígeno puro, introducido a la temperatura ambiente, a razón de 20 l/h durante 6 horas.

20. b) Polimerización del etileno.

25. Se opera como en el ejemplo 1/b con la diferencia de que se introduce hidrógeno hasta que la presión alcance 5 bares. Se recogen 1.100 g. de un polietileno que contiene 21 ppm de titanio. Su MVA es 0,42 g/cm³ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 5,1.

Ejemplo 3

a) Preparación del catalizador.

30. Se prepara ante todo cloruro de etilmagnesio en un reactor de acero inoxidable provisto de un agitador

417213

- 18 -



mecánico y de un dispositivo de calentamiento o de enfriamiento por circulación de fluido en una doble envolvente.

5. Siempre bajo atmósfera de nitrógeno, se calienta a 75° C la suspensión de cloruro de etilmagnesio y se introduce progresivamente en 2 horas, por medio de una bomba dosificadora, una solución de 9,5 g. (50 milimoles) de tetracloruro de titanio, de 14,25 g. (50 milimoles) de titanato de n-propilo y de 19,36 g. (300 milimoles) de cloruro de etileno en 350 ml de n-heptano. Una vez concluida la introducción, se mantiene el medio reaccional a 75° C bajo agitación durante 1 hora.

El precipitado pardonegruzco es a continuación oxidado como se describe en el ejemplo 1/a.

b) Polimerización del etileno.

15. Se opera como en el ejemplo 1/b. Se recogen 1.100 g. de un polietileno que contiene 20 ppm de titanio. Su MVA es de 0,39 g/cm³ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 4,5.

Ejemplo 4

20. a) Preparación del catalizador.

Se prepara un precipitado sólido por reacción de cloruro de n-butilmagnesio, de tetracloruro de titanio, de titanato de n-propilo y de cloruro de n-butilo como se describe en el ejemplo 1/a.

25. Este precipitado pardonegruzco obtenido es a continuación introducido en un matraz de vidrio de 2 litros, bajo atmósfera de nitrógeno. Bajo agitación, se introduce en el matraz a temperatura ambiente:

30. - 50 g. de yodo bisublimado y
- 500 ml de n-heptano.



Se deja en agitación durante 8 horas. Se lava a continuación el sólido en varias veces con n-heptano.

Un análisis muestra entonces que el 90 % del titanio del catalizador es oxidado en estado tetravalente.

5. b) Polimerización del etileno.

Se opera como en el ejemplo 1/b. Se recogen 1.110 g. de un polietileno que contiene 21 ppm de titanio; su MVA es de $0,40 \text{ g/cm}^3$ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 3,1.

10. Ejemplo 5

a) Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 1/a con la diferencia de que se oxida el precipitado sólido por medio de cloro gaseoso introducido en el reactor a un caudal de 10 l/h durante 5 horas.

15.

Se lava a continuación el catalizador en varias veces con n-heptano. Un análisis muestra entonces que el 95 % del titanio es oxidado al estado tetravalente.

b) Polimerización del etileno.

20.

Se opera como en el ejemplo 1/b. Se recogen 1.100 g. de un polietileno que contiene 22 ppm de titanio. Su MVA es de $0,42 \text{ g/cm}^3$ y su índice de fluidez bajo 2,16 kg es de 2,1.

Ejemplo 6

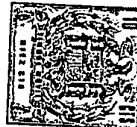
25.

a) Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 1/a con la diferencia de que se sustituye la mezcla equimolecular de tetracloruro de titanio y de titanato de n-propilo por 19,3 g. (100 milimoles) de tetracloruro de vanadio.

30.

El precipitado pardonegruzco obtenido es a



continuación oxidado como se describe en el ejemplo 1.

b) Polimerización del etileno.

5. Se opera como en el ejemplo 1/b. Después de 3 horas de polimerización, se recogen 400 g. de un polietileno cuyo índice de fluidez a 190° C y bajo una carga de 5 kg es de 0,6.

Ejemplo 7

a) Preparación del catalizador.

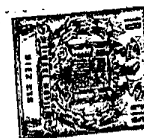
10. Se prepara un precipitado sólido por reacción de cloruro de n-butilmagnesio, de tetracloruro de titanio, de titanato de n-propilo y de cloruro de n-butilo como se describe en el ejemplo 1/a.

15. El precipitado pardonegruzco obtenido es secado bajo vacío y después es sometido a una selección granulométrica por medio de aire, operación durante la cual el precipitado es oxidado.

20. Esta selección 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 por el tubo una corriente de aire seco ascendente a un caudal de 5 l/minuto, estando el aire a una temperatura de 20° C.

25. Las partículas finas arrastradas por la corriente de aire son detenidas por un ciclón. Al cabo de 2 horas, se recoge sobre el vidrio fritado 36 g. de un catalizador constituido de partículas de un diámetro superior a 25 micrones. El análisis muestra que el titanio contenido en este catalizador está totalmente en estado tetra caliente.

30. b) Polimerización del etileno.



Se opera como en el ejemplo 1/b. Se recogen 1.120 g. de un polietileno que contiene 20 ppm de titanio. Su MVA es de $0,38 \text{ g/cm}^3$ y su índice de fluidez a 190° C y bajo una carga de 2,16 kg es de 5,2.

5.

Ejemplo 8

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

10.

- 0,6 g. (5 milimoles) de cloruro de dietilaluminio,
- una cantidad de catalizador preparado como en el ejemplo 1/a que corresponde a 2 miliátomos-gramo de titanio.

15.

Al ser mantenido el medio reaccional a 60° C , se introduce allí hidrógeno hasta conseguir una presión de 0,3 bares, y después propileno a un caudal suficiente para mantener la presión a 5,3 bares durante la polimerización.

20.

Después de 6 horas de polimerización se recogen 580 g. de una cera de polipropileno.

NOTA

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 fecha 26 de julio de 1972, bajo el número PV 72 26825; acogiéndose por lo

30.

417213

- 22 -



tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CATALIZADORES SOLIDOS APLICABLES A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento para la producción 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 sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos; caracterizado porque comprende, en una primera etapa, preparar un compuesto sólido de magnesio y de un metal de transición, por reacción de compuestos organomagnesianos, hidrocarburos monohalogenados y 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, poner en contacto el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición procedente de la reacción anterior, con un compuesto oxidante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición, preparado durante 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:

- la relación del número de moléculas de hidrocarburo monohalogenado al número de los radicales orgánicos de los

Handwritten signature or initials.



- compuestos organomagnesianos sea igual o superior a 1 y preferentemente, esté comprendida entre 1 y 2,
5. - la relación del número de las moléculas de los compuestos de los metales de transición al número de las moléculas de los compuestos organomagnesianos sea inferior o igual a 0,33 y, preferentemente, esté comprendida entre 0,25 y 0,33.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los derivados halogenados y/u orgánicos de los metales de transición están constituidos por compuestos de titanio, de fórmula general $TiX_{4-m}(OR)_m \cdot X$, representando X un átomo de halógeno tal como cloro, R un grupo alquilo y m un número entero o fraccionario que puede tomar todo valor de 0 a 4; y el hidrocarburo monohalogenado es un derivado clorado o bromado de un hidrocarburo alifático saturado que contiene menos de 12 átomos de carbono.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los derivados halogenados y/u orgánicos de los metales de transición están constituidos por halogenuros de vanadio, tales como el tetracloruro de vanadio.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto oxidante utilizado durante la segunda etapa es oxígeno atómico o molecular.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto oxidante utilizado durante la segunda etapa es un halógeno, tal como cloro, bromo o yodo.
30. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones

21 DIC. 1973



417213

- 24 -

5. anteriores, caracterizado porque el compuesto sólido de magnesio y de metal de transición es puesto en contacto con un agente oxidante, al mismo tiempo que es sometido a un tratamiento físico tal como una trituration o una elutriación.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es sometido a un tratamiento físico complementario tal como una trituration o una elutriación.

10. 9.- Procedimiento para la producción de catalizadores sólidos aplicables a la polimerización de olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 DIC. 1973

NAPHTACHIMIE, Société Anonyme.
J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gaita Fernández