



418721

13 SET 1973

Int. Cl.: C08F11/015

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a catalizadores soportados para la polimerización de olefinas dotados de elevada actividad, que se caracterizan porque dan lugar a polímeros en forma de partículas esferoidales que no se rompen ni se compactan cuando se someten a compresión.

10. Merced a las peculiares características mecánicas de las partículas que forman, los catalizadores de este invento permiten evitar la etapa de granulación que se utiliza normalmente en los procedimientos convencionales para la producción de los polímeros cristalinos de las olefinas.



- En vista de su actividad particularmente elevada, estos catalizadores permiten, además, evitar en muchos casos el paso a través de la etapa de purificación de los polímeros de los residuos catalíticos, permitiendo, por consiguiente,
5. una considerable simplificación de los procedimientos tradicionales para la producción de polímeros cristalinos de las olefinas.

- Se conocen los catalizadores soportados del tipo Ziegler-Natta que son capaces de polimerizar las olefinas para obtener polímeros con la forma de las partículas que reproducen o "repiten" la forma de las partículas del catalizador de partida.
- 10.

- En la patente estadounidense nº 3.594.330 y en la solicitud de patente alemana nº 1.957.705 se describen ejemplos de catalizadores soportados que conducen a polímeros que repiten la forma esférica o esferoidal del catalizador.
- 15.

- Los gránulos de polímero que se obtienen con los catalizadores soportados conocidos hasta ahora dan lugar al fenómeno de "repetición", son frágiles o se compactan fácilmente cuando se someten a compresión.
- 20.

Sabido es que la fase de granulación utilizada en los procedimientos convencionales para la producción de polímeros cristalinos de olefinas es una operación onerosa que afecta considerablemente la economía de los procedimientos.

- Hasta el presente se han llevado a cabo varias tentativas para eliminar esta fase.
- 25.

- Los únicos procedimientos conocidos hasta ahora, con los que ha sido posible obtener directamente polímeros utilizables sin granulación en los procedimientos de transformación a productos manufacturados, se caracterizan por el empleo de catalizadores Ziegler-Natta, no soportados en donde el tricloruro de Ti, utilizado como un componente catalítico, se pro-
- 30.



para según una técnica especial a partir de  $TiCl_4$  por reducción con compuestos orgánicos de Al.

5. Los polímeros que se obtienen con estos catalizadores son en forma de polvo con una estrecha granulometría, en donde las partículas no reproducen ninguna forma geométrica regular y se desintegran cuando se someten a pruebas de abrasión.

Además, estos polvos no granulados son aplicables únicamente en los procedimientos para la producción de fibras.

10. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible preparar catalizadores soportados para la polimerización de olefinas, que poseen una actividad bastante elevada y que, al propio tiempo, son capaces de originar polímeros cristalinos en forma de partículas esféricas o esferoidales que exhiben una considerable resistencia al desmoronamiento y a la compactación.

Los catalizadores de este invento se obtienen mediante la reacción de:

20. a) un compuesto metalorgánico de los metales de los grupos II y III del Sistema Periódico, con
- b) el producto constituido por un vehículo que comprende un haluro anhidro de Mg y un compuesto de Ti halogenado combinado químicamente con el vehículo o dispersado en éste, adoptando dicho producto forma de partículas esféricas o esferoidales de un tamaño comprendido entre 1 y 350 micras, que se caracteriza por valores de resistencia mecánica frente a la vibración supersónica expresada en Watt.h/l, según los valores del radio medio de los poros y del área superficial que satisfacen una de las relaciones siguientes:
25. 1) la resistencia mecánica está comprendida entre 5 y 40 Watt.h/l; el radio medio está comprendido en la gama de 30 a 70 Å, mientras que el área superficial es superior
- 30.



a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  e inferior a  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5. 2) la resistencia mecánica está comprendida entre 1 y 20 Watt.h/l; el radio medio está comprendido entre 70 y  $150 \text{ \AA}$ , mientras que el área superficial es superior a  $70 \text{ m}^2$ .

Por radio medio de los poros se entiende la relación  $2V/S \cdot 10^4$ , en donde "V" representa la porosidad total de las partículas expresada en cc/g y, en donde "S" es el área superficial expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

10. Por resistencia mecánica frente a las vibraciones supersónicas se entiende la energía mínima específica (Watt, h/l) que debe suministrarse a las partículas del componente catalítico suspendido en un líquido inerte para producir su desintegración casi completa. Por la expresión "desintegración casi completa" se entiende que mas del 80% de las partículas muestran un tamaño promedio inferior al tamaño de partida. En el caso del componente catalítico según el invento, la medición se efectuó exponiendo a la acción de vibraciones supersónicas una suspensión de las partículas en heptano anhídrido, en una concentración de 2-3% en peso, dispuesta en una probeta de vidrio sumergida en un baño de agua.
- 15.
- 20.

25. Como fuente de vibración supersónica se utilizó un aparato generador de una potencia, específica comprendida entre 10 y 80 Watt /l, y con una frecuencia comprendida entre 22,4 y 45  $\text{KH}_2$ .

30. La potencia específica del aparato se expresa según la relación de la potencia del transductor frente al volumen de líquido (a través del cual se programa la energía supersónica) contenido en un tanque de metal al que se aplica el propio transductor.

Cada pieza de prueba se somete a tratamientos sucesivos de intensidad creciente (duración y potencia) hasta que



se obtiene la desintegración casi completa de las partículas. Después del tratamiento y de la separación previa de la mayor parte del heptano, se fotografian las pruebas con un microscopio óptico.

5. Ha sido posible llevar a cabo una evaluación de la energía mínima que provoca una desintegración casi completa sobre la base, tan solo, de una simple comparación entre las diversas fotografías, gracias al hecho de que la pieza de prueba o muestras, exhiben, después del tratamiento, uniformidad en la distribución granulométrica.

10. Se han obtenido resultados particularmente interesantes, con respecto a la resistencia mecánica de las partículas esféricas o esferoidales de los polímeros, con catalizadores en los que el componente b) se caracteriza por valores de resistencia supersónica comprendidos entre 10 y 30 Watt.h/l y por un radio promedio de los poros comprendido entre 35 y 60 Å.

15. Se han obtenido resultados igualmente satisfactorios con los catalizadores en los que el componente b) se caracteriza por un área superficial superior a 70 m<sup>2</sup>/g, una resistencia a las vibraciones supersónicas entre 1 y 10 Watt.h/l y por un radio medio de los poros comprendido entre 70 y 100 Å.

20. La capacidad de los catalizadores de este invento para proporcionar polímeros cristalinos de las olefinas en forma de partículas esféricas o esferoidales que no se desintegran ni compactan es tanto mas inesperada si se considera que los catalizadores que difieren de los del invento solo por el hecho de sus componentes catalíticos soportados presentan valores diferentes de la resistencia mecánica frente a las vibraciones supersónicas, del área superficial y del radio medio de los poros, y o bien no dan lugar al fenómeno de "repetición" o, si lo producen, las partículas esféricas o esferoidales que
- 25.
- 30.



forman son frágiles o se compactan fácilmente.

El componente b) de los catalizadores del invento puede prepararse de forma diversa.

5. EL método preferido para preparar el componente que muestra las características indicadas en b.1), consiste en la pulverización por medio de técnicas y equipo conocido, que conduzca a la formación de un producto de partículas esferiformes, de un haluro de Mg hidratado fundido o, en caso que se requiera, disuelto en agua, mas particularmente  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  fundido, de modo que se obtengan partículas con tamaños comprendidos, por lo general, entre 1 y 300 micras, de preferencia 30-180 micras, en someter subsiguientemente dichas partículas a tratamientos controlados de deshidratación parcial hasta llevar el contenido de agua de cristalización a valores inferiores a 4 moles por mol de haluro de Mg, al tiempo que se evita el provocar reacciones de hidrólisis del haluro de Mg, hacer reaccionar, a continuación, las partículas parcialmente deshidratadas en un medio líquido constituido por un compuesto halogenado de Ti, particularmente  $TiCl_4$ , calentado a temperaturas superiores, por lo general, a  $100^\circ C$ , y por último separar el compuesto de Ti sin reaccionar.

25. En el caso de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , se pulveriza el cloruro fundido en una corriente de aire caliente o nitrógeno caliente por medio de toberas con un diámetro del orificio elegido de modo que las partículas esferiformes que se constituyan tengan una granulometría comprendida entre 10 y 300 micras.

30. Las partículas así obtenidas, de las que se separan por tamizado, según sea el caso, las partículas mas finas y mas gruesas, se deshidratan en condiciones bajo las que no se produzca hidrólisis del cloruro hidratado de Mg, hasta reducir la cantidad de agua de hidratación a valores comprendidos entre 0,5 y 3,5 moles por mol de  $MgCl_2$ , pero de preferencia



comprendidos entre 1 y 3 moles.

Las partículas parcialmente deshidratadas se introducen luego en  $TiCl_4$  calentado hasta el punto de ebullición, se separan del exceso de  $TiCl_4$ , se lavan en caliente con  $TiCl_4$  reciente y a continuación se lavan con heptano para eliminar cualquier vestigio de  $TiCl_4$  no fijado en el vehículo.

Todavía otro método para preparar el componente que tiene las características indicadas en b.1) consiste en pulverizar con técnicas y equipo conocidos, aptos para obtener un producto en forma de partículas esferiformes, soluciones de un haluro anhidro de Mg en un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, un alcohol, un éter, una cetona o un éster, con punto de ebullición comprendido entre  $60^\circ$  y  $150^\circ C$ , bajo condiciones de temperatura y presión en las que las partículas esferiformes que se constituyan posean una granulometría comprendida por lo general entre 1 y 300 micras y estén sustancialmente exentas de disolvente no combinado químicamente con el haluro de Mg y completar, subsiguientemente, la separación del disolvente combinado con el vehículo por calentamiento, bajo presión reducida a una temperatura superior a  $150^\circ C$  y que, al final del tratamiento, esté comprendida entre  $200^\circ$  y  $350^\circ C$ .

Las partículas esferiformes así obtenidas se ponen luego en contacto con un compuesto halogenado de Ti para fijar en el vehículo la cantidad deseada de Ti. Esto puede lograrse, por ejemplo, suspendiendo las partículas del vehículo en un disolvente inerte en donde el compuesto de Ti se disuelve en una cantidad correspondiente a la que se desea depositar en el vehículo y evaporando luego el disolvente.

Uno de los métodos, que es también el preferido, para obtener el componente que tiene las características indicadas en b.2), consiste en hacer reaccionar con  $SOCl_2$  partículas de haluro de Mg esferiformes conteniendo mas de 4 moles de agua



de cristalización hasta deshidratarlos a un contenido de agua comprendido entre 1 y 2 moles por mol de haluro de Mg y tratar luego el vehículo así obtenido con  $TiCl_4$  a punto de ebullición, según el método descrito para la preparación del componente del punto b.1).

5.

En el caso del empleo de los catalizadores de este invento en la polimerización de alfa-olefinas, mas particularmente de propileno, será conveniente tratar el componente b) con donadores de electrones antes o después del soporte del compuesto de Ti. En estos casos se tratará, asimismo, el compuesto metalorgánico utilizado para la preparación del catalizador con un donador de electrones, utilizado de preferencia en cantidades inferiores a 1 mol por mol de compuesto metalorgánico y mas particularmente en una cantidad de 0,1 a 0,4 moles.

10.

15.

Los compuestos donadores de electrones se eligen, de preferencia, entre los ésteres de ácidos oxigenados orgánicos e inorgánicos y entre los compuestos mono- y poliamínicos exentos de grupos amínicos primarios.

20.

Ejemplos significativos de estos compuestos son los ésteres de ácido benzoico y sus derivados alquílicos, las N,N,N,N-tetraalquiletildiaminas, la piperacina, etc.

25.

El haluro de Mg puede utilizarse en mezcla con 20-80% en peso de co-vehículos inertes con respecto al haluro de Mg, elegidos entre los compuestos de los elementos de los grupos I a IV del Sistema Periódico.

Ejemplos de estos compuestos son:  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $B_2O_3$ .

30.

Los compuestos halogenados de Ti utilizables en los catalizadores de este invento comprenden, a título ilustrativo, los haluros, los halo-alcoholatos, las halo-amidas, los halo-titanatos y titanitos de amonio, las sales de Ti de áci-



dos orgánicos halogenados. De preferencia se utilizan compuestos de Ti líquidos tales como, por ejemplo:  $TiCl_4$ ,  $TiCl_2(OC_4H_9)_2$ ,  $TiBr_4$ , etc. Los compuestos sólidos tales como, por ejemplo  $TiCl_3$  se utilizan en forma de soluciones en disolventes

5. inertes de sus complejos con donadores de electrones. La cantidad de compuesto de Ti utilizable, expresada como metal de titanio, está comprendida, por lo general, entre 0,1 y 20% en peso con respecto al componente catalítico soportado.

10. Los compuestos metalorgánicos de los metales de los Grupos II y III del Sistema Periódico comprenden los compuestos Al-trialquílicos, los haluros de Al-dialquílicos, compuestos Zn y Mg-alquílicos.

Ejemplos de estos compuestos son:  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_4H_9)_3$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Zn(C_2H_5)_2$ ,  $Mg(C_2H_5)_2$ .

15. Como ya se ha indicado, cuando interesa poder disponer de catalizadores dotados de una estereoespecificidad superior en la polimerización de alfa-olefinas, parte de los compuestos metalorgánicos se utilizan en forma de complejos con compuestos donadores de electrones.

20. La polimerización de etileno y de las alfa-olefinas, mas concretamente propileno, buteno, 1,4-metilpenteno-1 y mezclas de etileno/alfa-olefinas, con los catalizadores según este invento se efectúa de conformidad con los métodos convencionales.

25. La polimerización se lleva a cabo en una fase líquida en presencia o ausencia de un diluyente inerte o en una fase gaseosa.

La temperatura de polimerización está comprendida, por lo general, entre 40 y 200°C, de preferencia entre 50 y 100°C.

30.

El peso molecular de los polímeros se regula utili-



zando, en la fase de polimerización, reguladores de peso molecular de tipo conocido, tales como, por ejemplo, hidrógeno, dialquilos de zinc.

5. La resistencia al desmoronamiento y a la compacidad del polímero esferiforme que se obtiene con los catalizadores de este invento, se determina operando sobre la masa de gránulos y no sobre partículas simples, según los métodos siguientes.

10. Para determinar la resistencia al desmoronamiento se introducen 20 gramos de polímero, junto con dos pequeñas bolas de porcelana ( $\emptyset$  25 mm) en un cilindro metálico ( $\emptyset$  interno 38 mm - longitud 160 mm), equipado con tapón también metálico, fijado horizontalmente sobre un trineo con un desplazamiento de 50 mm y sometido a 240 oscilaciones por minuto durante 20 minutos. Luego se compara la granulometría (con tamices de la serie ASTM n<sup>os</sup> 4, 7, 10, 18, 35 y 70) con la del polímero tal cual. Los polímeros obtenidos con los catalizadores de este invento muestran, sustancialmente, la misma granulometría antes que después de la prueba. Por el contrario, se observa una apreciable reducción del tamaño de las partículas en los polímeros obtenidos con catalizadores no comprendidos dentro del alcance del invento.

25. Para la prueba de la resistencia de compacidad 4, tabletas de unos 10 g, preparadas por compresión bajo una presión de 394 kg/cm<sup>2</sup> en una matriz cilíndrica (18 mm de  $\emptyset$ ), se sometieron durante 6 minutos al mismo tratamiento utilizado para determinar la resistencia al desmoronamiento.

30. En el caso donde las tabletas quedan sustancialmente compactas se pesan las finas partículas que se han separado, mientras que en el caso de un desmoronamiento total se determina la granulometría del material desmoronado por medio de los mismos tamices utilizados para las partículas del políme-



ro tal cual es.

5. Las tabletas de los polímeros obtenidas con los catalizadores de este invento se disgregan casi por completo bajo la acción del tratamiento dando por tanto lugar a partículas deformadas que tienen, no obstante, casi las mismas dimensiones que las pequeñas esferas originales.

10. Por el contrario, los polímeros obtenidos con catalizadores cuyas características no corresponden a las de aquellos del invento, no se disgregan o se disgregan en escasa medida bajo la acción de la prueba de sacudido.

Según ya se ha indicado, las partículas de los polímeros obtenidas con los catalizadores del invento resisten tanto la prueba de desmoronamiento como la prueba de compacidad.

15. Otra característica que puede considerarse indicativa del catalizador utilizado en la polimerización, estriba en que las partículas (éstas tienen por lo general un diámetro de 1-2 mm) muestran una distribución uniforme dentro de la masa, de las partículas del compuesto de Mg utilizado como vehículo. El compuesto de Ti residual presente en la partícula se encuentra, por lo general, en una cantidad inferior a 30 ppm de Ti.

25. El invento se ilustrará con los ejemplos que siguen que no implican limitación alguna del alcance del invento. En donde no se indique de otro modo, los porcentajes deben considerarse expresados en peso.

EjemPlo 1.

Preparación de  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  en la forma esférica

30. Se pulverizó  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  en contracorriente con aire caliente en un aparato del tipo "spray-cooling" de la firma Niro Atomizer. El diámetro de la tobera de pulverización fué de 0,34 mm. Se obtuvo la sobrepresión con nitrógeno.



no.

5. Se recogieron las partículas esferiformes en el fondo de la secadora y luego se tamizaron para obtener una fracción comprendida entre 53 y 105 micras. La fracción así separada se secó luego en una estufa a 130°C en una corriente de nitrógeno.

Después del secado el producto resultó estar constituido por  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Preparación del componente catalítico soportado.

10. El equipo utilizado consistió en un reactor de vidrio Pyrex de unos 3 litros de capacidad, presentando en su fondo una placa filtrante de vidrio sinterizado. El calentamiento se obtuvo por medio de una resistencia eléctrica arrollada entorno de la parte tubular inferior del reactor. Además, se equipó el reactor con refrigerador de reflujo, agitador, termómetro y un sistema de pulmón de reserva de presión con  $N_2$  anhidro. La alimentación del vehículo en forma de polvo se llevó a cabo a través de una puerta, por medio de una probeta susceptible de someterse a presión con  $N_2$ .
- 15.
20. Un matraz de vidrio conectado con el fondo del reactor recoge los líquidos de reacción y lavado del filtrado, mientras que otro matraz, dispuesto lateralmente y conectado con la cabeza del reactor, sirve para calentar y alimentar los líquidos de lavado.
25. La reacción de soporte se produjo al introducir 2500 cc de  $TiCl_4$  en el reactor y llevando luego la temperatura del  $TiCl_4$  a su punto de ebullición de 136,5°C. Después de unos pocos minutos de ebullición, se introdujeron en el reactor 120 g de vehículo bajo agitación intensa. A continuación descendió la temperatura debido, principalmente, al efecto del  $HCl$  desarrollado en la reacción y que se disuelve en el  $TiCl_4$  produciendo el descenso de su punto de ebullición.
- 30.



La temperatura se elevó gradualmente hasta 138°C, punto de ebullición del  $TiCl_4$  conteniendo una cierta cantidad de  $TiOCl_2$  como subproducto de reacción. Se mantuvo esta temperatura durante 1 hora para completar la reacción. A continuación se filtro en caliente el  $TiCl_4$  reaccionado, conteniendo los sub-productos. Luego se efectuaron dos lavados con  $TiCl_4$  en caliente, y a continuación 5 veces con heptano deshidratado mediante destilación sobre sodio metálico.

5.

El análisis químico del componente catalítico soportado, secado bajo vacío, dió los resultados siguientes:  
Ti = 2,95%, Cl = 69%; Mg = 20,5%;  $H_2O$  = 2,85%

10.

El análisis de rayos X mostró la presencia de  $MgCl_2$  y  $MgCl_2 \cdot H_2O$ . El área superficial del compuesto soportado fué de 33,7  $m^2/g$ .

15.

La energía ultrasónica específica mínima necesaria para lograr la completa rotura (desmoronamiento) de las partículas ascendió a 10,3 Watt.h/l.

El radio medio de los poros resultó igual a 59 Å.

### Polimerización

20.

En una autoclave de 4,5 litros de capacidad, equipada con agitador de paletas, circuito de refrigeración por aceite y circuito de refrigeración por agua, se introdujeron 2000 cc de heptano purificado conteniendo 4 g de triisobutilo de Al. Se elevó la temperatura a 75°C, luego bajo presión de

25.

$H_2$  suministrado por un sistema de pulmón se introdujo, suministrado por un sistema de pulmón, el componente catalítico disperso en heptano. La cantidad introducida ascendió a 0,00452 g de Ti. A continuación se introdujeron 7,5  $kg/cm^2$  de  $H_2$  y 5,5  $kg/cm^2$  de etileno, al tiempo que se elevó la temperatura a 85°C.

30.

Se mantuvo constante la presión alimentando, de forma continua, etileno. La polimerización se efectuó durante un



5. período de 4 horas. Después del desgasificado y enfriado se descargaron 740 g de polietileno. El polímero apareció en forma de partículas esferiformes de 1-2 mm de diámetro, las cuales resistieron las pruebas estándar de desmoronamiento y compacidad previamente descritas.

EJEMPLO 2

10. Se utilizó el mismo vehículo que en el ejemplo 1. También se utilizó el mismo método para la preparación del componente catalítico y fueron idénticas las cantidades reaccionales.

Con este co-catalizador se efectuaron pruebas de polimerización de propileno en propileno líquido, con y sin agentes acomplejantes.

Polimerización sin agentes acomplejantes:

15. En la autoclave ya descrita de 4 litros se introdujeron, bajo atmósfera de  $H_2$ , 3,1 g de triisobutilo de Al en unos 10 cc de heptano. Se alimentaron en la autoclave, por medio de una pequeña botella de 2 litros, 1150 g de propileno. La temperatura ascendió a 30°C. A continuación se introdujeron por inyección con una subrepresión de  $H_2$ , por medio de una botella de 50 cc, 0,0141 g de co-catalizador correspondiente a 0,00045 g de Ti y 0,9 g de triisobutilo de Al en 20 cc de heptano.

25. Luego se condujo la temperatura hasta 60°C, y a esta temperatura la presión resultó de 27 atmósferas (debiéndose la sobrepresión al  $H_2$  inyectado). Durante 4 horas de polimerización la presión descendió a 21 atm.

30. Después de enfriar y airear el propileno se descargaron 750 g de polipropileno. Los rendimientos fueron de 1.670.000 g de pol./g de Ti.

El residuo de la extracción heptánica ascendió a 18,8%.



Después de la extracción de la sustancia amorfa, apareció el polímero en forma de partículas esféricas con un diámetro de 7. mm aproximadamente y capaz de resistir tanto la prueba de compacidad como la prueba de desmoronamiento.

5. Polimerización con agente acomplejante de trifenil-fosfina

En este ejemplo se utilizó la misma autoclave y el mismo método descrito en las pruebas sin agentes acomplejantes. Se alimentaron en corriente de  $H_2$  4 g de triisobutilo de Al en unos 15 cc de heptano; luego se introdujeron 1150 g de propileno. Se pesaron 0,009 g de catalizador (correspondiente a 0,00029 g de Ti) y se introdujeron luego en la pequeña botella de 50 cc conteniendo 0,02 g de trifenilfosfina en 20 cc de heptano; se dejaron en contacto entre sí durante unos 15 minutos. A continuación se inyectó el catalizador y la fosfina en la autoclave con una presión de  $H_2$ . Luego se elevó la temperatura de 50° a 60°C y se elevó la presión a 26 atmósferas. Al cabo de 4 horas se enfrió la reacción, se aireó el propileno y se descargaron 143 g de polímero. Los rendimientos ascendieron a 500.000 g de pol/g de Ti. El residuo de la extracción heptánica fue de 29,5%. Después de la extracción de la sustancia amorfa, el polímero apareció en forma de partículas esféricas resistentes a las pruebas estándar de desmoronamiento y compacidad.

Polimerización con agente acomplejante de etil-benzoato

25. En la autoclave ya descrita se introdujeron, bajo presión de  $H_2$ , 3 g de trietilo de Al en 11 cc de heptano y 1,5 g de etilbenzoato.

30. Se alimentaron en la autoclave 950 g de propileno y el co-catalizador, se inyectó 0,0171 g en 20 cc de heptano (correspondiente a 0,00055 g de Ti) por medio de la botella con presión de  $H_2$ . Luego se condujo la temperatura hasta 65°C y se estabilizó la presión a 28 atmósferas.



5. Al cabo de 4 horas de polimerización, se enfrió la masa de polimerización, se airearon los gases y se descargaron 43 g de polímero que apareció en forma de pequeñas esferas escurridizas que resistieron las pruebas de desmoronamiento y compacidad, mientras que el rendimiento ascendió a 78,000 g/g de Ti y el residuo de la extracción con heptano fue igual a 63,6%.

#### EJEMPLOS 3 a 7

10. Los ejemplos 3 y 4 son ejemplos comparativos. Se efectuó la preparación del cloruro hidratado de Mg de una forma esférica en una autoclave con camisa equipada con un extractor sifónico en la fase líquida, además de un termopar para medir la temperatura y con un manómetro para la presión.

15. En el sifón de extracción se acopla un manguito externo a cuyo extremo se rosca la tobera de pulverización (0,64 mm de  $\phi$ ). El calentamiento se obtiene por medio de vapor a 4,5 atmósferas circulante en una camisa calefactora.

20. Se introdujeron en la autoclave 4 kg de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . La temperatura se elevó a 128°C haciendo circular vapor por la camisa.

La presión se llevó a 22 atmósferas introduciendo nitrógeno en la autoclave. Después de calentar con vapor la parte externa del sifón que conduce a la tobera de pulverización, se abrió la válvula y se pulverizó el cloruro fundido.

25. Se recogió el cloruro pulverizado en un recipiente cerrado, donde se había insuflado nitrógeno, conteniendo heptano anhidro. Al término de la pulverización se separó del disolvente polvo esférico y se secó en una estufa a <80°C, en una corriente de nitrógeno para eliminar el disolvente.

30. El vehículo demostró estar constituido por esferas con un diámetro menor de 350 micras; alrededor de 30% resultó inferior a 150 micras.



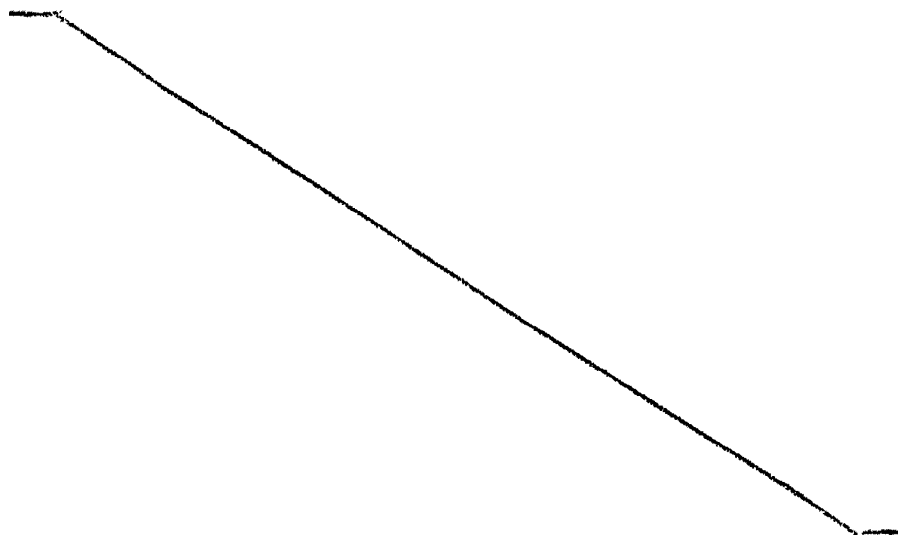
Después de tamizar el vehículo y después de haber elegido la fracción comprendida entre 105 y 149 micras, se se-  
có esta última en una estufa con varias temperaturas distintas.

5. En la tabla 1 se expone los datos relativos a la des-  
hidratación del cloruro esférico para obtener los diversos gra-  
dos de hidratación.

10. La preparación de los componentes catalíticos sopor-  
tados se efectuó utilizando los vehículos deshidratados y ope-  
rando según el método descrito en el ejemplo 1. En la Tabla 2  
se recogen todo lo relativo a las condiciones reaccionales,  
las cantidades de reactivos y los datos analíticos de los com-  
ponentes soportados.

15. La polimerización con etileno se llevó a cabo con  
el mismo equipo y con el mismo método que se describe en los  
ejemplos precedentes.

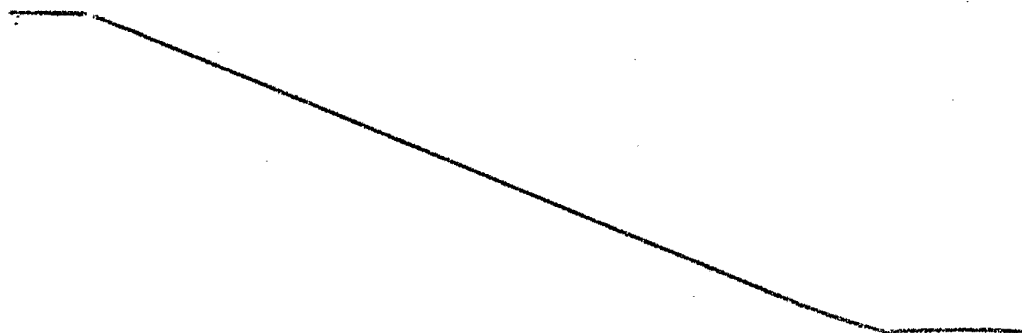
Los datos sobre las condiciones de polimerización,  
los resultados obtenidos y las características de los políme-  
ros se exponen en la Tabla 3.





T A B L A 1

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Eje. 6	Ej. 7
5.	Condiciones de deshidratación 80°C 4 hrs	95°C 4 hrs	115°C 4 hrs	135°C 4 hrs	135°C 8 hrs
	Cl 36.45 %	40.95%	46.35%	53.75%	60.95%
	H <sub>2</sub> O 51.40 %	43.05%	37.20%	26.80%	16.00%
10.	RX: forma cristalina MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O MgCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
	Teórico % de Cl 34.85	42.9	48.5	54.1	62.7
15.	Teórico % de H <sub>2</sub> O 53.2	42.4	34.9	27.4	15.9





T A B L A 2

Nº de ejemplo	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Cantidad de vehículo	80 g	80 g	60 g	80 g	39 g
Cantidad de $TiCl_4$	2000 cc	2000 cc	2000 cc	2000 cc	2000 cc
Temperatura	137 °C	137 °C	137 °C	138 °C	137 °C
Duración	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h
Lavado con $TiCl_4$	2	2	2	2	1
Lavado con $C_7$	5	5	5	5	5
Análisis: %					
Ti	3.50 %	4.15 %	3.00 %	3.20 %	1.55 %
Cl	69.00 %	70.25 %	68.95 %	69.15 %	68.15 %
Mg	20.95 %	20.95 %	21.55 %	-	22.25 %
Superficie específica en $m^2/g$	98.2	109.9	64.9	21.3	11.4
Resistencia a las vibraciones supersónicas en Watt.h/l	3 - 3.17	2 - 3.2	10.3	25.6	25.6
Radio medio de los poros	41 Å	36 Å	45 Å	38 Å	63 Å



T A B L A 3

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Cantidad de compuesto catalítico	0.0165 g	0.0153 g	0.0245 g	0.029 g	0.0343 g
Cantidad de Ti	0.00056 g	0.00064 g	0.00073 g	0.00093 g	0.00058 g
Cantidad de $Al(iC_4H_9)_3$	4 g	4 g	4 g	4 g	4 g
Temperatura	85 °C	85 °C	85 °C	85 °C	85 °C
Duración, horas	5 hrs	5 hrs	5 hrs	5 hrs	5 hrs
Presión de etileno	8.5 at	8.5 at	8.5 at	8.5 at	8.5 at
Presión de $H_2$	5.5 at	5.5 at	5.5 at	5.5 at	5.5 at
Cantidad de polímero	508 g	840 g	310 g	195 g	234 g
Rendimiento, g de pol./g de Ti	900,000	1,300,000	425,000	210,000	400,000
g de pol./g de catalizador	31,000	55,000	12,6000	6,700	6,850
Densidad aparente Polímero	0.268 g/cc	0.300 g/cc	0.400 g/cc	0.435 g/cc	0.400 g/cc
Resistencia al:					
Desmoronamiento	no	no	si	si	si
Compacidad	no	no	si	si	si



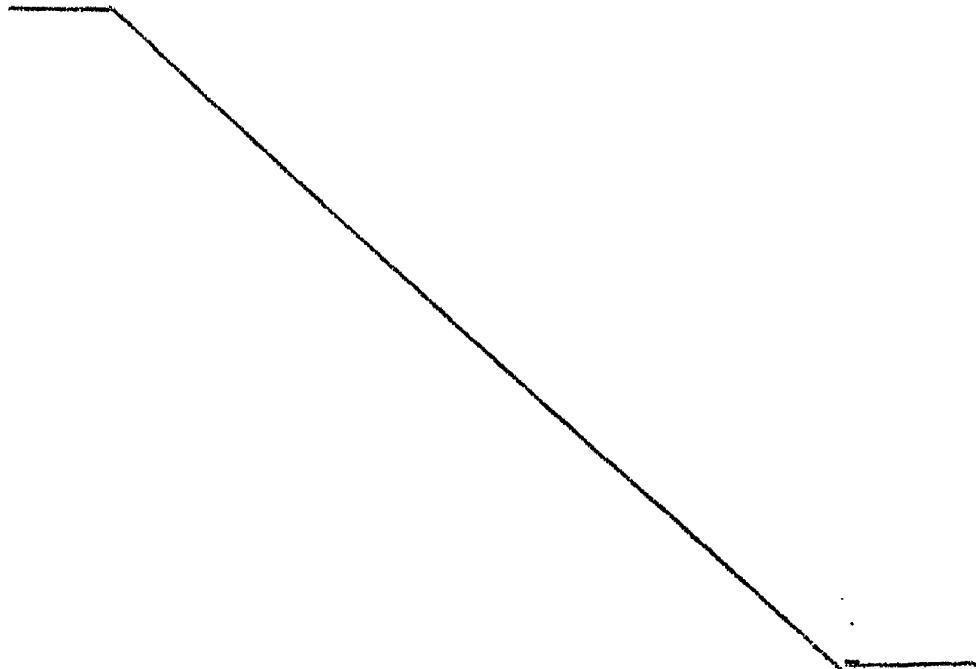
EJEMPLOS 8 a 10.

Los ejemplos 8 a 9 son ejemplos comparativos. Los componentes catalíticos utilizados en estos ejemplos se han obtenido utilizando la fracción con una granulometría de 5. 62-105 micras, obtenida a partir del hexahidrato, tetrahidrato y di-hidrato de cloruro de magnesio respectivamente de los ejemplos 3, 4 y 6.

Los componentes catalíticos se han preparado con el mismo método seguido en los ejemplos 3, 4 y 6.

10. Asimismo, las pruebas de polimerización se han llevado a cabo bajo las mismas condiciones que las de los ejemplos antes citados.

15. En la Tabla 4 se exponen los datos de las características de los componentes catalíticos soportados, los resultados de las pruebas de polimerización y las características de los polímeros obtenidos.





T A B L A 4

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	
5.	Componente soportado			
	Análisis:			
	Ti %	3.69	3.25	2.55
	Cl %	66.7	68.35	67.85
	Mg %	18.9	19.85	21.40
	Superficie específica en m <sup>2</sup> /g	156.1	82.9	12
10.	Resistencia al desmoronamiento, Watt.h/l	3.8 - 6.4	6.4	25.6
	Radio medio, Å	38	34	40
15.	Polimerización:			
	Rendimiento en g de pol./g de Ti	760,000	1,066.000	435,000
20.	Resistencia del polímero frente:			
	al desmoronamiento	no	no	si
	la compacidad.	no	no	si

EJEMPLO 11.

25. Se pulverizó MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O fundido según el método descrito en el ejemplo 1. Se tamizó el producto así obtenido para separar la fracción con granulometría comprendida entre 105 y 149 micras.

30. Luego se secó esta fracción en una estufa a 80°C durante 4 horas en una corriente de nitrógeno.



El examen con los rayos X demostró que el producto estaba constituido por  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

5. Se hicieron reaccionar 80 g de este producto con 2000 cc de  $TiCl_4$  en el aparato previamente descrito en el ejemplo 1.

10. Al cabo de 1 hora de reacción se separó el  $TiCl_4$  en exceso al tiempo que se adicionaban otros 2000 cc de  $TiCl_4$  reciente, calentado a  $120^\circ C$  y se mantuvo la temperatura a  $137^\circ C$  durante una hora mas. A continuación se descargó el  $TiCl_4$  y se lavó el producto tres veces con  $TiCl_4$  caliente y 6 veces con heptano.

El análisis del producto seco dió los resultados siguientes:

Ti = 8,55 %; Cl = 61,45 %; Mg = 17,25 %.

15. La superficie específica del producto fue de 27,4  $m^2/g$  y la resistencia al desmoronamiento de las partículas fue igual a 12,8 Watt.h/l.

Se utilizó 0,0151 g de este producto en la polimerización del etileno bajo las condiciones del ejemplo 1.

20. De este modo se obtuvieron 150 g de polímero sustancialmente constituido por gránulos esferiformes pero también se encontraron presentes gránulos de forma geométrica irregular. El polímero, sometido a las pruebas estándar de desmoronamiento y compactación, no se desmoronó ni compactó.

25. EJEMPLO 12.

30. Se hicieron reaccionar 60 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , en forma de partículas esferiformes con un tamaño de 53-105 micras, obtenidas por pulverización con el aparato descrito en el ejemplo 1, con 2500 cc de  $SOCl_2$  dispuesto en un matraz de 3 litros, equipado con agitador y refrigerador de reflujo. La reacción se inició a los  $55^\circ C$  con la generación de gas. Duran-



te la reacción se elevó la temperatura lentamente hasta alcanzar 70°C.

Se prosiguió la reacción hasta que se hubo formado un producto cuya composición fue  $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ .

5. Se hicieron reaccionar 30 g de este producto con  $TiCl_4$  bajo las mismas condiciones que las del ejemplo 1.

El análisis del producto, secado bajo vacío a 70°C, dió los resultados siguientes:

Ti = 2,80%; Cl = 67,80%.

10. Las superficies específicas fue de: 77,2 m<sup>2</sup>/g.

La resistencia al desmoronamiento de las partículas fue de 3,9 Watt.h/l, mientras que el radio medio de los poros fue de 92 Å.

15. Se utilizaron 0,0372 g de este producto en la polimerización de etileno bajo las mismas condiciones que las del ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 290 g de un polímero en forma de partículas esferoidales que, sometido a las pruebas estándar de desmoronamiento y compacidad, no se rompió ni compactó.

20. EJEMPLO 13.

Se hicieron reaccionar 50 g del producto esferiforme de la composición  $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ , obtenido bajo las condiciones del ejemplo 12, con 50 cc de etil-benzoato. Al cabo de 16 horas se absorbió por completo el líquido.

25. El producto sólido se diluyó con heptano, se condujo hasta sequedad la suspensión bajo alto vacío a unos 70°C.

Se tamizó el producto seco con un tamiz de 200 micras para separar la fracción de partículas bastas.

30. Se hicieron reaccionar 30 g del producto así obtenido con 2000 cc de  $TiCl_4$  bajo las condiciones del ejemplo 1.



El producto secado bajo vacío dió los resultados analíticos siguientes:

Ti = 2,5%; Cl = 64%; Mg = 21,2%.

5. La superficie específica fue de 118,9 m<sup>2</sup>/g; la resistencia al desmoronamiento de las partículas demostró ser de 1,7 Watt.h/l. El radio medio de los poros fue igual a 92 Å.

10. Se utilizó 0,041 g del producto en la polimerización del etileno bajo las condiciones del ejemplo 1. El polímero así obtenido apareció en forma de gránulos esféricos de 1-2 mm de diámetro, el cual, sometido a las pruebas estándar para la determinación de la resistencia al desmoronamiento y a la compacidad, no se desmoronó ni se volvió compacto.

EJEMPLO 14.

15. Se preparó MgCl<sub>2</sub>·0,45H<sub>2</sub>O en forma de partículas esferoidales por deshidratación en una corriente de HCl gaseoso a 110°C de partículas de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con un tamaño de 53-105 micras obtenidas con el método de pulverización descrito en el ejemplo 1.

20. Se hicieron reaccionar 45 g del producto con TiCl<sub>4</sub> bajo las mismas condiciones que las del ejemplo 1. El componente catalítico soportado así obtenido, después de secado, dió los resultados analíticos siguientes:  
Ti = 0,3 %; Cl = 69,80%; Mg = 25,60 %.

25. La superficie específica resultó de 3,7 m<sup>2</sup>/g; la resistencia al desmoronamiento fue de 6,4 Watt.h/l.

Se utilizó 0,1902 g de este producto en la polimerización del etileno bajo las mismas condiciones que las del ejemplo 1.

30. De este modo se obtuvieron 70 gramos de polímero en forma de partículas esferoidales con un diámetro de 1-2mm y



cuando se sometió a las pruebas estandar para determinar la resistencia al desmoronamiento y la compacidad, no se desmoronó ni se volvió compacto.

- . . -

#### N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 29126 A/72 del 13 Septiembre de 1972.

10. 1. Procedimiento para la preparación de catalizadores para la polimerización de olefinas, caracterizado por hacerse reaccionar:
- a) un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos II y III del Sistema Periódico, con
  - b) el producto constituido por un vehículo que comprende un haluro anhidro de Mg y un compuesto de Ti halogenado fijado químicamente en el vehículo o dispersado en éste, adoptando dicho producto forma de partículas esferiformes de un diámetro comprendido entre 1 y 350 micras,
15. en cuya realización el componente soportado b) resulta de someter a pulverización, en forma de partículas esferiformes,
20. un haluro hidratado de Mg, deshidratar las partículas del haluro a valores del agua de cristalización comprendidos entre 0,5 y 3,5 moles, hacer reaccionar las partículas parcialmente deshidratadas en un medio líquido que comprende un compuesto de Ti a temperaturas superiores a
- 25.

m/g



100°C y, por último, separar el compuesto de Ti no fijado en el vehículo.

5. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente las partículas de haluro hidratado de Mg conteniendo de 0,5 a 3,5 moles de H<sub>2</sub>O de cristalización, se hacen reaccionar en un medio líquido constituido por TiCl<sub>4</sub> calentado hasta el punto de ebullición.

10. 3. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vehículo del componente de reacción b) además de Haluro de Mg, comprende un co-vehículo que es inerte frente al haluro de Mg, elegido entre los compuestos de los elementos de los grupos I a IV del Sistema Periódico.

15. 4. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que particularmente el vehículo se modifica por reacción con un compuesto donador de electrones.

20. 5. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque preferentemente el vehículo comprende cloruro de Mg y porque el compuesto de Ti fijado químicamente sobre el vehículo o dispersado en éste es un haluro de Ti, particularmente TiCl<sub>4</sub>.

25. 6. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el

MCE



compuesto de Ti está presente en el vehículo en una cantidad comprendida entre 0,1 y 20% en peso, expresado como metal de Ti.

5. 7. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto metalorgánico constituyente del componente de reacción a) es preferentemente un trialquilo de Al parcialmente acompañado con un compuesto donador de electrones.

10. 8. Procedimiento para la preparación de catalizadores para la polimerización de olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 Septiembre de 1973

P.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

*mp*