



C O S F

PATENTE DE INVENCION

418855

Ref: B N 86 + Al.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS A BAJA
PRESION

=====

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

=====

La presente invención tiene por objeto un
procedimiento de polimerización de olefinas en pre-
sencia de catalizadores sólidos esencialmente cons-
tituidos por compuestos de metales de transición so-
metidos, previamente a la polimerización, a un tra-



tamiento denominado de pre-activación por medio de
y de hidrocarburos monohalogenados. Este procedimiento pue-
de en especial ser puesto en práctica a presiones relativa-
mente bajas, relativamente inferiores a 25 bares, en la poli-
5 merización ó la copolimerización de olefinas de fórmula $CH_2 =$
 CHR en la que R es un átomo de hidrógeno ó un radical alquí-
lo de 8 átomos de carbono como máximo. Este procedimiento
es particularmente ventajoso para la polimerización del eti-
lono en polímeros que poseen un peso molecular superior a
10 50.000 y una cristalinidad elevada. Igualmente puede ser uti-
lizado para la polimerización del propileno en forma de ceras
de pequeña cristalinidad.

Es conocido polimerizar olefinas, tales como el
etileno, por medio de un catalizador sólido constituido por
15 un compuesto de un metal de transición tal como el titanio
en estado trivalente, asociado a un co-catalizador del tipo
organometálico, a menudo un compuesto organoaluminico. Estos
catalizadores sólidos se obtienen por reducción de compuestos
de metales de transición en los que estos metales están al me-
20 nos en estado tetravalente, pudiendo por ejemplo realizarse
la reducción por medio de compuestos organoaluminicos.

Aunque los sistemas catalíticos así constituidos
presentan una actividad interesante, conducen en general, a
la salida de la polimerización, a polímeros que contienen
25 mas de 100 partes en peso por millón de metal de transición
lo que, para la mayor parte de las aplicaciones de estos po-
límeros, obliga prácticamente a eliminar los restos catalíti-
cos por un tratamiento especial.

La Entidad solicitante ha encontrado ahora que es
30 posible aumentar muy sensiblemente la actividad catalítica



de los compuestos de metales de transición reducidos menciona-
dos mas arriba, por medio de un tratamiento de pre-activación.
Los compuestos de metales de transición reducidos, así pre-ac
tivados, conducen a polímeros que presentan excelentes carac-
terísticas físicas, susceptibles de ser transformados por in-
yección ó por extrusión. Merced a la elevada actividad de
los catalizadores pre-activados de la invención, la elimina-
ción de los restos catalíticos contenidos en los polímeros re-
sulta superflua.

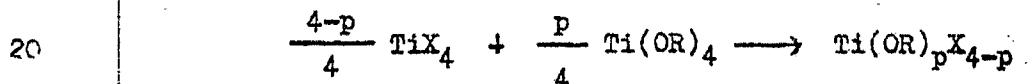
La invención tiene por tanto por objeto un procedi-
miento de polimerización de las olefinas bajo presión en pre-
sencia de un sistema catalítico constituido por una parte, en
tanto como catalizador, por un compuesto sólido de un metal
de transición de los sub-grupos IV-a, V-a ó VI-a de la clasi-
ficación periódica de los elementos, compuesto en el que el
metal de transición está al menos en parte en un estado de va-
lencia inferior al máximo, siendo sometido este compuesto só-
lido del metal de transición antes de la polimerización a un
tratamiento de pre-activación por puesta en contacto con mag-
nesio y uno ó varios hidrocarburos monohalogenados y por otra
parte, en tanto como co-catalizador, por uno ó varios compues-
tos organometálicos de los metales de los grupos II y III de
la clasificación periódica de los elementos.

Los metales de transición de los sub-grupos IV-a,
V-a y VI-a de la clasificación periódica de los elementos,
tratados en el párrafo anterior, están constituidos por el
titanio, el vanadio, el cromo, el circonio, el niobio, el haf-
nio, el tántalo, el tungsteno, el torio y el uranio.

El compuesto sólido de metal de transición es prefe-
rentemente elegido entre compuestos de titanio trivalente que



responden a la fórmula $Ti(OR)_m X_{3-m}$, en la que R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un halógeno, generalmente cloro, y m un número entero ó fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 3. Estos compuestos de titanio trivalente son ventajosamente preparados por reducción, por medio de compuestos organometálicos tales como compuestos organoaluminicos, compuestos de fórmula $Ti(OR)_p X_{4-p}$, en la que R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro, y p un número entero ó fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 4. Es así que estos compuestos de titanio tetravalente pueden ser elegidos entre el tetracloruro de titanio, un tetratitanato de alquilo ó un clorotitanato de alquilo, obtenido 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:



El compuesto sólido de un metal de transición puede ser elegido igualmente entre los trihalogenuros de vanadio tales como el tricloruro de vanadio ó el tribromuro de vanadio.

Los hidrocarburos monohalogenados se eligen preferentemente entre derivados clorados ó bromados de hidrocarburos alifáticos saturados; responden entonces a la fórmula general $C_y H_{2y+1} X$, fórmula en la que X representa un átomo de cloro ó de bromo e y un número entero comprendido entre 1 y 12. Los hidrocarburos monohalogenados pueden elegirse igual-



mente entre derivados ciclánicos ó entre derivados aromáticos.

El magnesio está preferentemente constituido por magnesio de pureza elevada, puesto en práctica bajo la forma de polvo ó de virutas. A fin de facilitar la pre-activación de los compuestos sólidos de los metales de transición, el magnesio es puesto en práctica bajo una forma reactiva, es decir bajo una forma sustancialmente desprovista de impurezas debidas sobre todo a la oxidación del metal. En la práctica, el magnesio corrientemente disponible en la industria es depasivado antes de ser introducido en el medio en el que la pre-activación es efectuada ó en el seno mismo de este medio. La depasivación previa del magnesio puede por ejemplo consistir en una trituración de este metal en una atmósfera inerte ó en el seno de un líquido inerte tal como un disolvente alifático; esta operación previa puede ser realizada igualmente por un tratamiento de magnesio por vapor de yodo. Es mas cómodo sin embargo depasivar el magnesio en el seno del medio en el que la preactivación es efectuada, por ejemplo introduciendo en este medio cantidades moderadas de sustancias tales como el yodo ó compuestos donadores de electrones como alcoholatos de metales de los sub-grupos I-a, II-a y III-a de la clasificación periódica de los elementos, titanatos de alcoholilo ó éteres-óxidos, en especial el etoxi-etano.

La pre-activación del compuesto sólido de metal de transición por medio de magnesio y de hidrocarburos monohalogenados es preferiblemente efectuada en el seno de un disolvente inerte, tal como hidrocarburo saturado ó una mezcla de hidrocarburos saturados, y a una temperatura generalmente comprendida entre -20 y 150°C y preferentemente comprendida entre 0 y 100°C . Resulta ventajoso agitar el disolvente duran-



te esta operación, a fin de mejorar el contacto entre el ó los hidrocarburos monohalogenados disueltos en el disolvente, el compuesto sólido de metal de transición y el magnesio, igualmente en estado sólido.

5 A fin de obtener, por pre-activación, catalizadores que poseen una elevada actividad y que conducen a polímeros de propiedades satisfactorias, se recomienda poner en práctica cantidades relativas de reactivos tales que:

10 - la relación del número de moléculas de hidrocarburos monohalogenados al número de átomos de magnesio esté comprendida entre 0,5 y 10 y esté preferentemente comprendida entre 1 y 4.

15 - la relación del número de moléculas del compuesto sólido de metal de transición al número de átomos de magnesio esté comprendida entre 0,1 y 10 y preferentemente comprendida entre 0,25 y 2.

20 Se ha observado que el efecto de pre-activación de los catalizadores no era obtenido inmediatamente; una duración de puesta en contacto de los reactivos comprendida entre 30 minutos y 3 horas conduce generalmente a un aumento máximo de la actividad de los catalizadores. Un tratamiento mas largo, que puede alcanzar varios días, no aumenta ya sensiblemente esta actividad.

25 El compuesto sólido de metal de transición puede ser a continuación separado del medio en el que ha sido pre-activado y después lavado por un disolvente tal como un hidrocarburo alifático, hasta la desaparición prácticamente total del ó de los compuestos halogenados en el disolvente de lavado. A continuación puede ser aislado y secado ó conservado en suspensión en el disolvente, al amparo del aire ó de

30

418855

- 7 -



la humedad.

El compuesto sólido de metal de transición pre-acti-
vado es puesto en práctica en la polimerización de las olefi-
nas en presencia de uno ó varios co-catalizadores elegidos en
5 tre los compuestos organometálicos de los metales de los gru-
pos II y III de la clasificación periódica de los elementos
y en especial entre compuestos organoaluminicos de fórmula me-
dia $Al-R_nX_{3-n}$ en la que R representa un agrupamiento alquilo
que contiene preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, pu-
10 diendo en parte este agrupamiento alquilo ser sustituido por
hidrógeno, X representa un halógeno preferentemente cloro,
y n representa un número entero ó fraccionario que puede to-
mar cualquier valor de 1 a 3. Este co-catalizador es venta-
josamente puesto en práctica en cantidades tales que la rela-
15 ción atómica:

Aluminio del co-catalizador/metal de transición de
los sub-grupos IV-a, V-a y VI-a del catalizador, esté compren-
dida entre 1 y 50.

La polimerización de las olefinas puede ser efectua-
20 da en medio líquido, en especial en el seno de un disolvente
tal como un hidrocarburo saturado ó una mezcla de hidrocarbu-
ros saturados en la que el polímero formado está en suspen-
sión ó en solución. Esta operación puede ser igualmente rea-
lizada en ausencia de todo medio líquido, por ejemplo en un
25 reactor de lecho fluidizado.

En uno y otro caso, la polimerización es realizada
a una presión generalmente inferior a 25 bares y a una tempe-
ratura comprendida entre 40 a 150°C. Durante esta polimeriza-
ción, es posible actuar sobre el peso molecular medio del po-
30 límero formado por mediación de un limitador de cadenas, tal



como el hidrógeno introducido en proporciones moleculares, comprendidas, por ejemplo, entre 5 y 80 % con respecto a la olefina a polimerizar.

5 La polimerización es detenida cuando el polímero alcanza el peso molecular medio deseado que está generalmente comprendido entre 10.000 y 1.000.000. Por el hecho de la elevada actividad de los catalizadores pre-activados según la invención, los polímeros obtenidos contienen en general menos de 100 e incluso menos de 50 ppm de metales de transición. Es
10 tos polímeros pueden por tanto ser utilizados en aplicación sin tener que experimentar tratamiento de purificación.

En el caso particular en que se trate de fabricar ceras de poliolefinas que posean una pequeña cristalinidad, es ventajoso polimerizar según la invención propileno eventualmente
15 adicionalmente adicionado de una ó de otras varias olefinas de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHR}'$ en la que R' es hidrógeno ó un radical alcohilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono, siendo efectuada la polimerización en presencia de un sistema catalítico constituido:

20 - por un lado, en tanto como catalizador, por un compuesto de titanio trivalente de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_m\text{X}_{3-m}$ en la que R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro, y m un número fraccionario que puede tomar
25 cualquier valor entre 0 y 0,5, siendo sometido este compuesto de titanio trivalente, antes de la polimerización, a un tratamiento de pre-activación por puesta en contacto con magnesio y uno ó varios hidrocarburos monohalogenados,

30 - y, por otro lado, en tanto como co-catalizador, por uno ó varios compuestos organometálicos de los metales de



los grupos II y III de la clasificación periódica de elementos.

5 El compuesto de titanio trivalente sometido a la pre-activación está ventajosamente constituido por un trihalogenuro de titanio, preferentemente el tricloruro de titanio, preparado por reducción de un tetrahalogenuro de titanio por medio de compuestos organometálicos tales como compuestos organoaluminicos.

10 La cantidad de catalizador puesta en práctica es tal que la concentración del medio reaccional en compuesto de titanio está ventajosamente comprendida entre 1 y 5 milimoles por litro de medio reaccional. El co-catalizador es introducido en cantidades tales que la relación atómica: Metal del co-catalizador/titanio del catalizador esté ventajosamente
15 comprendida entre 1 y 10 preferentemente comprendida entre 2 y 5.

La polimerización es efectuada preferentemente en un disolvente hidrocarbonado saturado constituido por uno ó varios hidrocarburos tales como disolventes petrolíferos, líquidos en las condiciones de la polimerización. Hidrocarburos parafínicos tales como el n-heptano ó capas petrolíferas esencialmente constituidas de parafinas que poseen de 6 a 8 átomos de carbono, convienen particularmente bien, ya que son excelentes disolventes de las ceras de poliolefinas.

25 La polimerización es efectuada a una presión generalmente inferior a 25 bares y a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C y preferentemente comprendida entre 70 y 90°C, aproximadamente. Cuando la polimerización del propileno es efectuada en presencia de una ó de otras varias olefinas,
30 es posible introducir en el reactor ya sea una mezcla de



composición constante de propileno y de la ó de las otras olefinas, ó bien hacer variar la composición de esta mezcla durante la polimerización. Es posible actuar sobre el peso molecular medio del polímero formado, por una parte haciendo variar la concentración de las sustancias catalíticas en el disolvente y por otra parte utilizando, durante la polimerización, un limitador de cadenas tal como el hidrógeno introducido en el medio reaccional en proporciones moleculares, con respecto a las olefinas a polimerizar, comprendidas entre 5 y 80 %. La utilización de un limitador de cadenas es particularmente recomendada cuando la polimerización es efectuada únicamente con propileno; por el contrario, cuando la polimerización es realizada con propileno acompañado de otras olefinas, cantidades menores de limitador de cadena son necesarias, favoreciendo la presencia de olefinas diferentes que el propileno la limitación de las cadenas.

A fin de facilitar la agitación durante la polimerización, es preferible no sobrepasar una concentración en ceras en un disolvente reaccional del orden de 500 g/l. de disolvente.

Los polímeros obtenidos están al menos en gran parte disueltos en el disolvente de polimerización caliente. Si ello es necesario, la solución obtenida es filtrada, de modo a eliminar los polímeros cristalinos insolubles, después el disolvente es separado de las ceras, por ejemplo por destilación del disolvente ó por "stripping" en el vapor de este último.

Las ceras obtenidas no contienen mas que pequeñas cantidades de titanio; por este motivo, no exigen generalmente tratamiento de purificación con vistas a la eliminación de



los restos catalíticos.

Las ceras atácticas fabricadas según el procedimiento de la invención se presentan bajo la forma de sustancias plásticas, homogéneas y blancas. Su masa específica está comprendida entre 0,85 y 0,90 g/cm³ a 20°C. Su punto de fusión pastoso está comprendida entre 90 y 135°C. La fracción de estas ceras extraída por n-heptano hirviendo es en general prácticamente del 100 %; es en todos los casos siempre superior al 95 %. Su cristalinidad determinada por espectroscopia infra-roja es generalmente inferior al 15 % y a menudo no sobrepasa el 10 %. Su masa molecular está comprendida entre 10.000 y 200.000; frecuentemente es próxima de 50.000.

Debido a sus propiedades, estas atácticas pueden ser utilizadas en aplicaciones industriales diversas, en especial en la fabricación de adhesivos.

EJEMPLOS 1 a 4

a) Pre-activación del catalizador.

Se opera en un reactor de acero inoxidable, de una capacidad de 1 litro, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento ó de enfriamiento por una doble envoltura.

Una vez purgado el reactor con nitrógeno, se introducen allí, a la temperatura ambiente y bajo agitación, 500 ml. de n-heptano, así como las cantidades de magnesio en polvo y de tricloruro de titanio que figuran en el cuadro I. Se introduce igualmente en el reactor un poco de etoxietano y un cristal de yodo para depasivar el magnesio.

Después de haber calentado el contenido del reactor a 90°C, se introduce progresivamente allí, bajo atmósfera de nitrógeno, la cantidad de cloruro de etilo que figura en el



cuadro I. Se observa un fuerte desprendimiento de oxígeno, se controla por enfriamiento del medio reaccional,

Se mantiene a continuación este medio bajo agitación durante 2 horas 30 minutos, a 70°C. El catalizador así preactivado es lavado en varias veces con n-heptano hasta la desaparición prácticamente total del cloruro de etilo en el disolvente de lavado.

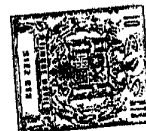
b) Polimerización del etileno.

Se opera en un reactor de acero inoxidable de una capacidad de 5 litros, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento ó de enfriamiento por una doble envoltura. Una vez purgado el reactor por nitrógeno, se introducen allí sucesivamente bajo atmósfera de nitrógeno:

- 2 litros de n-heptano,
- 0,8 g (4 milimoles) de triisobutilaluminio,
- una cantidad de catalizador pre-activado en a), que corresponde a miliatomo-gramo de titanio.

El contenido del reactor al ser calentado a 80°C, se introduce allí hidrógeno hasta que la presión alcance 3 bares y después etileno a un caudal de 160 g por hora. Después de 6 horas 30 minutos de polimerización a una presión total inferior a 5 bares, se detiene la operación y se aísla el polímero formado. Se obtienen en los cuatro ensayos aproximadamente 1.000 g de un polietileno que contiene aproximadamente 50 partes en peso por millón (p.p.m.) de titanio. El índice de fluidez de los cuatro lotes de polímero obtenido está comprendido entre 1 y 1,5 a 190°C y bajo una carga de 5 kg.

A título comparativo, se realiza una operación de polimerización del etileno en las mismas condiciones que las descritas más arriba, con la diferencia sin embargo de que el



catalizador utilizado está constituido por un tricloruro de titanio no pre-activado. Se comprueba que es necesario elevar la presión mas allá de 7 bares, a fin de obtener, para la misma duración de polimerización, una cantidad de polietileno sensiblemente equivalente.

CUADRO I

Ejemplo	Mg Atomos - gramo (gramos)	Ti Cl ₃ (a) Moles (gramos)	C ₂ H ₅ Cl Moles (gramos)
(b) 1	0,5 (12)	0,5 (77,2)	0,5 (32,2)
2	1 (24)	0,5 (77,2)	1 (64,5)
3	1 (24)	0,5 (77,2)	1,5 (96,7)
4	1 (24)	0,5 (77,2)	2 (129)

(a) Ti Cl₃ obtenido por reducción de Ti Cl₄ por medio de un compuesto organoaluminico.

(b) El catalizador pre-activado obtenido presente la composición ponderal siguiente:

Ti: 19,7 % Mg: 10,2 % Cl: 58,3 % Restos orgánicos: 12 %.

EJEMPLOS 5 a 7

a) Pre-activación del catalizador.

Se opera como en los ejemplos 1 a 4, con la diferen



cia de que el cloruro de etilo es reemplazado por el cloruro de n-butilo. Las cantidades de los reactivos utilizados son indicadas en el cuadro II.

b) Polimerización del etileno.

5

Se opera como en los ejemplos 1 a 4, b).

Se obtienen, en los 3 ensayos, aproximadamente 1000 g de un polietileno que contiene aproximadamente 50 p.p.m. de titanio.

10

C U A D R O II

Ejemplo	Mg Atomos - gramo (gramos)	Ti Cl ₃ Moles (gramos)	n.C ₄ H ₉ Cl Moles (gramos)
5	0,5 (12)	0,5 (77,2)	0,5 (46,2)
6 (c)	0,5 (12)	0,5 (77,2)	0,5 (46,2)
7	1 (24)	0,5 (77,2)	2 (185)

15

20

(c) El catalizador es pre-activado en ausencia de etoxietano.

25

EJEMPLO 8

a) Pre-activación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 1, a), con la diferencia de que el etoxietano es reemplazado por una pequeña cantidad de hexametilfosforotriamida.

30

b) Polimerización del etileno.



Se opera como en los ejemplos 1 a 4, b). Se obtienen 920 g de un polietileno que contiene 52 p.p.m. de titanio. Su índice de fluidez, medido a 190°C y bajo una carga de 5 kg es de 1,2.

EJEMPLOS 9 a 12

a) Pre-activación del catalizador.

Se opera en las mismas condiciones que en los ejemplos 1 a 4, a), con la diferencia de que el tricloruro de titanio es reemplazado por un compuesto del titanio de fórmula media $Ti Cl_{2,5} (O C_3 H_7)_{0,5}$ obtenido por reducción, por medio de un compuesto organoaluminico, del producto de una reacción de intercambio funcional entre el tetracloruro de titanio y el titanato de n-propilo. La naturaleza y las cantidades de los reactivos utilizados durante la pre-activación figuran en el cuadro III.

b) Polimerización del etilo.

Se opera como en los ejemplos 1 a 4, b), con la diferencia de que el triisobutilaluminio es sustituido por 1,44 g (12 milimoles) de cloruro de dietilaluminio y que la presión de hidrógeno es de 3,5 bares en lugar de 3 bares.

Se obtienen en todos los ensayos aproximadamente 1.000 g de un polietileno que contiene aproximadamente 50 p.p.m. de titanio. Los cuatro lotes de polímero obtenidos presentan un índice de fluidez, medido a 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, comprendido entre 5 y 7,5.

A título comparativo, se realiza una polimerización del etileno en las mismas condiciones que las descritas anteriormente, con la diferencia sin embargo de que el catalizador, de fórmula media $Ti Cl_{2,5} (O C_3 H_7)_{0,5}$, no es pre-activado. Incluso elevando la presión de etileno hasta 12 bares,



se comprueba que la polimerización no comienza.

C U A D R O III

Ejem plo	Mg Atomos-gramo (gramos)	Ti Cl _{2,5} (O C ₃ H ₇) _{0,5} moles (gramos)	C ₂ H ₅ Cl moles (gramos)	n.C ₄ H ₉ Cl moles (gramos)
5	0,5 (12)	0,5 (83,1)	0,5 (32,2)	0
10	0,5 (12)	0,5 (83,1)	1,5 (96,7)	0
	0,5 (12)	0,5 (83,1)	0	0,5 (46,2)
15	1 (24)	0,5 (83,1)	0	0,5 (46,2)

EJEMPLO 13

a) Pre-activación del catalizador.

20

Se opera como en el ejemplo 9, a), con la diferencia de que el etoxietano es sustituido por una pequeña cantidad de tetrahidrofurano, en tanto como depresivante del magnesio.

b) Polimerización del etilo.

25

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento ó de enfriamiento por una doble envoltura, previamente purgado por nitrógeno, se introducen 2 litros de n-heptano a la temperatura ambiente. Después de haber calentado

30

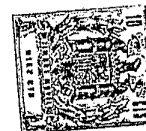
el n-heptano a 80°C, se introducen:



- 3,4 g (28 milimoles) de cloruro de dietilaluminio,
- una cantidad de catalizador pre-activado en a) que corresponde a 14 miliátomos-gramo de titanio.

Al ser mantenida la mezcla reaccional a 80°C, se introduce hidrógeno hasta conseguir una presión de 6 bares y después etileno a un caudal de 100 g/hora. Después de 5 horas de reacción, el polímero formado es escurrido; es entonces sometido a dos extracciones sucesivas por 2 litros de n-heptano hirviente en cada vez, después a una extracción por 2 litros de n-heptano a la temperatura ambiente. Después de cada extracción el polímero es separado del disolvente por decantación; a continuación es dispersado en 500 ml de n-heptano en el que 7 g (35 milimoles) de tri-n-octil-aluminio han sido disueltos, después se evapora el disolvente. Se consiguen 470 g de un polímero seco, denominado "prepolímero", que contiene 1.430 p.p.m. de titanio.

20 g de este prepolímero son introducidos en un reactor de lecho fluidizado por un tubo de acero inoxidable de 10 cm de diámetro provisto en su porción extrema inferior de una placa porosa cuyos poros tienen un diámetro medio de 40 micrones. El reactor es igualmente provisto de un dispositivo de calentamiento. Al ser calentado el reactor a 100°C, se fluidiza el prepolímero por medio de una corriente gaseosa ascendente de 10 cm/seg, constituida de una mezcla de 60 % en volúmenes de etileno y de 40 % en volúmenes de hidrógeno a una presión de 20 bares. El gas que sale del reactor es enfriado en un refrigerante exterior y después es reciclado en el reactor de lecho fluidizado por medio de un compresor. Después de 2 horas de polimerización, se recogen 950 g de un polietileno de índice de fluidez (medido a 2,16 kg y a 190°C) de



5,5, de una masa volúmica aparente de $0,46 \text{ g/cm}^3$ de una granulometría media de 600 micrones y que contiene 30 partes en peso por millón (p.p.m.) de titanio.

EJEMPLO 14

5 a) Pre-activación del catalizador.

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento ó de enfriamiento por circulación de un fluido en una doble envoltura, se introducen sucesivamente, bajo atmósfera de nitrógeno:

10

- 19,2 g (800 mM) de magnesio en polvo,
- 61,7 g (400 mM) de un tricloruro de titanio obtenido por reducción de tetracloruro de titanio por medio de un compuesto organoaluminico,

15

- un cristal de yodo,
- 24 ml (800 mM) de etoxi-etano,
- n-heptano seco hasta la obtención de un volumen de 800 ml.

20

Se lleva el conjunto a 75°C . Al estar cerrado el reactor, se introducen allí progresivamente, en 2 horas aproximadamente, 84 ml (1.200 mM) de cloruro de etilo. El medio reaccional es a continuación mantenido 2 horas 30 minutos a 70°C .

25

El catalizador así pre-activado es lavado en varias veces con n-heptano hasta la desaparición prácticamente total del cloruro de etilo en el disolvente de lavado.

b) Polimerización del propileno.

30

Se purga por nitrógeno un reactor de acero inoxidable de 5 litros del mismo tipo que el descrito en a); se introducen allí a continuación, bajo una corriente de nitrógeno-



no, 2 litros de n-heptano, 1,2 g (10 mM) de cloruro de dietilaluminio y 1,34 g del catalizador pre-activado preparado en a) que corresponde a 4 miliátomos-gramo de titanio. Al ser llevado el medio reaccional a 70°C, se introducen allí hidrógeno hasta la obtención de una presión de 2 bares y después propileno gaseoso de modo a mantener en el reactor una presión de 5 bares, durante 6 horas. Después del trasiego por simple desplazamiento de la solución y evaporación del disolvente, se recogen 600 g de una cera atáctica, soluble al 96 % en n-heptano hirviente, que tiene un peso molecular medio de 50.000.

EJEMPLO 15

Polimerización de una mezcla de propileno y de etileno.

Se utiliza el catalizador pre-activado preparado en el ejemplo 14/a.

Se opera como en el ejemplo 14/b, con:

- 2 litros de n-heptano,
- 1,2 g (10 mM) de cloruro de dietilaluminio,
- 1,34 g (4 miliátomos-gramo de titanio) del catalizador pre-activado.

A continuación se introduce en el reactor hidrógeno hasta la obtención de una presión de 2 bares, después una mezcla de 72,5 % en volúmen de propileno y de 27,5 % en volúmen de etileno, manteniendo en el reactor una presión de 7 bares durante 6 horas. Después del trasiego del polímero obtenido por simple deslizamiento de la solución y evaporación del disolvente, se recogen 610 g de una cera atáctica soluble al 100 % en n-heptano hirviente. Su peso molecular medio es de 28.000.

EJEMPLO 16

Polimerización de una mezcla de propileno y de n-buteno-1.

Se opera como en el ejemplo 15, con una mezcla de olefinas constituida de 94 % en volumen de propileno y de 6 % en volumen de n-buteno-1. Después de 6 horas de polimerización, se recogen 200 g de una cera soluble al 95 % en peso en n-heptano hirviendo y cuyo peso molecular medio es de 17.000.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarla 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 unas Solicitudes de Patente, presentadas en Francia, con fechas y números siguientes: 18 de septiembre de 1972, nº 72 32932 y, 13 de junio de 1973, nº 73 21492, acogiéndose por lo 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 DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS A BAJA PRESION; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de polimerización de olefinas a baja presión, caracterizándose porque se realiza en presencia de un sistema catalítico constituido:

- por una parte, como catalizador, por un compuesto sólido de un metal de transición de los sub-grupos IV-a, V-a y VI-a de la clasificación periódica de los elementos, en cuyo compuesto el metal de transición está al menos en



parte en un estado de valencia inferior al máximo, siendo sometido este compuesto sólido de metal de transición antes de la polimerización a un tratamiento de pre-activación por puesta en contacto con magnesio y uno ó varios hidrocarburos monohalogenados,

- por otra parte, como co-catalizador, por uno ó varios compuestos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto sólido de metal de transición utilizado es un compuesto de titanio trivalente que responde a la fórmula $Ti(OR)_mX_{3-m}$, en la que R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro, y m un número entero ó fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 3.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de titanio trivalente es obtenido por reducción, por medio de compuestos organoaluminicos, de un compuesto de fórmula $Ti(OR)_pX_{4-p}$, en la que R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro, y p un número entero ó fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 4.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto sólido de un metal de transición utilizado en la primera etapa, es tricloruro de vanadio ó tribromuro de vanadio.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los hidrocarburos monohalogenados se eligen



entre compuestos que responden a la fórmula $C_yH_{2y+1}X$, fórmula en la que X representa un átomo de cloro ó de bromo e y un número entero elegido entre 1 y 12.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pre-activación es efectuada en el seno de un disolvente inerte, tal como un hidrocarburo saturado ó una mezcla de hidrocarburos saturados, y a una temperatura generalmente comprendida entre -20 y $150^{\circ}C$ y preferentemente comprendida entre 0 y $100^{\circ}C$.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pre-activación del compuesto sólido de metal de transición es efectuada con cantidades relativas de los reactivos tales que:

15 - la relación del número de moléculas de hidrocarburos monohalogenados al número de átomos de magnesio esté comprendida entre $0,5$ y 10 y preferentemente comprendida entre 1 y 4 ,

20 - la relación del número de moléculas del compuesto sólido de metal de transición al número de átomos de magnesio esté comprendida entre $0,1$ y 10 y ó bien preferentemente comprendida entre $0,25$ y 2 .

25 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el magnesio es sometido, antes ó durante la pre-activación, a un tratamiento depasivante por medio de compuestos tales como yodo, alcoholatos de metales de los sub-grupos I-a, II-a y III-a de la clasificación periódica de los elementos, titanatos de alcoholo y/ó éteres-óxidos.

30 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la duración del tratamiento de pre-activación está comprendida entre 30 minutos y 3 horas.

418855 - 23 -



10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el co-catalizador organometálico es un compuesto organoaluminico que responde a la fórmula media AlR_nX_{3-n} , en la que R representa un agrupamiento alquilo que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, pudiendo este agrupamiento alquilo estar en parte sustituido por hidrógeno, X representa un halógeno tal como cloro y n representa un número entero ó fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3.

11^a.- Procedimiento de polimerización de olefinas a baja presión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 7 NOV. 1975

NAPHTACHIMIE Société Anonyme.

L. GÓMEZ ACEBO Y MOYET
E. p. Firmador L. Gaeta Fernández

C