



P.- 55.403

DCR-B-PKT/AMD  
S. 72/55-73/31 comb.

CO8F

419053

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas,  
Bélgica.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION A BAJA  
PRESION DE ALFA-OLEFINAS"

(Clase Internacional CO8f)



La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la polimerización a baja presión de olefinas.

Es conocido utilizar, para la polimerización a baja presión de olefinas, sistemas catalíticos que comprenden un compuesto de un metal de transición y un compuesto organometálico.

Igualmente es conocido fijar el compuesto de metal de transición sobre soportes oxidados de gran volumen poroso, tal como las alúminas (patente belga 768.271 del 9.6.1971 a nombre de la Solicitante) y las alúminas halogenadas (patente belga 773.227 del 29.9.1971 a nombre de la Solicitante).

Los sistemas catalíticos obtenidos de este modo son muy activos si se les compara con aquellos en que el compuesto de metal de transición se emplea tal como es. Conducen a polímeros caracterizados por una distribución amplia de los pesos moleculares y que están exentos de ramificaciones de cadena larga, lo que les hace particularmente aptos para emplear por extrusión-insuflación.

Sin embargo, estos sistemas catalíticos de la técnica anterior presentan un inconveniente importante. En efecto, se utilizan más generalmente en procedimientos de polimerización de olefinas efectuados en presencia de



un agente modificador del peso molecular que es casi exclusivamente el hidrógeno. Ahora bien, se ha comprobado que estos sistemas catalizan la hidrogenación de olefinas. Una parte no despreciable de la olefina a polimerizar se convierte de este modo en el hidrocarburo saturado correspondiente, lo que perjudica la economía del procedimiento. Por otra parte, estos sistemas catalíticos producen polímeros de peso molecular medio muy elevado. Por consiguiente es necesario, para disminuir este peso molecular medio, aumentar la concentración en hidrógeno en el medio de polimerización y/o efectuar la polimerización a temperatura más elevada. Estas dos medidas tienen como consecuencia nefasta hacer crecer aún más el grado de hidrogenación de la olefina a polimerizar.

La Solicitante ha descubierto actualmente que la utilización de un nuevo tipo perfeccionado de complejos catalíticos permite evitar los inconvenientes asociados al empleo de sistemas catalíticos de la técnica anterior y, en particular, la hidrogenación, permitiendo a la vez obtener, con una actividad aún más mejorada, polímeros de olefinas de distribución amplia de pesos moleculares y cuyo peso molecular medio se regula más fácilmente.

Por consiguiente, la presente invención se



refiere a un procedimiento para la polimerización a baja presión de alfa-olefinas en el que se opera en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto orgánico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica y un complejo catalítico sólido preparado haciendo reaccionar un compuesto de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica, con un óxido poroso de aluminio sobre el que se deposita un compuesto de magnesio escogido entre los compuestos oxigenados y los compuestos halogenados.

Los complejos catalíticos sólidos utilizados en la presente invención se preparan a partir de un óxido poroso de aluminio sobre el que se deposita un compuesto de magnesio.

Por óxido poroso, se pretende designar cualquier óxido que presente una porosidad interna importante, es decir, en el que el volumen de los poros representa una proporción importante del volumen de las partículas. La porosidad interna está caracterizada en general por la relación del volumen de los poros respecto al peso de materia. La porosidad interna de los óxidos utilizables según la presente invención, medida según la técnica conocida con el nombre de técnica BET, descrita por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller en J. Am. Chem. Soc., 60, P. 309-319 (1938), es superior a  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  y de pre-



ferencia superior a  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Se obtienen resultados excelentes con óxidos porosos cuya porosidad interna es superior a  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

En general, los óxidos porosos utilizados en el marco de la presente invención tienen una superficie específica superior a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , siendo lo más frecuente del orden de 200 a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estas superficies específicas se miden según la técnica descrita por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller en el artículo citado anteriormente, utilizando el método normalizado descrito en las Normas Británicas BS 4359, parte 1 (1969).

La granulometría de los óxidos porosos utilizados no afecta la productividad del catalizador. Por razones de comodidad se prefiere utilizar, no obstante, partículas cuyo diámetro medio está comprendido entre 1 y 500 micras, de preferencia entre 40 y 200 micras. Además, la morfología del polímero y su capacidad de fluir se mejoran cuando se utilizan óxidos porosos en partículas de forma regular y de distribución granulométrica apretada. Se obtienen resultados excelentes con óxidos porosos cuyo diámetro medio de partículas es próximo a 100 micras y cuya distribución de diámetros es estrecha.

La estructura química exacta y el modo de preparación de los óxidos porosos utilizados según la presente invención no son críticos, con tal que contengan



aluminio unido a oxígeno en su molécula. Estos óxidos porosos se escogen entre las alúminas simples y los óxidos complejos de aluminio y otro metal por lo menos.

5 Las alúminas pueden ser preparadas según todos los métodos conocidos, por ejemplo:

-por pirólisis a temperatura elevada de hidratos de alúmina, hidróxidos o sales de aluminio;

10 -por precipitación de sales solubles de aluminio, disueltas en agua, tales como el nitrato y el cloruro, en presencia de un compuesto alcalino tal como el amoniaco, y pirólisis del gel obtenido de este modo.

15 Las alúminas que convienen particularmente bien para la realización de la presente invención son las alúminas activadas, preparadas por pirólisis a temperatura elevada de hidratos de alúmina, descritas en la patente belga 768.271 a nombre de la Solicitante. Se obtienen resultados excelentes con alúminas activadas de porosidad interna superior a  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , fabricadas a partir de monohidrato  $\times$  por calentamiento a  $700-800^\circ\text{C}$  durante 4 a 24 horas.

20 Los óxidos complejos utilizados conforme a la invención, son óxidos complejos naturales o sintéticos de aluminio y de uno o varios metales cualesquiera, escogidos en general entre los metales de los grupos Ia, 25 Ib, IIa, IIb, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIIa y VIII de la



Tabla Periódica y de preferencia entre el litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, zinc, manganeso, estroncio, hierro, níquel, cobalto, estaño y silicio. Se pueden citar en particular:

- 5 -los silicatos de aluminio: la silimanita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  y la mullita  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  por ejemplo;
- los aluminatos y silico-aluminatos de litio, potasio y sodio: la eukriptita  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , la nefelina  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  y la leucita  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  por ejemplo;
- 10 -los aluminatos y silico-aluminatos de magnesio y de calcio: la espinela  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y la anornita  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  por ejemplo;
- los aluminatos y silico-aluminatos de estroncio, de bario y de zinc: la automolita  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  por ejemplo.
- 15

Los óxidos complejos sintéticos pueden ser preparados por los métodos conocidos. Por ejemplo, la técnica denominada de la coprecipitación ha dado siempre resultados satisfactorios. Esta técnica consiste en poner en solución en agua sales solubles de aluminio y de otros metales en cantidades tales que la proporción deseada para el óxido complejo se realice en la solución. Como sales solubles se utilizan habitualmente los nitratos, los cloruros y los acetatos. Seguidamente, se añade progresivamente a la solución una sustancia

20

25



2

alcalina tal como el amoniaco o el bicarbonato de so-  
dio en solución acuosa. Se provoca de este modo la  
formación de un precipitado sólido que, después de pi-  
rólisis, proporciona finalmente los óxidos complejos  
5 utilizables según la invención.

Los óxidos complejos que se adaptan bien a  
la realización de la presente invención son aquellos  
en los que la cantidad de aluminio es tal que la rela-  
ción entre esta cantidad y la cantidad total de los  
10 otros metales presentes, expresada en at.-g/at.-g, es-  
tá comprendida generalmente entre 0,1 y 10 y, de pre-  
ferencia, entre 0,25 y 5. Se obtienen resultados exce-  
lentes con los óxidos complejos de aluminio y de magnesio  
de porosidad interna superior a  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , cuya relación  
15 definida anteriormente vale 2 aproximadamente y que  
responden a la fórmula general  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Todos los óxidos porosos descritos anterior-  
mente pueden sufrir ventajosamente un tratamiento de  
halogenación previo al depósito del compuesto halogena-  
20 do de magnesio en las condiciones detalladas en la pa-  
tente belga 773.227 a nombre de la Solicitante. Este  
tratamiento de halogenación mejora la productividad de  
los catalizadores preparados a partir de los óxidos  
porosos y de la invención. Consiste en someter los óxi-  
25 dos porosos de aluminio a la acción de un agente halo-



genante. Este último es, de preferencia, un agente fluorante. De preferencia, se le escoge sólido y capaz de descomponerse en productos volátiles, sin residuo sólido, tal como el fluoruro de amonio, por ejemplo. Este tratamiento debe ser realizado de manera que las alúminas o los óxidos complejos de aluminio halogenados obtenidos, presenten una relación atómica halógeno/aluminio comprendida entre 0,01 y 1. Los mejores resultados se obtienen cuando esta relación está comprendida entre 0,06 y 0,30, y más particularmente entre 0,10 y 0,15.

Los óxidos porosos de aluminio pueden ser sometidos ventajosamente a un tratamiento térmico previo a su puesta en contacto con el compuesto de magnesio, en particular cuando su preparación no se termina por una pirólisis. Este tratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 100 y 1000°C, de preferencia entre 300 y 800°C. En el caso de óxidos porosos que hayan sufrido un tratamiento de halogenación, este tratamiento térmico puede combinarse con el tratamiento de halogenación o seguirle. Se realiza, por tanto, en condiciones tales que se obtienen óxidos porosos que presentan la relación atómica halógeno/aluminio anteriormente definida. La presión bajo la cual se realiza este tratamiento y la atmósfera en la que se opera no son



críticas. Por razones de comodidad se prefiere operar bajo presión atmosférica y en atmósfera inerte. La duración del tratamiento térmico, no crítico, está comprendida generalmente entre 1 y 24 horas.

5                    Conforme a la presente invención, los óxidos porosos de aluminio descritos anteriormente, deben ser tratados por un compuesto de magnesio, de manera que tenga lugar un depósito de este compuesto en la superficie del óxido poroso.

10                    Por compuesto de magnesio, se pretende designar todos los compuestos oxigenados y todos los compuestos halogenados de este metal, es decir, todos los compuestos de este metal que comprenden por lo menos un enlace magnesio-oxígeno o al menos un enlace magnesio-  
15                    -halógeno en su molécula.

Una primera clase de compuestos de magnesio que convienen para la realización de la invención, está constituida por los compuestos de magnesio que comprenden por lo menos un enlace magnesio-oxígeno.

20                    Puede tratarse de compuestos oxigenados inorgánicos de magnesio en la molécula de los cuales el magnesio no está unido mas que al oxígeno. Entre ellos se puede citar:

-el hidróxido  $Mg(OH)_2$

25                    - las sales de oxácidos inorgánicos:  $MgCO_3$ ,  $MgSO_4$ ,



$Mg(NO_3)_2$ ,  $Mg_2(PO_4)_3$ ,  $Mg_3(BO_3)_2$  y  $Mg(ClO_4)_2$  por ejemplo,  
- las sales básicas de magnesio, eventualmente hidrata-  
das:  $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  y  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  por  
ejemplo

5 -las sales básicas eventualmente hidratadas de magnesio  
y de otro metal:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  por ejemplo.

Puede tratarse también de compuestos oxigena-  
dos orgánicos de magnesio, es decir, de compuestos que  
comprenden radicales orgánicos cualesquiera unidos al  
10 magnesio por intermedio del oxígeno.

Los radicales orgánicos unidos al magnesio  
por intermedio del oxígeno son cualesquiera.

Se escogen de preferencia entre los radicales  
que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono y, más par-  
15 ticularmente, entre aquellos que comprenden de 1 a 6  
átomos de carbono. Estos radicales pueden ser saturados  
o insaturados, de cadenas ramificadas, de cadenas rectas  
o cíclicas; igualmente pueden ser sustituidos y/o poseer  
heteroátomos tales como O, S, N, P, etc. en su cadena.

20 Se escogen de preferencia entre los radicales hidrocar-  
bonados y, en particular, entre los radicales alcohilo,  
alquenilo, arilo, cicloalcohilo, arilalcohilo, alcoholil-  
arilo, acilo y sus derivados sustituidos.

Entre estos compuestos se pueden citar:

25 -los alcóxidos de magnesio, tales como el metilato, el



- etilato, el isopropilato, el decanolato, el ciclohexano-  
lato y el bencilato, por ejemplo
- 5 -los fenóxidos de magnesio tales como el fenato, el nafte-  
nato, el antracenate, el fenantrenato y el cresolato,  
por ejemplo,
- los carboxilatos de magnesio eventualmente hidratados,  
tales como el acetato, el estearato, el benzoato, el  
fenilacetato, el adipato, el sebacato, el ftalato, el  
acrilato y el oleato, por ejemplo
- 10 -los compuestos oxigenados nitrogenados orgánicos de mag-  
nesio, es decir, compuestos que comprenden sucesiones  
de enlaces magnesio-oxígeno-nitrógeno-radical orgánico,  
tales como los oximatos, en particular el butiloximato,  
el dimetilglioximato y el ciclohexiloximato, las sales  
15 de ácidos hidroxámicos y las sales de hidroxilaminas,  
en particular el derivado de la N-nitroso-N-fenilhidro-  
xilamina,
- los quelatos de magnesio, es decir, los compuestos oxi-  
genados orgánicos en los que el magnesio posee al menos  
20 una sucesión de enlaces normales del tipo magnesio-oxí-  
geno-radical orgánico y por lo menos un enlace de coor-  
dinación de modo que se forme un heterociclo en el que  
el magnesio está incluido, tales como los enolatos y  
en particular el acetilacetato, así como los complejos  
25 obtenidos a partir de derivados fenólicos que poseen un



grupo donador de electrones en posición orto respecto al grupo hidróxido y en particular el 8-hidroxiquinoleinato.

5 Debe entenderse que están igualmente comprendidos en esta serie de compuestos orgánicos oxigenados:

-los compuestos que comprenden varios radicales orgánicos diferentes tales como el metoxietilato de magnesio por ejemplo

10 -los alcóxidos y fenóxidos complejos de magnesio y de otro metal tales como  $Mg [Al(OR)_4]_2$  y  $Mg_3 [Al(OH)_6]_2$  por ejemplo

-las mezclas de dos o más de los compuestos oxigenados orgánicos de magnesio anteriormente citados.

15 Los compuestos oxigenados de magnesio comprenden, finalmente, los compuestos complejos que incluyen varios tipos de radicales unidos al magnesio por medio del oxígeno.

20 Por ejemplo, los compuestos orgánicos de magnesio pueden llevar a la vez radicales oxigenados orgánicos e inorgánicos.

Igualmente pueden llevar radicales orgánicos unidos directamente al magnesio por el carbono. Entre estos compuestos se puede citar, por ejemplo, el hidroximetilato de magnesio y el etiletilato de magnesio.

25 Entre todos los compuestos oxigenados de mag-



2F

nesio anteriormente citados, se prefiere utilizar los compuestos oxigenados orgánicos de este metal, en particular los que no llevan más que sucesiones de enlaces magnesio-oxígeno-radical orgánico. Entre estos últimos, se obtienen los mejores resultados con los alcóxidos y fenóxidos de este metal.

Una segunda clase de compuestos de magnesio que conviene para la realización de la invención, está constituida por los compuestos de magnesio que comprenden por lo menos un enlace magnesio-halógeno. El halógeno enlazado al magnesio puede ser el flúor, el cloro, el bromo o el yodo. De preferencia, este halógeno es el cloro. Entre estos compuestos se pueden citar:

-los dihalogenuros de magnesio de tipo comercial que se denominan convencionalmente "anhidros" y que son de hecho dihalogenuros hidratados que contienen una molécula y menos agua por molécula de dihalogenuro; los dicloruros de magnesio "anhidros del comercio" son un ejemplo típico de estos compuestos;

-los dihalogenuros de magnesio complejados por medio de diversos donadores de electrones, como por ejemplo los complejos con el amoniaco, tales como  $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ ,  $MgCl_2 \cdot 2NH_3$  y los complejos con los alcoholes tales como  $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ ,  $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$  y  $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$ ;

-los dihalogenuros hidratados de magnesio que contienen



más de una molécula de agua por molécula de dihalogenu-  
ro tales como  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$  y  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  por  
ejemplo.

Entre los compuestos de magnesio que pertene-  
5 cen a esta segunda clase, son los dihalogenuros los pre-  
feridos para la realización de la invención, alcanzándo-  
se los mejores resultados con los dicloruros hidratados  
de magnesio. La utilización de dos o más compuestos dife-  
rentes entre los compuestos anteriormente citados entra  
10 igualmente en el marco de la invención.

Una tercera y última clase de compuestos de  
magnesio que convienen para la realización de la inven-  
ción está constituida por los compuestos de este metal  
que comprenden a la vez enlaces magnesio-halógeno y enla-  
ces magnesio-oxígeno en su molécula. A título de ejemplo  
15 de estos compuestos se pueden citar:

-los compuestos que comprenden, además del enlace magne-  
sio-halógeno (de preferencia el enlace magnesio-cloro),  
un radical inorgánico, unido al magnesio por medio del  
20 oxígeno, tal como un radical hidroxilo, como en  $Mg(OH)Cl$   
y  $Mg(OH)Br$ , por ejemplo.

-los compuestos que comprenden, además del enlace magne-  
sio-halógeno (de preferencia el enlace magnesio-cloro),  
un radical orgánico cualquiera unido al magnesio por  
25 medio del oxígeno. Este radical orgánico se escoge de



preferencia entre los radicales anteriormente definidos, obteniéndose los mejores resultados con los cloroalcoóxidos y los clorofenóxidos de magnesio tales como

$Mg(OCH_3)Cl$ ,  $Mg(OC_2H_5)Cl$  y  $Mg(OC_6H_5)Cl$ , por ejemplo

5 -los productos de hidrólisis de los halogenuros (de preferencia de los cloruros) hidratados de magnesio, en tanto estos productos contengan todavía enlaces magnesio-halógeno,

10 -las composiciones mixtas que comprenden compuestos halogenados y oxigenados de magnesio. Ejemplos típicos de estas composiciones son los halogenuros (de preferencia los cloruros) básicos de magnesio tales como  $MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 7H_2O$  y  $MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$ .

15 Finalmente, debe quedar bien entendido que la utilización de dos o más compuestos pertenecientes a una de las tres clases anteriormente definidas entra igualmente dentro del marco de la presente invención.

20 La cantidad de compuesto de magnesio que es necesario depositar sobre el óxido poroso de aluminio es una característica esencial de la invención. Expresada en peso de magnesio con relación a la superficie del óxido poroso, debe estar comprendida entre  $10^{-4}$  y  $10^{-1}$  mat.-g (miliátomo gramo) de este metal por  $m^2$  de superficie específica (BET) del óxido poroso. De preferencia  
25 está comprendida entre  $1 \cdot 10^{-3}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  mat.-g  $Mg/m^2$  de



superficie específica. Los resultados son óptimos en el interior de los intervalos anteriormente citados. No obstante, se ha observado que la cantidad óptima del compuesto de magnesio varía ligeramente en función de la naturaleza del compuesto.

Es así como los mejores resultados se obtienen con óxidos porosos que presentan una superficie específica comprendida entre 200 y 400 m<sup>2</sup>/g sobre los que se ha depositado:

-de 1.10<sup>-3</sup> a 2,5.10<sup>-3</sup> mat.-g Mg/m<sup>2</sup> de superficie específica, a partir de un compuesto oxigenado orgánico de magnesio que no lleva más que sucesiones de enlaces magnesio-oxígeno-radical orgánico en su molécula

-de 2.10<sup>-3</sup> a 4.10<sup>-3</sup> mat.-g Mg/m<sup>2</sup> de superficie específica, a partir de un compuesto de magnesio que comprende al menos un enlace magnesio-halógeno y ningún enlace magnesio-oxígeno en su molécula.

El depósito del compuesto de magnesio en la superficie del óxido poroso de aluminio puede ser efectuado según cualquier método conocido. En particular, la cantidad necesaria del compuesto de magnesio puede ser depositada sobre el óxido poroso:

-en forma sólida, por ejemplo, en suspensión en un diluyente inerte;

-en forma de vapor o de gas;



-en medio líquido, o bien en forma de solución en agua o en un diluyente orgánico capaz de disolver el compuesto de magnesio, o bien en presencia de un compuesto oxigenado orgánico (M) tal como se define más adelante.

5                   La temperatura a la que se efectúa el depósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poroso de aluminio no es crítica. Se prefiere trabajar a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del compuesto de magnesio. En el caso en que este último se  
10                   emplee en forma de solución, se opera lo más generalmente en las proximidades de la temperatura que corresponde al máximo de solubilidad del compuesto de magnesio. La presión no es crítica tampoco; se opera generalmente en las proximidades de la presión atmosférica.

15                   Se prefiere emplear el compuesto de magnesio en medio líquido. Se ha apreciado que, de manera sorprendente, cuando el depósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poroso se efectúa según este método, siempre hay una parte de este compuesto que queda fijada  
20                   químicamente de manera irreversible sobre el óxido poroso de aluminio. Esta fijación es prácticamente cuantitativa cuando la cantidad de compuesto de magnesio empleada, expresada en pesos de este metal, es inferior a  $5 \cdot 10^{-3}$  mat.-g Mg/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido  
25                   poroso.



25

El empleo del compuesto de magnesio en medio líquido puede efectuarse según varios métodos particulares que serán detalladas seguidamente.

Un primer modo operatorio consiste en emplear el compuesto de magnesio en forma de solución en un disolvente que es el agua o un diluyente orgánico capaz de disolver el compuesto de magnesio. Pueden ser utilizados todos los diluyentes habitualmente utilizados en química orgánica. No obstante se prefiere emplear los alcanos y los cicloalcanos cuya molécula contiene de 4 a 20 átomos de carbono, tales como el isobutano, el pentano normal, el pentametilpentano, el hexano normal, el heptano normal, el ciclohexano, el metilciclohexano y los dodecanos. También se pueden utilizar los alcoholes cuya molécula contiene de 1 a 12 átomos de carbono por grupo hidroxilo, tales como el metanol, etanol, butanol, decanol y el ciclohexanol, así como mezclas de los alcoholes, alcanos y cicloalcanos anteriormente citados.

Todavía, se pueden utilizar disolventes que posean un fuerte poder complejante, como el tetrahidrofurano, por ejemplo. Se prefiere el empleo en forma de solución acuosa con los dihalogenuros de magnesio.

Un modo particularmente sencillo de proceder al depósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poroso de aluminio según éste modo operatorio consiste



en tratar el óxido por medio de un volumen de solución tal que la mezcla conserve un carácter pulverulento, conteniendo este volumen una cantidad de compuesto de magnesio igual al menos a la cantidad que puede ser fijada químicamente sobre el óxido, en mantener el contacto, de preferencia a temperatura ambiente y bajo agitación durante un periodo de tiempo que varía en general entre 1 minuto y 1 hora aproximadamente. Se puede eliminar el exceso eventual por medio del disolvente del compuesto de magnesio. Este último disolvente se escoge de preferencia idéntico al que ha sido utilizado para efectuar la impregnación del óxido poroso de aluminio.

Después del depósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poroso de aluminio según este modo operatorio, el sólido así obtenido se somete generalmente a un tratamiento de activación, que permite eliminar fácilmente el disolvente. Este tratamiento de activación es generalmente indispensable cuando el disolvente utilizado es el agua. Se opera de preferencia a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del compuesto de magnesio, pero esta condición no es esencial en absoluto, y una descomposición del compuesto de magnesio no perjudica a las propiedades del catalizador, en tanto en cuanto el contenido en magnesio del óxido poroso quede en los límites anteriormente defini-



dos. Las otras condiciones operatorias del tratamiento de activación se escogen en función de la naturaleza del disolvente utilizado y son en general las mismas que aquellas a las cuales se lleva a cabo el tratamiento  
5 término anteriormente mencionado.

Para ciertos compuestos de magnesio insolubles en agua o en uno de los diluyentes orgánicos antes citados, todavía es posible emplearles en medio líquido según un segundo modo operatorio, mezclándolos con un compuesto oxigenado orgánico (M) de un metal de los grupos  
10 Ia, IIb, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIIa y VIII de la Tabla Periódica, eventualmente en presencia de un diluyente. Se pretende designar por esta definición de compuesto oxigenado orgánico (M), a todos los compuestos en que  
15 un radical orgánico se encuentra enlazado al metal por medio del oxígeno. Los compuestos que comprenden además enlaces metal-oxígeno y los compuestos condensados que comprenden sucesiones de enlaces metal-oxígeno-metal, pueden ser utilizados igualmente con tal que lleven también por lo menos una sucesión de enlaces metal-oxígeno-  
20 -radical orgánico por molécula.

Los radicales orgánicos unidos al metal por medio del oxígeno pueden ser cualesquiera. Se escogen de preferencia entre los mismos radicales que los que  
25 entran en la composición de los compuestos oxigenados



orgánicos del magnesio, de preferencia entre los radicales hidrocarbonados y, en particular, entre los radicales alcoholo (lineales o ramificados), cicloalcoholo, arilalcoholo, arilo y alcoholarilo.

5                   Entre los metales de los grupos anteriormente citados, se pueden mencionar a título de ejemplo, el litio, sodio, potasio, zinc, boro, aluminio, silicio, estaño, titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel. No obstante se prefiere utilizar los compuestos oxigenados orgánicos de aluminio, silicio, titanio, zirconio, vanadio y cromo. Los mejores resultados se obtienen con los compuestos oxigenados orgánicos del titanio.

10

15                   Se pueden representar estos compuestos oxigenados orgánicos (M) por la fórmula general  $[MeO_x(OR)_y]_m$  en la que (Me) es un metal de los grupos citados anteriormente, R es un radical orgánico tal como se ha definido anteriormente, x e y son números cualesquiera tales que  $x \geq 0$  e  $y > 0$  compatibles con la valencia del metal (Me), y m es un número entero. Se prefiere utilizar los compuestos oxigenados orgánicos (M) en que x es tal que  $0 \leq x \leq 1$  y m es tal que  $1 \leq m \leq 6$ . Entre los compuestos oxigenados orgánicos (M) destinados a ser puestos en contacto con el compuesto de magnesio, se pueden

20

25                   citar:



- los alcóxidos tales como  $\text{Li}(\text{Oic}_3\text{H}_7)$ ,  $\text{Al}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3$ ,  
 $\text{B}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{Oic}_4\text{H}_9)_4$ ,  
 $\text{V}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_4$  y  $\text{Zr}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_4$
- los fenóxidos tales como  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$
- 5 -los oxialcóxidos tales como  $\text{VO}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_3$
- los alcóxidos condensados tales como  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{Oic}_3\text{H}_7)_6$
- los enolatos tales como el acetilacetonato de titanio.

La utilización de compuestos oxigenados orgánicos (M) que comprenden varios radicales orgánicos diferentes, entra igualmente dentro del marco de la presente invención. Lo mismo sucede con la utilización de varios compuestos oxigenados orgánicos diferentes de un mismo metal y la utilización de varios compuestos oxigenados orgánicos de metales diferentes.

Las condiciones operatorias de la mezcla del compuesto de magnesio con el compuesto oxigenado orgánico (M) deben ser escogidas en función del estado físico de cada uno de estos compuestos, de modo que se forme una mezcla líquida o una solución cuya concentración en magnesio sea suficiente para asegurar el depósito en la superficie del óxido poroso de aluminio, de la cantidad necesaria de magnesio. Cuando se opera en ausencia de un diluyente, se escogen las condiciones de temperatura y presión de tal manera que al menos uno de los compuestos, y de preferencia el compuesto oxige-



nado orgánico (M) sea líquido. Sucede con frecuencia que este compuesto, mantenido en estado líquido, es capaz de disolver el compuesto de magnesio. Igualmente se puede utilizar un segundo compuesto oxigenado orgánico (M) que sea líquido y capaz de disolver el compuesto de magnesio.

No obstante puede suceder que el compuesto oxigenado orgánico (M) se descomponga por calentamiento, que la mezcla de este compuesto y del compuesto de magnesio vuelva a hacerse sólida por enfriamiento e incluso que no se pueda emplear ninguno de los compuestos en estado líquido. En este caso, se puede efectuar todavía el depósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poroso en medio líquido, haciendo uso de un diluyente, escogido de preferencia entre los diluyentes orgánicos anteriormente mencionados, y capaz de disolver al menos parcialmente el compuesto oxigenado orgánico (M) o el producto de su mezcla con el compuesto de magnesio.

La utilización de un diluyente tal para este propósito constituye la variante preferida de empleo del compuesto de magnesio según este segundo modo operativo. Hay que señalar que este segundo modo operativo, y particularmente la variante descrita anteriormente, se aplica en general a la mayor parte de los compuestos de magnesio solubles en agua, en particular a los



dihalogenuros de este metal. Presenta la importante ventaja, en este caso, de suprimir la etapa de activación mencionada en la descripción del primer modo operatorio.

5                    Cuando el depósito del compuesto de magnesio en la superficie del óxido poroso de aluminio se realiza según este segundo modo operatorio, la cantidad de compuesto oxigenado orgánico (M), líquido o disuelto en el diluyente, debe ser suficiente para asegurar al me-  
10 nos la disolución de la cantidad necesaria de compuesto de magnesio. En general, las cantidades respectivas de estos compuestos a emplear, son tales que la relación atómica entre el metal (Me) del compuesto oxigenado orgánico y el magnesio varía entre 0,5 y 100 at.-g/at. g, de preferencia entre 0,5 y 2 at.-g/at.-g.

15                    Cuando se hace uso de la variante de este segundo modo operatorio consistente en añadir un diluyente al compuesto oxigenado orgánico (M) o a la mezcla de este compuesto con el compuesto de magnesio, se pre-  
20 fiere que la concentración total del compuesto o de los compuestos disueltos sea superior a 5% en peso y, de preferencia, a 20% en peso respecto al diluyente. Las otras condiciones de preparación de la solución o de la mezcla líquida no son críticas. Por razones de como-  
25 didad, se prefiere trabajar entre 20 y 300°C, de prefe-



rencia entre 50 y 200°C y en las proximidades de la presión atmosférica. La mezcla líquida o la solución pueden ser homogeneizadas por agitación.

Una manera muy sencilla de proceder al depósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poroso de aluminio según este segundo modo operatorio, consiste en preparar en primer lugar una solución, en el diluyente, de la mezcla del compuesto de magnesio y del compuesto oxigenado orgánico (M) y en tratar el óxido poroso por un volumen determinado de esta solución, según el método mencionado en la descripción del primer modo operatorio. Igualmente se puede poner el óxido poroso en suspensión en la citada solución, mantener el contacto entre el óxido y la solución en las condiciones antes mencionadas, eliminar el exceso de solución, por ejemplo por filtración o decantación, y recuperar el sólido obtenido de este modo, que se utiliza tal como es al proseguir la preparación de los complejos catalíticos de la invención.

Una de las características esenciales de los óxidos porosos de aluminio utilizados para la preparación de los complejos catalíticos según la invención residen en su contenido superficial en magnesio, no hay necesidad de tomar en consideración reacciones químicas cuyo mecanismo está, por otra parte, mal escla-



recido, que pueden producirse entre el compuesto de  
magnesio y el compuesto oxigenado orgánico (M), en  
el curso de la preparación de la mezcla fundida o de  
la solución por medio de las cuales se efectúa el de-  
5 pósito del compuesto de magnesio sobre el óxido poro-  
so.

La última etapa de la preparación de los  
complejos catalíticos sólidos de la invención, consis-  
te en hacer reaccionar el óxido poroso de aluminio so-  
10 bre el que se ha depositado el compuesto de magnesio  
(denominado más adelante "sólido") con un compuesto  
de un metal de los grupos IVa, Va o VIa de la Tabla  
Periódica (denominado más adelante "metal de transi-  
ción"). Este último compuesto se escoge de preferencia  
15 entre los compuestos de titanio, zirconio, vanadio y  
cromo. Cuando el sólido ha sido preparado haciendo in-  
tervenir un compuesto oxigenado orgánico (M) cuyo me-  
tal (Me) pertenece a uno de los grupos IVa, Va o VIa,  
se escogé de preferencia un compuesto de metal de tran-  
sición cuyo metal es idéntico al metal (Me). Los mejo-  
res resultados se obtienen con los compuestos de ti-  
tanio.

Como compuestos, se pueden utilizar los ha-  
logenuros, los oxihalogenuros, los alcoxihalogenuros,  
25 los oxialcóxidos y los alcóxidos. Cuando se emplean



compuestos halogenados, se prefiere utilizar los com-  
puestos bromados y clorados tales como  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  
 $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VOBr_3$ ,  $CrO_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  
 $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(OiC_3H_7)Cl_3$  y  $ZrOCl_2$ .

5 Cuando se emplean compuestos que comprenden radicales  
alcóxidos, se les escoge de preferencia entre aquellos  
en que los radicales alcóxidos, lineales o ramificados,  
comprenden de 1 a 20 átomos de carbono cada uno y más  
particularmente de 1 a 10 átomos de carbono cada uno,  
10 tales como  $Ti(OiC_4H_9)_4$ ,  $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$  y  $VO(OiC_3H_7)_3$ .  
Igualmente se pueden utilizar alcóxidos condensados ta-  
les como  $Ti_2O(OiC_3H_7)_6$ .

Cuando el compuesto de magnesio utilizado  
para la preparación del sólido pertenece a la clase de  
15 compuestos de este metal que comprenden al menos un  
enlace magnesio-oxígeno y no llevan enlace magnesio-  
-halógeno en su molécula, se prefiere utilizar compues-  
tos halogenados de metales de transición. En todos los  
casos, se obtienen los mejores resultados con  $TiCl_4$ .  
20 La utilización de varios compuestos diferentes de me-  
tales de transición entra igualmente dentro del marco  
de la presente invención.

El compuesto de metal de transición se esco-  
ge de preferencia de modo que se emplea en forma de va-  
25 por o en forma de gas eventualmente diluido por un gas



inerte, en forma líquida o en forma de solución. Como disolvente se utilizan en general los diluyentes habitualmente empleados en la polimerización a baja presión de olefinas. Se prefiere, no obstante, poner el sólido directamente en contacto con una gran cantidad de compuesto de metal de transición puro mantenido en estado líquido, por ejemplo por simple puesta en suspensión. También se puede efectuar la reacción lavando el sólido por medio del compuesto de metal de transición, cuando éste es líquido en las condiciones de la reacción, o incluso poner el sólido en contacto con cargas frescas sucesivas del compuesto de metal de transición en un extractor continuo del tipo Soxhlet o Kumayama. Esta última técnica se recomienda generalmente cuando el sólido ha sido preparado según la variante preferida del segundo modo operatorio descrito anteriormente.

La temperatura a la que se efectúa la reacción no es crítica. En general, se opera entre 0 y 300°C. Cuando se trabaja a la presión atmosférica, se escoge la temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura normal de ebullición del compuesto de metal de transición. Se opera entonces de preferencia entre 20 y 140°C.

El contacto con el compuesto de metal de transición se mantiene durante un período de tiempo sufi-



ciente para que haya fijación química del compuesto de metal de transición sobre el sólido. En general, esta fijación se realiza al cabo de 30 minutos a 1 hora.

5                    Después de la reacción, el complejo catalítico obtenido puede ser lavado por medio del mismo compuesto de metal de transición que el que ha servido para la reacción. A continuación se lava generalmente por medio de un disolvente hidrocarbonado inerte tal como  
10                    el isobutano, el pentano normal, el hexano normal, el ciclohexano y los dodecanos por ejemplo, para eliminar el exceso de compuesto de metal de transición no fijado químicamente al soporte. Cuando se efectúa el análisis elemental del complejo catalítico tratado de este modo,  
15                    se mide un contenido en metal de transición superior en general a 10 g/kg, y lo más frecuente, superior a 15 g/kg y un contenido en magnesio igual o ligeramente inferior al contenido en magnesio del sólido utilizado para la preparación del complejo catalítico.

20                    Los sistemas catalíticos según la presente invención comprenden igualmente un compuesto orgánico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica, tales como los compuestos orgánicos de litio, magnesio, zinc, aluminio o estaño. Los mejores  
25                    resultados se obtienen con los compuestos orgánicos de aluminio.



Se pueden utilizar compuestos totalmente al-  
coholados cuyas cadenas alcoholo comprenden de 1 a 20  
átomos de carbono y son rectas o ramificadas tales como,  
por ejemplo, el n-butil litio, el dietil magnesio, el  
5 dietil zinc, el trimetil aluminio, el trietil aluminio,  
el triisobutil aluminio, el tri-n-butil aluminio, el  
tri-n-decil aluminio, el tetraetil estaño y el tetrabutyl  
estaño. No obstante se prefiere utilizar los trialcohol  
aluminios cuyas cadenas alcoholo comprenden de 1 a 10 áto-  
10 mos de carbono y son rectas o ramificadas.

Se pueden utilizar igualmente los hidruros de  
alcoholmetales en los que los radicales alcoholo compren-  
den igualmente de 1 a 20 átomos de carbono tales como  
el hidruro de diisobutil aluminio y el hidruro de trime-  
15 til estaño. Igualmente convienen los alcoholhalogenuros  
de metales en los que los radicales alcoholo comprenden  
también de 1 a 20 átomos de carbono, tales como el ses-  
quicloruro de etil aluminio, el cloruro de dietil-aluminio  
y el cloruro de diisobutil aluminio.

20 Finalmente, todavía se pueden utilizar compues-  
tos organoaluminicos obtenidos haciendo reaccionar  
trialcohol aluminios o hidruros de dialcohol aluminio  
cuyos radicales comprenden de 1 a 20 átomos de carbono  
con diolefinas que comprenden de 4 a 20 átomos de carbo-  
25 no, y más particularmente los compuestos denominados



isoprenil aluminios.

El procedimiento de la invención se aplica a la polimerización de olefinas con insaturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 20 y, de preferencia, de 5 a 2 a 6 átomos de carbono, tales como el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 4-metil-1-penteno y el 1-hexeno. Se aplica igualmente a la copolimerización de estas olefinas entre ellas así como con diolefinas que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono, de preferencia. Estas diolefi- 10 nas pueden ser diolefinas alifáticas no conjugadas tales como el 1,4-hexadieno, diolefinas monocíclicas tales como el 4-vinil ciclohexano, el 1,3-divinil ciclohexano, el 1,3-ciclopentadieno, o el 1,5-ciclooctadieno, diolefinas alicíclicas que tienen un puente endocíclico tales como 15 el dicitclopentadieno o el norbornadieno y las diolefinas alifáticas conjugadas tales como el butadieno y el isopreno.

El procedimiento de la invención se aplica particularmente bien a la fabricación de homopolímeros del 20 etileno y de copolímeros que contienen por lo menos 90% molares y de preferencia 95% molares de etileno.

La polimerización puede ser efectuada según cualquier procedimiento conocido: en solución o en suspensión en un disolvente o un diluyente hidrocarbonado o 25 incluso en fase gaseosa. Para los procedimientos en solu-



ción o en suspensión, se utilizan disolventes o diluyentes análogos a los empleados para el lavado del complejo catalítico: éstos son de preferencia alcanos o cicloalcanos tales como el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metil ciclohexano o sus mezclas. Igualmente se puede efectuar la polimerización en el monómero o uno de los monómeros mantenido en estado líquido.

La presión de polimerización está comprendida, en general, entre la presión atmosférica y  $100 \text{ kg/cm}^2$ , de preferencia  $50 \text{ kg/cm}^2$ . La temperatura se escoge generalmente entre  $20$  y  $200^\circ\text{C}$  y, de preferencia, entre  $60$  y  $120^\circ\text{C}$ . La polimerización puede ser efectuada de modo continuo o discontinuo.

El compuesto orgánico y el complejo catalítico pueden ser añadidos por separado al medio de polimerización. Igualmente puede ponérseles en contacto a una temperatura comprendida entre  $-40$  y  $80^\circ\text{C}$ , durante un periodo de tiempo que puede alcanzar hasta 2 horas, antes de introducirlos en el reactor de polimerización. También puede ponérseles en contacto en varias etapas o incluso añadir una parte del compuesto orgánico antes de la reacción o incluso añadir varios compuestos organometálicos diferentes.

La cantidad total de compuesto orgánico empleado no es crítica; esta cantidad está comprendida en general



entre 0,02 y 50mmoles por  $\text{dm}^3$  de disolvente, de diluyente o de volumen de reactor y de preferencia entre 0,2 y 5 mmoles/ $\text{dm}^3$ . La cantidad empleada de complejo catalítico se determina en función del contenido en metal de transición del complejo. Se escoge, en general, de manera que la concentración esté comprendida entre 0,001 y 2,5 y de preferencia entre 0,01 y 0,25 mat.-g de metal por  $\text{dm}^3$  de disolvente, de diluyente o de volumen de reactor.

10 La relación de cantidades de compuesto orgánico y de complejo catalítico no es crítica tampoco. Se escoge en general de manera que la relación compuesto orgánico/ metal de transición expresada en moles/at.-g sea superior a 1 y, de preferencia, superior a 10.

15 El peso molecular medio, y por tanto el índice de fluidez (meltindex), de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención puede ser regulado por la adición al medio de polimerización de uno o más agentes de modificación del peso molecular, como el hidrógeno, el zinc o el cadmio dietilo, los alcoholes o  
20 el anhídrido carbónico.

El peso específico de los homopolímeros fabricados según el procedimiento de la invención, puede regularse igualmente por la adición al medio de polimerización de un alcóxido de un metal de los grupos IVA  
25



y Va de la Tabla Periódica. Es como se pueden fabricar polietilenos de peso específico intermedio entre el de los polietilenos fabricados según un procedimiento a alta presión y el de los polietilenos de alta densidad clásicos.

Entre los alcóxidos convenientes para esta regulación, los de titanio y vanadio cuyos radicales contienen de 1 a 20 átomos de carbono cada uno, son particularmente eficaces. Se pueden citar entre ellos  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti\left[OCH_2CH(CH_3)_2\right]_4$ ,  $Ti(OC_8H_{17})_4$  y  $Ti(OC_{16}H_{33})_4$ .

El procedimiento de la invención permite fabricar poliolefinas con productividades semejantes y lo más frecuente, superiores a las obtenidas con los catalizadores de la técnica anterior en los que el compuesto de metal de transición se fija sobre una alúmina activada o una alúmina halogenada. De este modo, en la homopolimerización del etileno, la productividad expresada en gramos de polietileno por gramo de complejo catalítico sobrepasa regularmente 1000 o incluso puede sobrepasar 2000 en el caso de complejos catalíticos preparados a partir de óxidos porosos que hayan sufrido un tratamiento de fluoración preliminar. Como además el contenido en metal de transición de los complejos catalíticos es muy pequeño, la concentración en residuos catalíticos perjudi-



ciales para el empleo de los polímeros es despreciable. Por ésto, los polímeros no deben ser ya purificados. Se suprime de este modo la operación más delicada y más costosa del acabado de los polímeros.

5                    Además, los sistemas catalíticos preparados según la invención presentan una serie de propiedades completamente sorprendentes.

10                    En primer lugar, permiten la fabricación de polímeros de índices de fluidez (melt-index), medidos bajo carga normal según la norma ASTM D 1238- 57 T, semejantes a las obtenidas con los catalizadores de la técnica anterior anteriormente citados, con concentraciones en agente modificador del peso molecular mucho menos elevadas. Esta propiedad es particularmente interesante cuando el agente  
15                    modificador utilizado es el hidrógeno, porque se reduce la hidrogenación de la olefina a polimerizar, lo que mejora evidentemente el rendimiento del procedimiento.

20                    A continuación, permiten la fabricación de polímeros de factor  $U_w$  mucho más elevado que los polímeros obtenidos en presencia de los catalizadores de la técnica anterior.

El factor  $U_w$  se calcula mediante la fórmula

$$U_w = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} - 1 \text{ en la que:}$$

25



-  $\bar{M}_w$  es el peso molecular medio en peso definido por la

relación  $\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$ , en la que  $N_i$  representa el

5 número de moléculas de peso molecular  $M_i$

-  $\bar{M}_z$  es el peso molecular medio "z" definido por la rela-

ción  $\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$  donde  $N_i$  y  $M_i$  tienen el significado

10 anteriormente indicado.-

La relación  $\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$  se determina a partir de

los datos de fraccionamiento por cromatografía de pene-  
tración de gel de una solución de 1 g/kg del polímero  
15 en 1,2,4-triclorobenceno a 130°C.

Un factor  $U_w$  elevado es representativo de una  
distribución amplia de los pesos moleculares en la zona  
de pesos moleculares muy altos.

20 Por consiguiente, es posible fabricar con los  
catalizadores de la presente invención, en condiciones  
de polimerización particularmente ventajosas, polímeros  
de índices de fluidez bajos y de factor  $U_w$ , tal como se  
ha definido anteriormente, muy elevados. La combinación  
de estas propiedades permite obtener poliolefinas cuyo  
25 empleo mediante los procedimientos de moldeo por extrusión



y extrusión-insuflación, se facilita notablemente. En particular, los objetos moldeados están exentos de defectos de superficie y el fenómeno de ruptura de fluencia (comunmente denominado "melt-fracture") no se manifiesta incluso a las velocidades de extrusión más elevadas.

Los ejemplos que siguen se proporcionan a título de ilustración y no pueden servir para limitar el alcance de la invención.

10 Ejemplos 1 a 8 y ejemplo comparativo R 9

A-Preparación de los complejos catalíticos

Se mantiene a 700°C durante 5 horas bajo atmósfera de nitrógeno un monohidrato de alúmina del tipo  $\alpha$  (boehmita) vendido bajo la marca "Ketjen Grade B". Se obtiene una alúmina activada cuyo volumen de poros es de 1,1 cm<sup>3</sup>/g y la superficie específica es de 360 m<sup>2</sup>/g.

Se tratan cantidades determinadas de esta alúmina activada, a temperatura ambiente (25°C), por volúmenes determinados de soluciones acuosas de concentraciones crecientes en cloruro de magnesio hidratado. El cloruro de magnesio hidratado utilizado es un producto comercial vendido por la firma RHONE-POULENC que responde a la fórmula MgCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. El tratamiento se realiza de manera que la mezcla de reacción conserve



su carácter pulverulento. A continuación los sólidos  
obtenidos se mantienen a 250°C durante 16 horas bajo  
atmósfera de nitrógeno. Seguidamente se ponen en sus-  
pensión 5 g de cada uno de los sólidos obtenidos, en  
5 25 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> y se lleva todo a 120°C bajo agitación  
fuerte durante 30 minutos. Se separa el producto sólido  
de la reacción y se lava con hexano hasta desaparición  
de iones cloro en el líquido de lavado. A continuación  
se seca bajo corriente de nitrógeno seco. Las condicio-  
10 nes particulares de cada una de estas preparaciones,  
los análisis de cada complejo catalítico y los conteni-  
dos en magnesio de cada sólido están recogidos en la Ta-  
bla I que figura a continuación.

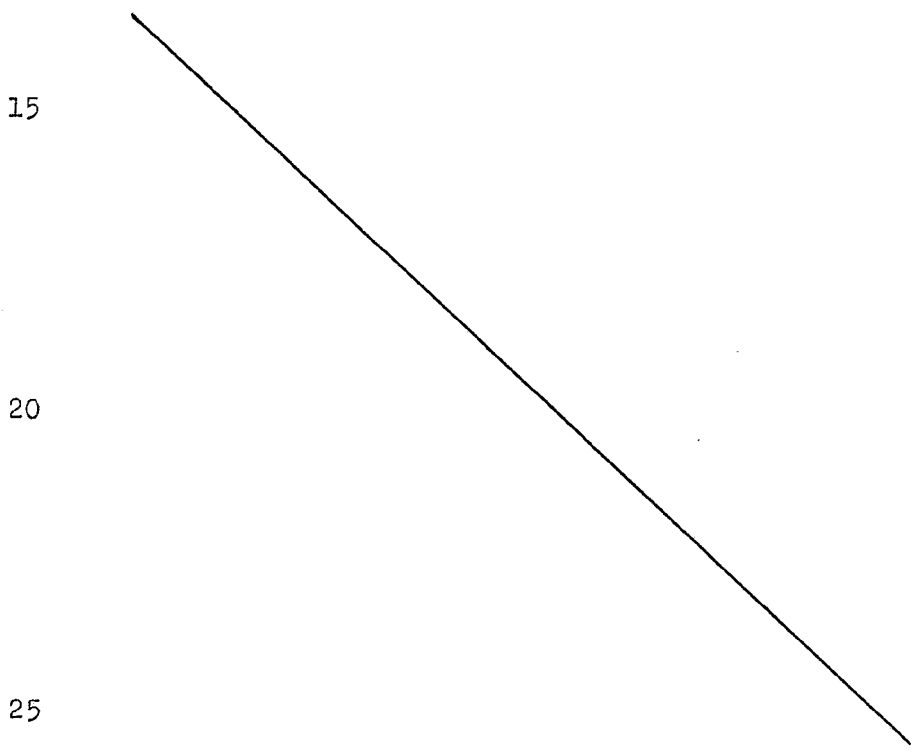




TABLE I

	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9
Cantidad de alumina activada empleada (g)	14	13	14	12	12	20	20	25	-
Volumen de sol. de $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizado (ml)	28	26	28	24	24	40	40	50	-
Concentración de la sol. de $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ (g/l)	36	54	72	90	108	126	144	180	-
Cantidad de magnesio empleada (g/kg de alumina)	10	15	20	25	30	35	40	50	-
Contenido en Mg del sólido obtenido (mat.-%/m <sup>2</sup> )*	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	-
Contenido en Ti del complejo catalítico (mg/g)	18	18	18	19	18	22	22	21	17
Contenido en Cl del complejo catalítico (mg/g)	80	89	96	101	111	123	130	149	78
Contenido en MS del complejo catalítico (mg/g)	6,7	14	17	25	28	28	30	38	-

(\*) Contenido expresado por m<sup>2</sup> de superficie específica de la alúmina, antes del tratamiento a 250°C.

TABLA I

	Ej.1	Ej. 2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
Cantidad de alumina activada empleada (g)	14	13	14	12	12	20
Volumen de sol. de $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizado (ml)	28	26	28	24	24	40
Concentración de la sol. de $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ (g/l)	36	54	72	90	108	126
Cantidad de magnesio empleada (g/kg de alumina)	10	15	20	25	30	35
Contenido en Mg del sólido obtenido (mat.-g/m <sup>2</sup> ) <sup>*</sup>	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Contenido en Ti del complejo catalítico (mg/g)	18	18	18	19	18	22
Contenido en Cl del complejo catalítico (mg/g)	80	89	96	101	111	123
Contenido en Mg del complejo catalítico (mg/g)	8,7	14	17	25	28	28

(\*) Contenido expresado por m<sup>2</sup> de superficie específica de la alumina, antes del tratamiento a 250°C.



Ej.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.R9
12	20	20	25	-
24	40	40	50	-
108	126	144	180	-
30	35	40	50	-
$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	-
18	22	22	21	17
111	123	130	149	78
28	28	30	38	-

pecífica de la alú-



Es interesante señalar que la fijación del magnesio en la superficie de la alúmina es casi cuantitativa habida cuenta de la cantidad de magnesio empleada.

B - Ensayos de polimerización

5                    Han sido efectuadas dos series de ensayos de polimerización con los complejos catalíticos anteriores en las condiciones comunes siguientes: se pone en suspensión una cantidad determinada (véanse Tablas II y III) de acero inoxidable provisto de un agitador de paletas. Se añaden 100 mg de triisobutil aluminio. Se lleva la temperatura a 85°C y se introducen etileno e hidrógeno bajo las presiones parciales mencionadas seguidamente. Se continúa la polimerización durante 1 hora manteniendo constante la presión de etileno mediante adición continua de etileno. Después de desgasificar el autoclave, se recogen las cantidades de polietileno indicadas en las Tablas II y III.

20                    La primera serie de ensayos de polimerización (ejemplos 1 a R 9) ha sido efectuada bajo presiones parciales de etileno y de hidrógeno idénticas. Los resultados de estos ensayos están consignados en la Tabla II.

25                    La segunda serie de ensayos de polimerización (ejemplos 10 a R 18) ha sido efectuada con la misma serie de complejos catalíticos bajo presiones parciales de etileno y de hidrógeno variables, escogiendo la rela-



ción de estas presiones parciales en límites tales que se obtiene un polímero cuyo índice de fluidez (melt-index) está comprendido entre 0,15 y 0,20 aproximadamente. Los resultados de estos ensayos están consignados en la Tabla

5 III.

(\*)  
TABLA II

Complejos catalíticos preparados según los ejemplos	1	2	3	4	5	6
Peso de complejo catalítico empleado (mg)	150	125	125	100	75	50
Peso de polietileno (PE) recogido (g)	78	89	89	97	63	70
Productividad catalítica (g PE/g de complejo catalítico)	500	700	700	950	850	1400
Actividad específica (g PE/h x g Ti x kg/cm <sup>2</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2900	3900	3900	5100	4600	6400
Índice de fluidez (MI) (g/10 min) (***)	(**)	(**)	(**)	0,04	0,06	0,26
Índice de fluidez bajo carga fuerte (HIMI) (g/10 min) (****)	0,27	2,14	3,2	4,36	5,44	15,9
Relación HIMI/MI	-	-	-	109	91	61

(\*) Presiones parciales de etileno (10 kg/cm<sup>2</sup>) y de hidrógeno (4 kg/cm<sup>2</sup>) idénticas para todos los ensayos

(\*\*) No medible

(\*\*\*) Medidos bajo carga normal (2,16 kg) según la norma ASTM 1238-57 T.

(\*\*\*\*) Medidos bajo carga fuerte (21,6 kg) según la norma ASTM 1230-57 T.

25



límites tales que se  
 idez (melt-index)  
 oximadamente. Los  
 ignados en la Tabla

4	5
100	75
97	63
950	850
5100	4600
0,04	0,06
4,36	5,44
109	91

6	7	8	R 9
50	41	37	75
70	70	78	51
1400	1700	2100	680
6400	7700	10000	3990
0,26	0,28	0,53	( <del>xxx</del> )
15,95	13,67	23,2	0,65
61	49	44	-

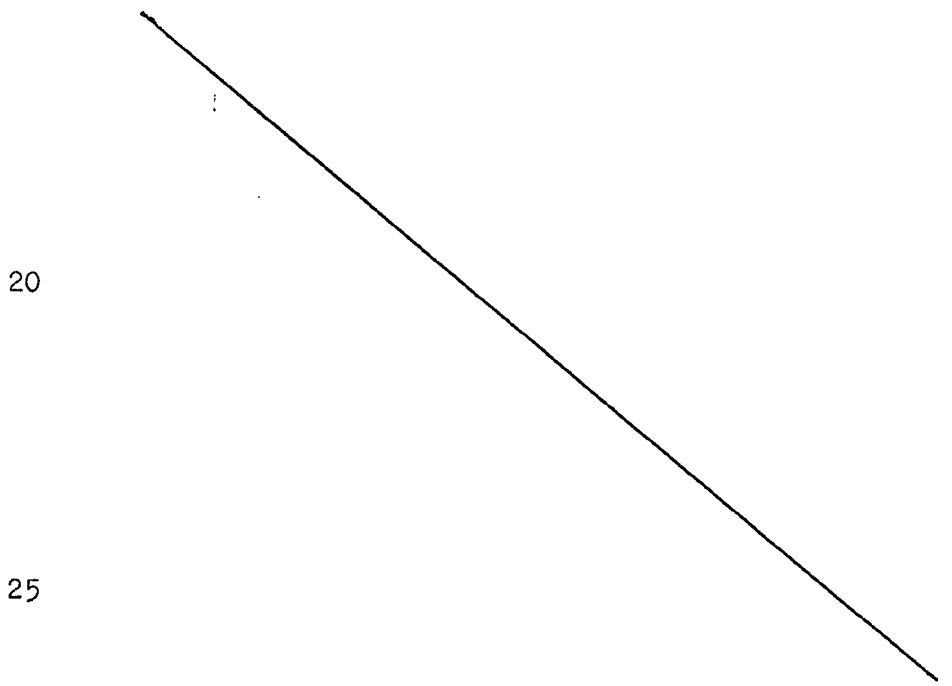
de hidrógeno (4

la norma ASTM 1238-57 T.

la norma ASTM



La Tabla II muestra claramente que, en condiciones de polimerización idénticas, la actividad específica y la productividad catalítica de los sistemas catalíticos de la invención son superiores a las de los catalizadores de la técnica anterior a base de alúmina activada (ensayo R 9 efectuado con un complejo catalítico preparado del mismo modo que los complejos catalíticos de los ejemplos 1 a 8 pero sin tratar la alúmina activada por el cloruro de magnesio) una vez que el contenido en magnesio del sólido sobrepasa  $2 \cdot 10^{-3}$  mat.-g/m<sup>2</sup> de superficie específica. Además, se comprueba que, permaneciendo constantes todas las condiciones de polimerización, el índice de fluidez de los polímeros obtenidos aumenta proporcionalmente al contenido en magnesio de los complejos catalíticos.





23

TABLA III

Ejemplos	10	11	12	13	14	15	16	17	R 18
Complejos catalíticos preparados según el ej. 1	2	3	4	5	6	7	8		R 9
Peso de complejo catalítico empleado (mg.)	250	159	105	108	50	39	36		210
Presión parcial de etileno (kg/cm <sup>2</sup> ) (1)	8	10	10	10	10	10	10		8
Presión parcial de hidrógeno (kg/cm <sup>2</sup> ) (2)	15	10	8	5	3	3	2		15
Relación $\frac{(2)}{(1)}$	1,9	1	0,8	0,5	0,3	0,3	0,2		1,9
Peso de polietileno recolectado (g)	67	86	110	111	94	78	98		96
Productividad catalítica (SPE/g de complejo catalítico)	270	550	700	1000	1900	2000	2700		720
Índice de fluidez (g/10 min) (3)	0,10	0,15	0,18	0,20	0,18	0,15	0,14		0,17
Índice de fluidez bajo carga fuerte (g/10 min) (4)	9,02	14,42	16,27	12,01	10,93	9,28	8,22		14,8
Relación $\frac{(4)}{(3)}$	90	96	90	60	61	62	59		87
Factor U <sub>w</sub>	15	13	28	26	16	11	13		11

TABLA III

Ejemplos	10	11	12	13	14	15	16
Complejos catalíticos preparados según el ej.	1	2	3	4	5	6	7
Peso de complejo catalítico empleado (mg)	250	159	157	105	108	50	39
Presión parcial de etileno (kg/cm <sup>2</sup> ) (1)	8	10	10	10	10	10	10
Presión parcial de hidrógeno (kg/cm <sup>2</sup> ) (2)	15	10	10	8	5	3	3
Relación $\frac{(2)}{(1)}$	1,9	1	1	0,8	0,5	0,3	0,3
Peso de polietileno recogido (g)	67	88	83	110	111	94	78
Productividad catalítica (gPE/g de complejo catalítico)	270	550	550	700	1000	1900	2000
Índice de fluidez (g/10 min) (3)	0,10	0,15	0,20	0,18	0,20	0,18	0,15
Índice de fluidez bajo carga fuerte (g/10 min) (4)	9,02	14,42	18,67	16,27	12,01	10,93	9,28
Relación $\frac{(4)}{(3)}$	90	96	94	90	60	61	62
Factor $U_w$	15	13	21	28	26	16	11



4	15	16	17	R 18
5	6	7	8	R 9
8	50	39	36	210
0	10	10	10	8
5	3	3	2	15
0,5	0,3	0,3	0,2	1,9
111	94	78	98	96
000	1900	2000	2700	720
0,20	0,18	0,15	0,14	0,17
12,01	10,93	9,28	8,22	14,8
60	61	62	59	67
26	16	11	13	11



Los ensayos recogidos en la Tabla III muestran que es posible fabricar, en presencia de los complejos catalíticos de la invención, polietilenos de índice de fluidez del mismo orden de magnitud que los índices de fluidez de los polietilenos preparados a partir de los catalizadores de la técnica anterior (R 9), empleando mucho menos agente modificador del peso molecular (hidrógeno) y aumentando todavía la productividad catalítica.

La figura 1 aneja muestra que con complejos catalíticos obtenidos a partir de sólidos cuyo contenido en magnesio varía desde  $1 \cdot 10^{-3}$  a  $5 \cdot 10^{-3}$  mat.-g/m<sup>2</sup> aproximadamente de superficie específica, es posible hacer descender hasta casi 10 veces la relación de las presiones parciales de hidrógeno y de etileno, para obtener polietilenos de índices de fluidez comparables. Finalmente, los ejemplos 10 a 17 y la figura 2 aneja muestran que para la misma variación de contenido en magnesio, el factor  $U_w$  de los polietilenos obtenidos es siempre más elevado que el factor  $U_w$  del polietileno obtenido en presencia del complejo catalítico de referencia R 9 y que existe un óptimo del contenido en magnesio de los sólidos que corresponde a un máximo de los valores del factor  $U_w$ .

Ejemplos 19 y 20 y ejemplo comparativo R 21

A - Preparación de los complejos catalíticos

25

Se mezcla monohidrato de alúmina del tipo  $\alpha$



(boehmita) vendido bajo la marca "Ketjen Grade B" con  
aproximadamente 4% en peso de  $\text{NH}_4\text{F}$ , se lleva la mezcla  
a la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  y se la mantiene a esta tempe-  
ratura durante 1 hora. La alúmina fluorada obtenida de  
este modo se somete a un tratamiento térmico efectuado  
a  $700^\circ\text{C}$  durante 5 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Su  
superficie específica es de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  y su volumen poro-  
so de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Se tratan cantidades determinadas de esta alú-  
mina fluorada por soluciones acuosas de  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de  
la misma manera que para la preparación de los complejos  
catalíticos de los ejemplos 1 a 8. Los sólidos obtenidos  
se mantienen seguidamente a  $250^\circ\text{C}$  durante 16 horas bajo  
atmósfera de nitrógeno. Finalmente se tratan con  $\text{TiCl}_4$   
de la misma manera que en los ejemplos 1 a 8, salvo que  
la temperatura de tratamiento es  $130^\circ\text{C}$  y que el producto  
de la reacción se somete a 5 extracciones por medio de  
 $\text{TiCl}_4$  en ebullición.

#### B - Ensayos de polimerización

Los productos lavados y secados se utilizan co-  
mo complejos catalíticos en ensayos de polimerización  
efectuados en las condiciones comunes detalladas en el  
párrafo B de los ejemplos 1 a 8. Las condiciones particu-  
lares de preparación de estos elementos catalíticos, los  
resultados de su análisis, las condiciones particulares y



los resultados de la polimerización, y las propiedades de los polietilenos obtenidos están recogidos en la Tabla IV que figura a continuación, que menciona igualmente los resultados obtenidos con un complejo catalítico de referencia R 21 preparado de la misma manera que los complejos catalíticos descritos anteriormente, pero omitiendo la etapa de tratamiento de la alúmina fluorada por el cloruro de magnesio.

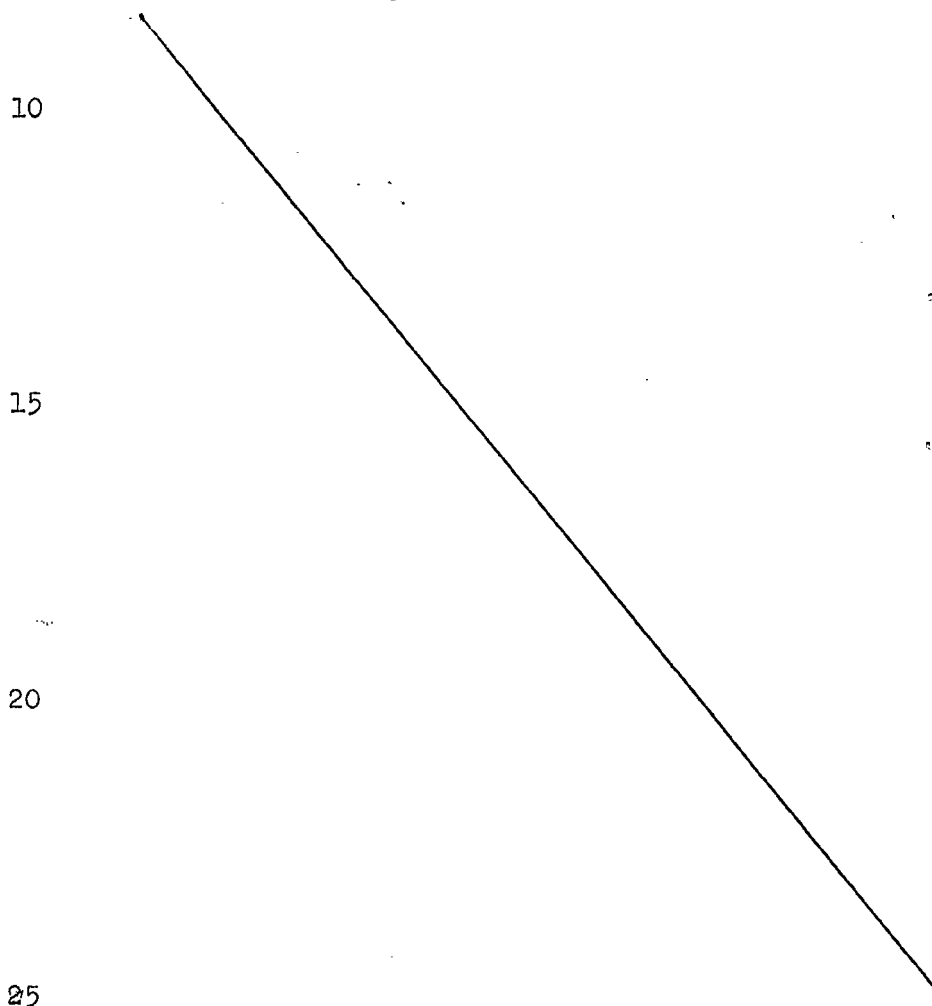




TABLA IV

Condiciones particulares	Ej.19
Cantidad de magnesio empleada (gMg/kg alumina fluorada)	15
Contenido en Mg del sólido obtenido (mat.-g/m <sup>2</sup> ) (antes del tratamiento a 250°C)	2,3.10 <sup>-3</sup>
Contenido en Ti del complejo catalítico (mg/g)	13
Contenido en F del complejo catalítico (mg/g)	23
Contenido en Cl del complejo catalítico (mg/g)	61
Contenido en Mg del complejo catalítico (mg/g)	14
Peso de complejo catalítico empleado (mg)	107
Cantidad de triisobutílica aluminio empleada (mg)	100
Presión parcial de etileno (1) (kg/cm <sup>2</sup> )	10
Presión parcial de hidrógeno (2) (kg/cm <sup>2</sup> )	10
Relación $\frac{(2)}{(1)}$	1
Peso de polietileno (PE) recogido (g)	80
Productividad catalítica (g PE/g de complejo catalítico)	750
Indice de fluidez (g/10 min) (3)	0,10
Indice de fluidez bajo carga fuerte (g/10 min) (4)	7,98
Relación $\frac{(4)}{(3)}$	80
Factor U <sub>w</sub>	12



Ej. 20	Ej. 21
25	-
$3,7 \cdot 10^{-3}$	-
14 22 87 23	7,7 35 24 -
51	140
100	200
10 5	8 15
0,5	1,9
99	103
2000	736
0,11	0,23
10,15	11,5
,92	50
13	10



El examen de la Tabla IV muestra una vez más que existe un contenido óptimo en magnesio de los sólidos con cuya intervención se preparan los complejos catalíticos de la invención, correspondiente a un máximo de productividad catalítica y que permite obtener un polietileno de melt-index comparable y de factor  $U_w$  superior al polietileno obtenido en presencia del complejo catalítico de referencia R 21 con una relación de las presiones parciales de hidrógeno y de etileno mucho más bajas.

#### Ejemplo 22

Se somete un óxido complejo de fórmula general  $MgO \cdot Al_2O_3$  (espinela) a un tratamiento térmico efectuado bajo corriente de nitrógeno seco a  $900^\circ C$  durante 5 horas. Se obtiene un óxido complejo caracterizado por una superficie específica de  $290 \text{ m}^2/\text{g}$  y una porosidad interna de  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Este óxido complejo se trata por una solución acuosa de  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$  de la misma manera que en los ejemplos 1 a 8, siendo la cantidad de magnesio empleada igual a 15 g de magnesio/kg de óxido complejo. El contenido en magnesio del sólido obtenido, debido únicamente a la fijación del cloruro de magnesio, es, por tanto, de  $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mat.-g Mg/m}^2$  de superficie específica. Después de un tratamiento de activación efectuado a  $250^\circ C$  durante 16 horas y después de la reac-



ción con  $TiCl_4$  efectuada como se ha indicado en los ejemplos 2 a 8, el complejo catalítico obtenido contiene, por gramo, 19 mg de titanio y 111 mg de cloro. Un ensayo de polimerización, efectuado con 41 mg de este complejo, en las condiciones comunes detalladas en el párrafo B de los ejemplos 1 a 8 y bajo presiones parciales de etileno y de hidrógeno iguales, respectivamente, a 10 y 2  $kg/cm^2$ , permite obtener 68 g de polietileno cuyo índice de fluidez vale 0,16 g/10 min y el índice de fluidez bajo carga fuerte 8,07 g/10 min. La productividad catalítica es de 1650 g PE/g de complejo catalítico y la actividad específica de 8700 g PE/h x g Ti x  $kg/cm^2$   $C_2H_4$ . El factor  $U_w$  del polietileno vale 6.

A título de comparación, un ensayo de polimerización efectuado en las condiciones anteriores con 60 mg de un complejo catalítico preparado de la misma manera, pero sin tratar el óxido complejo con un compuesto halogenado de magnesio (contenido en Ti: 13 mg/g), ha permitido obtener 25 g de polietileno de índice de fluidez no medible y de índice de fluidez bajo carga fuerte de 0,61 g/10 min. La productividad catalítica y la actividad específica valen, respectivamente, 420 g PE/g de complejo catalítico y 3200 g PE/h x g Ti x  $kg/cm^2$   $C_2H_4$ .



### Ejemplo 23

Para preparar el complejo catalítico utilizado en este ensayo, se añaden 12,4 g de etilato de magnesio  $Mg(OC_2H_5)_2$  vendido por DYNAMIT NOBEL a 17 g de tetrabutylato de titanio  $Ti(OC_4H_9)_4$  vendido por TITAN GESELLSCHAFT y se calienta la mezcla a  $130^\circ C$  bajo agitación durante 6 horas. Se comprueba que tiene lugar una disolución casi completa del etilato de magnesio. En la mezcla, la relación atómica Ti/Mg vale 0,5 at.-g/ at.-g con  $\pm 10\%$  de error debido a las impurezas que contienen los compuestos empleados. A la mezcla efectuada de este modo y enfriada previamente a  $90^\circ C$  se añaden  $60\text{ cm}^3$  de hexano y se mantiene la totalidad bajo agitación durante 1 hora a esta temperatura. La solución obtenida de este modo se ajusta a un volumen de  $120\text{ cm}^3$  por adición de hexano.

$18,5\text{ cm}^3$  de esta solución (volumen que contiene aproximadamente 0,4 g de magnesio) se introducen progresivamente en  $100\text{ cm}^3$  de una suspensión que contiene 21 g de una alúmina fluorada preparada conforme al punto A de los Ejemplos 19 y 20. Se agita la mezcla así formada durante 15 minutos a temperatura ambiente, se deja decantar y se elimina seguidamente el líquido que sobrenada. El análisis revela que el contenido en magnesio fijado sobre el sólido así obtenido es  $2,2.10^{-3}$

29 S



mat.-g/m<sup>2</sup> de superficie específica. El sólido obtenido de este modo se suspende, en primer lugar, en 140 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> bajo agitación durante 2 horas a temperatura ambiente, y después, una vez eliminada la primera carga de TiCl<sub>4</sub>, en el mismo volumen de TiCl<sub>4</sub> durante 30 minutos a 120°C. Finalmente, se separa el complejo catalítico obtenido, se le lava con hexano hasta desaparición de los iones cloro en el líquido de lavado y se seca bajo corriente de nitrógeno seco. Contiene 18 g de titanio, 21 g de flúor, 65 g de cloro y 14 g de magnesio por kg. Un ensayo de polimerización efectuado en las mismas condiciones que la primera serie de ensayos de polimerización (ejemplos 1 a R 9) y con 55 mg de complejo catalítico, permite obtener 117 g de polietileno cuyo índice de fluidez vale 0,14 g/10 min y el índice de fluidez bajo carga fuerte 11,03 g/10 min. Su relación vale por tanto aproximadamente 79 y el factor U<sub>w</sub> del polietileno vale 11. La productividad catalítica es de 2100 g PE/g de complejo catalítico y la actividad específica de 11700 g PE/h x g Ti x kg/cm<sup>2</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Si se comparan los resultados de este ensayo con los del ejemplo comparativo R 21, se aprecia una vez más que es posible obtener, en presencia de los complejos catalíticos de la invención, un polietileno de índice de fluidez (melt-index) comparable y de factor



$U_w$  superior, con una relación de presiones parciales de hidrógeno y de etileno mucho más baja.

#### Ejemplo 24

5 Para preparar el complejo catalítico utilizado en este ensayo, se calienta en primer lugar el cloruro de magnesio hidratado utilizado en los ejemplos 1 a 8, a 185°C hasta obtención del monohidrato. 15,5 g del cloruro de magnesio monohidratado así obtenido, se añaden a 85 g de tetrabutolato de titanio y la mezcla se calienta durante 6 horas bajo agitación a 130°C. Se comprueba que tiene lugar una disolución casi completa del cloruro de magnesio. En la mezcla, la relación atómica Ti/Mg vale 2 at.-g/at.-g con  $\pm 10\%$  de error, debido a las impurezas que contienen los compuestos empleados. A la mezcla enfriada, se añaden 300 cm<sup>3</sup> de hexano y se calienta todo bajo agitación a 90°C durante 1 hora. Se recupera la fracción soluble de la mezcla enfriada, cuyo análisis revela que contiene 6,5 g Mg/l.

15 A continuación, 20 g de una alúmina fluorada preparada conforme al punto A de los Ejemplos 19 y 20 puestos en suspensión en 100 cm<sup>3</sup> de hexano, se tratan con 56 cm<sup>3</sup> de la fracción soluble de la mezcla anterior. La continuación de la preparación del complejo catalítico es la misma que la descrita en el ejemplo 23. El sólido obtenido contiene  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mat.-g Mg/m<sup>2</sup> de super-



ficie específica. El complejo catalítico contiene 24 g de titanio, 23 g de flúor, 73 g de cloro y 11 g de magnesio por kg. Un ensayo de polimerización efectuado en las mismas condiciones que en el ejemplo 23, con 52 mg de complejo catalítico, permite obtener 69 g de polietileno, de índice de fluidez (1) que vale 0,18 g/10 min, de índice de fluidez bajo carga fuerte (2) que vale 10,67 g/10 min y de factor  $U_w$  igual a 19. La relación (2)/(1) es igual a 59 aproximadamente. La productividad catalítica es de 1350 g PE/g de complejo catalítico y la actividad específica de 5600 g PE/h x g Ti x kg/cm<sup>2</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

#### Ejemplo 25

Se tratan 12 g de una alúmina activada preparada como en el punto A de los ejemplos 1 a 8, con 24 cm<sup>3</sup> de una solución que contiene 18 g/l de metilato de magnesio Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vendido por DYNAMIT NOBEL) en metanol. El tratamiento se efectúa de manera que la mezcla de reacción guarde su carácter pulverulento. El sólido obtenido se seca bajo vacío a 50°C durante 1 hora. Su contenido en magnesio es de 1,1.10<sup>-3</sup> mat.-g/m<sup>2</sup> de superficie específica. Este sólido se trata a continuación por TiCl<sub>4</sub> como se ha mencionado en el punto A de los ejemplos 1 a 8. El complejo catalítico obtenido contiene, después del análisis, 20 g de titanio,



25 S

90 g de cloro y 9,7 g de magnesio por kg.

5 Un ensayo de polimerización, realizado en las condiciones generales mencionadas en el punto B de los ejemplos 1 a 8, pero con 102 mg de complejo ca-  
talítico y bajo presiones parciales respectivas de  
10 etileno y de hidrógeno de 10 kg/cm<sup>2</sup> y de 6 kg/cm<sup>2</sup>,  
permite obtener 71 g de polietileno, de índice de flui-  
dez (1) que vale 0,19 g/10 min, de índice de fluidez  
bajo carga fuerte (2) que vale 12,65 g /10 min y de  
factor U<sub>w</sub> igual a 16. La relación (2)/(1) es igual a  
67 aproximadamente. La productividad catalítica es de  
700 g PE/g de complejo catalítico y la actividad espe-  
cífica de 3500 g PE/h x Ti x kg/cm<sup>2</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

15 La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en Luxemburgo, el 24 de Noviembre de 1.972,  
bajo el nº 66548 y el 6 de Junio de 1.973 bajo el nº  
67751, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25



- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la polimerización a baja presión de alfa-olefinas, efectuado en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto orgánico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb, y IVb de la Tabla Periódica y un complejo catalítico sólido, caracterizado porque el complejo catalítico sólido se prepara haciendo reaccionar un compuesto  
15 de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica, con un óxido poroso de aluminio sobre el que se deposita un compuesto de magnesio escogido entre los compuestos oxigenados y los compuestos halogenados.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de compuesto de magnesio depositada sobre el óxido poroso está comprendida entre  $1 \cdot 10^{-4}$  y  $1 \cdot 10^{-1}$  miliátomos-gramo de magnesio por metro cuadrado de superficie específica del óxido

25



poroso.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
2ª, caracterizado porque la cantidad de compuesto de  
magnesio depositada sobre el óxido poroso está compren-  
5 dida entre  $1 \cdot 10^{-3}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  miliátomos-gramo de magne-  
sio por metro cuadrado de superficie específica del  
óxido poroso.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se  
10 escoge entre los compuestos que comprenden por lo menos  
un enlace magnesio-oxígeno en su molécula.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
4ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se  
escoge entre los compuestos oxigenados orgánicos que  
15 comprenden radicales orgánicos enlazados al magnesio por  
medio del oxígeno.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
5ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se  
escoge entre los alcóxidos y fenóxidos de magnesio cuyo  
20 radical orgánico comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se  
escoge entre los compuestos que comprenden por lo menos  
un enlace magnesio-halógeno en su molécula.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación

11.9.73

- 57 -





7ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se escoge entre los cloruros hidratados de magnesio.

5 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se escoge entre los compuestos que comprenden a la vez enlaces magnesio-oxígeno y enlaces magnesio-halógeno en su molécula.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se deposita sobre el óxido poroso de aluminio en forma de solución en agua o en un diluyente orgánico.

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se deposita sobre el óxido poroso de aluminio en forma de una mezcla con un compuesto oxigenado orgánico (M) de un metal de los grupos Ia, IIb, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIIa y VIII de la Tabla Periódica.

20 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el compuesto oxigenado orgánico (M) se escoge entre los compuestos de fórmula general  $[MeO_x(OR)_y]_m$  en la que (Me) es un metal escogido entre el litio, sodio, potasio, zinc, boro, aluminio, silicio, estaño, titanio, zirconio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, R es un radical orgánico que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, x e y son

25

11.9.73





números cualesquiera tales que  $x \geq 0$  e  $y > 0$  compatibles con la valencia del metal (Me), y m es un número entero.

5 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque (Me) es aluminio, silicio, titanio, zirconio, vanadio o cromo, R es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, x es tal que  $0 \leq x \leq 1$  y m es tal que  $1 \leq m \leq 6$ .

10 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio se deposita sobre el óxido poroso de aluminio, en forma de una solución en un diluyente orgánico de la mezcla del compuesto de magnesio con el compuesto oxigenado orgánico (M).

15

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el compuesto de magnesio y el compuesto oxigenado orgánico (M) se mezclan en cantidades tales que la relación atómica entre el metal (Me) del compuesto oxigenado orgánico y el magnesio esté comprendida entre 0,5 y 100 at.-g/at.-g.

20

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido poroso de aluminio presenta una porosidad interna superior a 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

25





17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido poroso de aluminio presenta una superficie específica comprendida entre 200 y 400 m<sup>2</sup>/g.

5                   18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido poroso de aluminio se escoge entre las alúminas y los óxidos complejos de aluminio y de otro metal al menos.

10                   19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado porque el óxido complejo de aluminio y de otro metal al menos se escoge entre los óxidos complejos de fórmula MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO.SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

15                   20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido poroso se somete a un tratamiento de halogenación antes de ser puesto en contacto con el compuesto de magnesio.

20                   21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 20ª, caracterizado porque el óxido poroso de aluminio es una alúmina fluorada tal que la relación atómica flúor/aluminio está comprendida entre 0,01 y 1.

25                   22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el óxido poroso de aluminio sobre el que se deposita un compuesto de magnesio se somete a un tratamiento de activación efectuado a una



25



temperatura inferior a la temperatura de descomposición del compuesto de magnesio.

5 23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica es un compuesto de titanio.

24ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª aplicado a la polimerización de alfa-olefinas cuya molécula contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

10 25ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION A BAJA PRESION DE ALFA-OLEFINAS"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

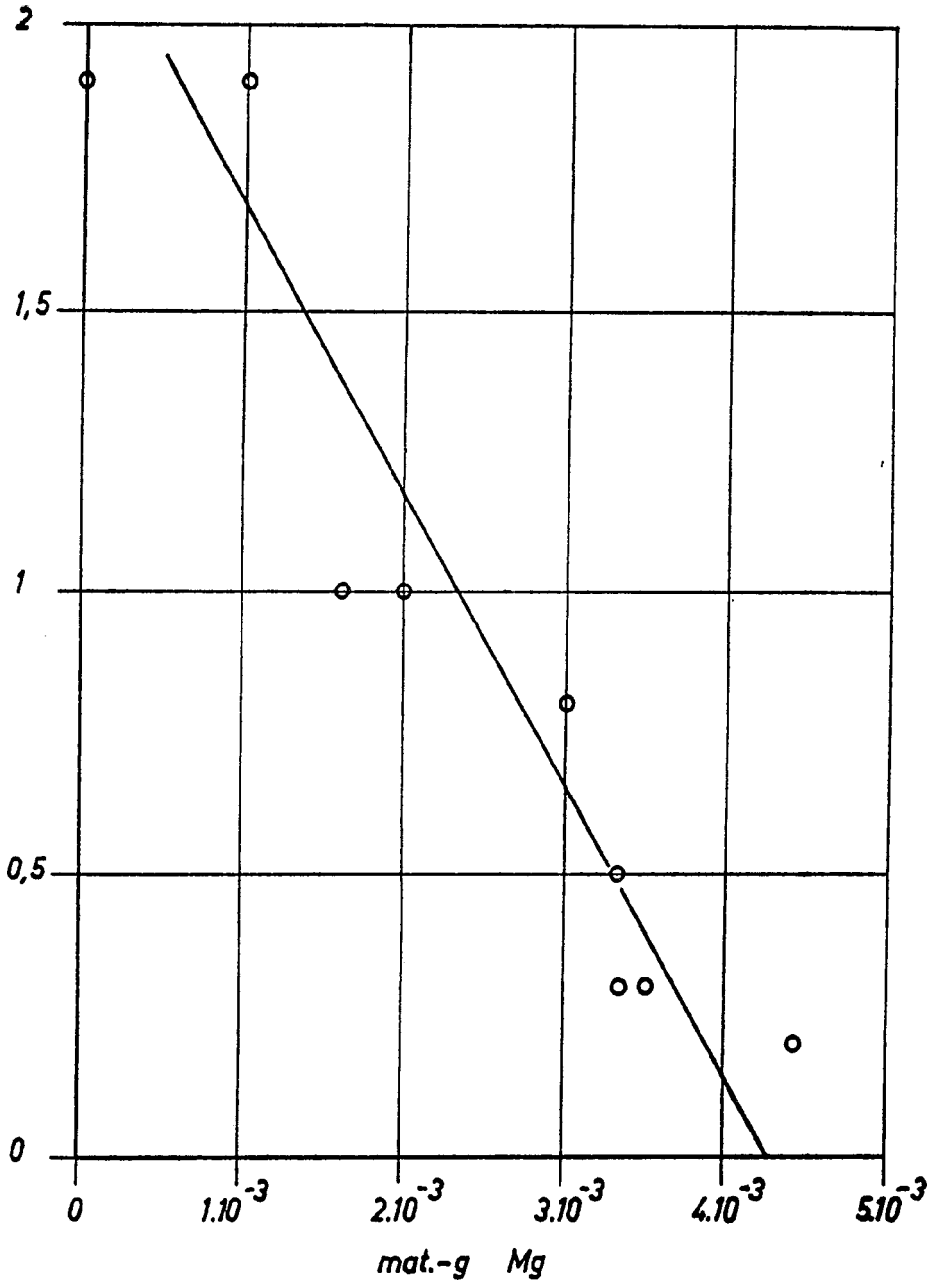
25 SEP 1973

20-9-73  
jul.



$$\frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$$

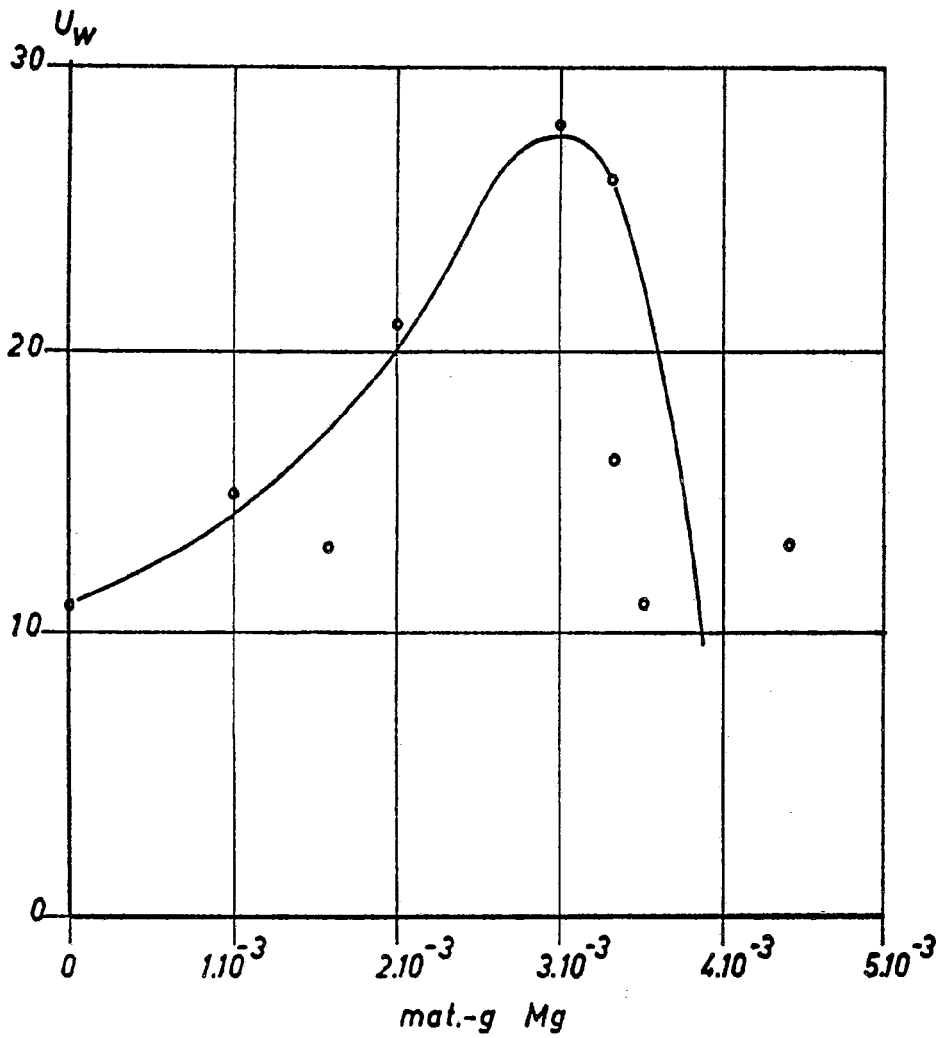
FIG. 1



*Handwritten signature*



FIG. 2



*Handwritten signature or initials.*