

440.222

PATENTE DE INVENCION

BN 93.

Int. Cl.: C08F/B01J

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CUERPOS SOLIDOS
QUIMICAMENTE REDUCTORES.

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

El invento se refiere a un pro-
cedimiento para preparar cuerpos quimicamente reduc-
tores, a base de compuestos organomagnésicos, que
se presentan en forma de gránulos. El invento se
refiere igualmente a la aplicación de estos cuerpos

5

reductores a la preparación de catalizadores susceptibles de ser utilizados en la fabricación de poliolefinas.

Es conocida, desde los trabajos de Victor GRIGNARD, la forma de preparar compuestos organomagnésicos por reacción del metal magnesio y de un compuesto orgánico monohalogenado. Esta preparación se realiza generalmente en el seno de un éter-óxido que activa la reacción y ejerce una acción solubilizante sobre los compuestos organomagnésicos formados. Sin embargo, es posible obtener compuestos organomagnésicos sólidos por el método mencionado anteriormente, operando en el seno de un hidrocarburo saturado líquido, en ausencia de éter-óxido o bien separando el éter-óxido tras la formación de los compuestos organomagnésicos. Estos compuestos organomagnésicos sólidos se presentan como partículas de formas y dimensiones muy diversas.

La solicitante ha observado que en ciertas aplicaciones, en particular en la fabricación de catalizadores para poliolefinas, es conveniente utilizar compuestos reductores del tipo organomagnésico constituidos por partículas de dimensiones homogéneas y de forma determinada, en particular de forma esférica. Se ha descubierto que los cuerpos reductores que poseen una morfología determinada pueden prepararse por polimerización de olefinas en contacto por una parte con compuestos sólidos de metales de transición y por otra parte con compuestos organomagnésicos.

El invento tiene pues por objeto un procedimiento para preparar cuerpos sólidos químicamente reductores, mediante polimerización de una olefina de fórmula $A\text{CH} = \text{CH}_2$, en la cual A es un átomo de hidrógeno o un radical alifático que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, en contacto,

por una parte; con partículas sólidas constituidas en un compuesto de un metal de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, y, por otra parte, por un compuesto organomagnético.

5

Los metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, indicados en los párrafos anteriores, están constituidos por titanio, vanadio, cromo, zirconio, niobio, celtio, tantalio y tungsteno. Por extensión, el torio y el uranio se incluyen igualmente entre estos metales de transición.

10

Las partículas sólidas constituidas por un compuesto de un metal de transición, mencionadas anteriormente, pueden obtenerse de cualquier manera conocida; pueden prepararse en particular por reducción de un compuesto de un metal de transición en un estado de valencia inicial al menos igual a cuatro, líquido o disuelto en un disolvente no reactivo. Esta reducción puede efectuarse por medio de un compuesto organometálico, tal como un compuesto organoaluminico; es generalmente conveniente agitar el medio líquido en el cual se efectúa la reducción para obtener partículas sólidas que posean una repartición granulométrica estrecha.

15

20

También es posible realizar la reducción del compuesto de metal de transición por medio de un reductor, tal como un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o aluminio. Las partículas sólidas de un metal de transición así obtenidas pueden utilizarse directamente para preparar los cuerpos reductores según la invención; pueden igualmente ser sometidos previamente a tratamientos físicos o químicos para, por ejemplo, modificar su forma.

25

30

Las partículas sólidas de un compuesto de

un metal de transición están constituidas con preferencia por compuestos de titanio trivalente que responde a la fórmula $Ti(OR)_n X_{3-n}$, en la cual R representa un radical alquilo que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro, y n un número entero o fraccionario que puede adoptar cualquier valor de 0 a 3. Estas partículas a base de titanio trivalente se preparan ventajosamente por reducción, por medio de compuestos organometálicos tales como compuestos organoaluminicos, de compuestos de titanio trivalente de fórmula $Ti(OR)_n X_{4-n}$, donde R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro, y n un número entero o fraccionario que puede adoptar cualquier valor de 0 a 4. Estos compuestos de titanio trivalente pueden estar constituidos por tetracloruro de titanio, un tetratitanato de alquilo o colorotitanato de alquilo obtenido por una reacción de intercambio funcional entre el tetracloruro de titanio y un tetratitanato de alquilo. Estas partículas sólidas constituidas por un compuesto del titanio trivalente, obtenidas de la manera que se indica anteriormente, se presentan en forma de partículas sensiblemente esféricas, de un diámetro medio generalmente comprendido entre 1 y 40 micras. Estas partículas se conservan al abrigo del aire y de la humedad, por ejemplo en un hidrocarburo líquido no reactivo tal como el n-heptano.

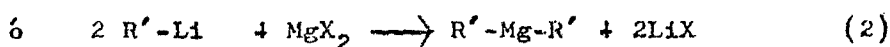
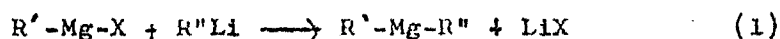
Los compuestos organomagnésicos están constituidos con preferencia por compuestos de magnesio y por radicales hidrocarbonados en los cuales el magnesio va unido directamente a un átomo de carbono por lo menos. Estos compuestos pueden obtenerse de cualquier manera conocida, con

frecuencia según la técnica conocida de Grignard que consiste en hacer reaccionar magnesio en estado metálico y un derivado orgánico monohalogenado de fórmula $R'-X$ en la cual R' presenta un radical hidrocarbonado tal como un grupo alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y X representa un átomo de halógeno, generalmente cloro o bromo, esta reacción de Grignard se utiliza habitualmente en presencia de un éter-óxido, tal como etoxi-etano. Los compuestos organomagnésicos mixtos, cuya fórmula se escribe generalmente de manera convencional en forma de $R'-Mg-X$, están en este caso constituidos al menos en parte por eteratos que pueden disolverse en un exceso de éter-óxido. Antes de utilizar estos compuestos organomagnésicos solvatados por el éter-óxido en la preparación de los cuerpos reductores según el invento es preferible separarlos previamente, de los éteres-óxidos que los solvatan, por ejemplo por caldeo.

Los compuestos organomagnésicos pueden también prepararse directamente en una forma no solvatada, por reacción del magnesio total y de un compuesto orgánico monohalogenado; esta reacción se efectúa en el seno de un disolvente no polar tal como un hidrocarburo líquido y en ausencia de disolventes polares, tal como éteres-óxidos, susceptibles de solvatar los compuestos organomagnésicos; puede producirse por medio de cantidades catalíticas de un activador tal como el yodo. Los compuestos organomagnésicos no solvatados así obtenidos son en general poco solubles en el disolvente en el cual han sido preparados y se presentan por consiguiente en forma de partículas en suspensión que pueden utilizarse bajo esta forma o tras haber sido separadas del disolvente.

Los compuestos organomagnésicos pueden -

también responder a la fórmula $R'-Mg-R''$, en la cual R' y R'' representan radicales hidrocarbonados idénticos o diferentes tales como radicales alquilos o arilos que contienen de 1 a 12 átomos de carbono. Estos compuestos, corrientemente designados bajo el nombre de organomagnésicos simétricos, pueden obtenerse por ejemplo a partir de compuestos organolíticos - según una de las dos reacciones siguientes:



Los compuestos organomagnésicos simétricos pueden prepararse igualmente a partir de compuestos organomagnésicos mixtos, según la reacción:



Los compuestos organomagnésicos simétricos pueden en este caso aislarse, tras la separación de los halogenuros de litio o de magnesio formados. Son generalmente poco solubles en los disolventes no polares, salvo si son solvatados por éteres-óxidos.

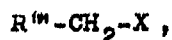
Los cuerpos reductores según el invento se preparan cómodamente en el seno de un líquido no reactivo tal como un hidrocarburo alifático saturado líquido o una mezcla de estos hidrocarburos. La operación se realiza en un reactor cerrado, provisto de un agitador mecánico y de medios de caldeo y/o de refrigeración. Las partículas sólidas del compuesto del metal de transición y el compuesto organomagnésico se introducen en el reactor, en tales proporciones que la relación molar: Grupos orgánicos del compuesto organomagnésico/Metal de transición, esté comprendida entre 0,2 y 20. La olefina que ha de polimerizarse se introduce en el reactor, en una proporción comprendida entre 0,01 y 100 g por

hora y por miliatomo-gramo de metal de transición, manteniéndose la temperatura del medio reaccional entre 40 y 150°C. También puede introducirse hidrógeno en el reactor, hasta una presión que puede alcanzar 10 bares, por ejemplo. La operación se detiene cuando se polimeriza una cantidad de olefina comprendida entre 50 mg y 50 g. por miliatomo-gramo de metal de transición.

En el curso de esta polimerización se forman gránulos que presentan una forma semejante a la de las partículas sólidas del compuesto del metal de transición y cuyas dimensiones dependen sobre todo de la cantidad de olefina polimerizada. El grueso de las partículas puede seguirse por observación bajo un microscopio de las muestras del medio reaccional; se detiene la operación cuando las partículas alcanzan las dimensiones deseadas.

Según una variante, los cuerpos reductores según la invención se preparan reemplazando el compuesto orgánico magnésico por una cantidad molar igual de magnesio y un hidrocarburo monohalogenado tal como un cloruro o un bromuro de alquilo que contenga 1 a 12 átomos de carbono.

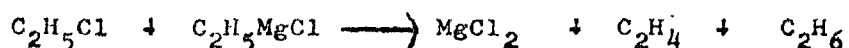
Según otra variante, en particular aplicable cuando se utilizan compuestos magnésicos mixtos, pueden prepararse los cuerpos reductores según la invención reemplazando la olefina por un halogenuro de alquilo de fórmula



en la cual R^m representa un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y X un átomo de un halógeno, con preferencia cloro. Este halogenuro de alquilo se utiliza, con relación al compuesto organomagnésico, en cantidades tales que la relación molar R^m / compuesto organomagnésico se halle

comprendida entre 0,1 y 0,9.

Sin que pueda darse una explicación definitiva del fenómeno, es verosímil que el halogenuro de alquilo reaccione con una parte del compuesto organomagnésico para formar una olefina según una reacción de dismutación, tal como la reacción siguiente entre el cloruro de etilo y el cloruro de etilmagnesio:



Los cuerpos reductores así obtenidos según cualquiera de las variantes de preparación descrita anteriormente pueden aislarse del medio en el cual han sido formados. Con preferencia son lavados a fin de por ejemplo eliminar los compuestos solubles tales como los éteres-óxidos que puedan contener, por medio de un disolvente inerte tal como un hidrocarburo saturado líquido. También es posible someter estos cuerpos reductores a una o varias extracciones por medio de hidrocarburos saturados líquidos a una temperatura comprendida entre 25 y 110°C, para eliminar de los mismos las fracciones de polímero solubles y crear de esta manera poros en el interior de los cuerpos reductores.

Los cuerpos reductores según la invención poseen las propiedades reductoras de los compuestos organomagnésicos de los cuales procede. Estas propiedades reductoras pueden ser evidenciadas por medio de reacciones específicas de los compuestos organomagnésicos. Así por ejemplo los compuestos que posean un átomo de hidrógeno móvil, tales como los hidrocidos halogenados o los alcoholes, dan lugar a la formación de un alcano, según las reacciones bien conocidas de los compuestos organomagnésicos. Las propiedades reductoras de los cuerpos del invento pueden definirse cuantitativa-

mente por su poder reductor respecto del tetracloruro de titanio. Este poder reductor "P" es igual al número de milimoles de tetracloruro de titanio reducidos en 1 h, a 60°C, por 1 g. de cuerpo reductor.

5 Los cuerpos reductores según la invención se utilizan preferentemente en la fabricación de catalizadores de polimerización de las olefinas. Como los cuerpos reductores a partir de los cuales son preparados, estos catalizadores se presentan en este caso bajo la forma de gránulos sólidos. En particular, cuando los cuerpos reductores se obtienen a partir de 10 esférulas de tricloruro de titanio, los catalizadores se presentan igualmente en forma de partículas esféricas, de dimensiones regulares. Los polímeros obtenidos a partir de estos catalizadores poseen a su vez una forma regular y una 15 granulometría cerrada, lo que les confiere propiedades reológicas ventajosas.

Los cuerpos reductores según la invención pueden utilizarse de diferentes maneras en la fabricación de catalizadores de polimerización de las olefinas. Una de estas 20 variantes de aplicación consiste en reducir un compuesto de un metal de transición de los sub-grupos IVA, Va y VIA de la clasificación periódica de los elementos, como se define anteriormente, por medio de los cuerpos reductores según la invención. Por lo tanto, es posible de esta manera reducir los 25 compuestos del titanio tetravalente que respondan a la fórmula $Ti(OH)_n X_{4-n}$ mencionada mas arriba, en compuestos del titanio trivalente. En este caso, los compuestos reducidos de los metales de transición se incluyen en las esférulas de los cuerpos reductores por medio de los cuales son preparados. No 30 se observa formación separada de partículas sólidas de compues-

tos de metales de transición reducidos.

La reacción entre los cuerpos reductores según la invención y los compuestos de los metales de transición se realiza preferentemente entre -10 y 100°C , con una cantidad de cuerpo reductor, expresada en gramos por miliatomogramo de metal de transición, comprendida entre $1/10\text{P}$ y $10/\text{P}$, siendo P el poder reductor definido anteriormente. Cuando esta cantidad se halla comprendida entre $1/\text{P}$ y $10/\text{P}$, es preferible destruir el poder reductor residual, por ejemplo por un tratamiento del catalizador por medio de un exceso de un halogenuro de alquilo de fórmula $\text{R}'\text{V}-\text{CH}_2\text{X}$, donde $\text{R}'\text{V}$ representa un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y X un átomo de un halógeno tal como cloro.

También es posible hacer sufrir una transformación química previa al cuerpo reductor antes de utilizarlo. Esta transformación química puede por ejemplo resultar de la reacción de un compuesto hidroxilado, tal como agua o un alcohol alifático, con el cuerpo reductor. Esta reacción se realiza preferentemente entre 0 y 100°C para el agua o entre -40 y 100°C para los alcoholes, en el seno de un líquido no reactivo tal como un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos alifáticos y por medio de una cantidad de compuesto hidroxilado comprendida entre $0,05\text{P}$ y P milimoles de compuesto hidroxilado por gramo de cuerpo reductor. El sólido que resulta de este tratamiento previo puede aplicarse después a la fabricación de catalizadores de polimerización de las olefinas, por puesta en contacto del sólido transformado con compuestos de metales de transición, de la misma manera que la expuesta anteriormente.

Los catalizadores preparados a partir de

los cuerpos reductores según la invención, se hallan dotados de una gran actividad catalítica en la polimerización de las olefinas, tanto en presencia de un dispersante líquido como en las olefinas, tanto en presencia de un dispersante líquido como en fase gaseosa. Estos catalizadores pueden utilizarse en la polimerización o la copolimerización de las olefinas tales como el etileno y/o de las olefinas de fórmula $CH_2 = CHA$ en la cual A representa un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono. En este tipo de polimerización, los catalizadores se hallan con preferencia asociados a co-catalizadores escogidos entre los compuestos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos tales como compuestos organoaluminicos de fórmula media $\Delta R^Y X_m$, en la cual R^Y representa un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, X un átomo de hidrógeno o de un halógeno, con preferencia, cloro, y m un número entero o fraccionario que puede adoptar cualquier valor de 1 a 3. Estos co-catalizadores se utilizan con preferencia en cantidades tales que la relación molecular: Metales de los grupos II y III de los co-catalizadores/metales de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de los catalizadores, se halle comprendida entre 1 y 50.

Estos catalizadores son particularmente aplicables a la polimerización de las olefinas según la técnica denominada de "baja presión" que consiste generalmente en operar bajo una presión inferior a 20 bares y a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C. La polimerización puede realizarse en el seno de un líquido en el cual se disperse el catalizador pudiendo estar constituido este líquido por ejemplo por el monomero licuado o por un hidrocarburo alifático saturado; la polimerización puede efectuarse igualmente en fase

gaseosa en ausencia de diluyente líquido. En el curso de la polimerización, es posible actuar sobre el peso molecular medio del polímero formado por intermedio de un limitador de cadenas tal como hidrógeno de proporciones moleculares, con relación a la olefina que ha de polimerizarse, comprendidas entre 10 y 80%. Se detiene la polimerización cuando el polímero alcanza el peso molecular medio deseado que la mayoría de las veces está comprendido entre 50 000 y 1 000 000 en el caso de polímeros destinados a las aplicaciones comunes de las materias termoplásticas o generalmente entre 10 000 y 200 000 cuando se trata de ceras de poliolefinas. En razón de la elevada actividad de los catalizadores preparados a partir de los cuerpos reductores de la invención, los polímeros obtenidos no contienen más que muy escasas cantidades de metales de transición y pueden aplicarse generalmente sin tener que sufrir tratamiento de purificación.

Ejemplo 1. Preparación de un cuerpo reductor.

Se preparan separadamente propoxi-clorotitanio y cloruro de etilmagnesio:

a/ Propoxi-clorotitanio.

Se introduce con nitrógeno en un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de caldeo o de refrigeración por doble cubierta, previamente lleno de nitrógeno seco:

1 litro de n-heptano seco,
95 g (500 m.moles) de tetracloruro de titanio,
y 142 g (500 m.moles) de tetratitanato de n-propilo.

Llevándose el contenido del matraz bajo agitación a 40°C, se introduce en el mismo en tres horas, 144 g (1,2 moles) de cloruro de dietilaluminio. Se prosigue la

agitación durante dos horas a 60°C, y después se separa el precipitado formado por decantación. El sólido decantado es lavado tres veces por un litro de n-heptano seco. Está constituido por partículas sensiblemente esféricas cuyo diámetro está comprendido entre 15 y 30 micras.

5

b/ Cloruro de etilmagnesio.

Se introduce en un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de caldeo o de refrigeración por doble cubierta, previamente lleno de nitrógeno seco:

10

1 litro de n-heptano seco,
48,6 g (2 átomos-g) de magnesio en polvo,
12,9 g (200 m.moles) de cloruro de etilo seco,
y un cristal de yodo.

15

El contenido del matraz es llevado a 60°C con agitación. Cuando comienza a formarse el compuesto organomagnésico, lo que se manifiesta por un aumento de la presión, se introduce progresivamente 116,1 g. (1,8 moles) de cloruro de etilo seco suplementario en 60 minutos, manteniéndose la temperatura del líquido contenido en el matraz a 60°C.

20

El cloruro de etilmagnesio formado se presenta como agujas y virutas, de configuración y dimensiones variables, y cuyo largo medio es de aproximadamente 30 micras. El cloruro de etilmagnesio se conserva en el líquido en el cual ha sido preparado.

25

c/Preparación del cuerpo reductor.

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de caldeo o de refrigeración por doble cubierta, previamente lleno de nitrógeno seco, se introduce:

30

2 litro de n-heptano seco,
36 g (200 m.moles) del propoxiclorotitanio preparado en a/
y 178 g (2 moles) del cloruro de etilmagnesio preparado en b/.

5 Siendo calentado el contenido del matraz a 80°C, se introduce en el mismo hidrógeno hasta que la presión relativa alcanza 4 bares, y después etileno en una proporción de 80 g/h. Tras una hora y media de reacción, se purga el reactor y después se lavan las esférulas obtenidas por medio de 500 ml. de n-heptano.

10 Tras decantación de las esférulas, se repite este lavado tres veces. Se obtienen 350 g de esférulas, de un diámetro aproximado de 45 micras, que se conservan en el n-heptano, al abrigo del aire y de la humedad.

15 El poder reductor de las esférulas se mide de la manera siguiente:

20 Se disponen 100 g de esférulas en 190 g de tetracloruro de titanio. Se caldea esta suspensión con nitrógeno a 60°C durante 1 hora en un matraz provisto de un refrigerante de retrogradación. Se deja que el sólido se decante, y después se dosifica el titanio tetravalente en el líquido que flota en la superficie por oximetría. Se comprueba que 95 g de tetracloruro de titanio (500 m.moles) no han reaccionado; el poder reductor es por tanto igual a:

$$P = (1\ 000 - 500) / 100 = 5$$

25 Ejemplo 2

Preparación de un catalizador de polimerización de las olefinas.

30 a/ En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de un agitador mecánico o de un dispositivo de caldeo o de refrigeración por doble cubierta, previamente lleno de nitrógeno

seco, se introducen 150 g de las esférulas preparadas en el ejemplo 1-c/, en suspensión en un l l, de n-heptano.

5 Estando cerrado el reactor su contenido es caldeado a 80°C, y después se introduce en el mismo en 15 minutos 118,5 g (0,5 mol) de dipropoxidiclorotitanio disueltos en 500 ml. de n-heptano. Se prosigue el caldeo de la suspensión a 80°C durante dos horas. Se introduce entonces en 30 minutos, 32,25 g (0,5 mol) de cloruro de etilo y se prosigue el caldeo de la suspensión durante tres horas a 80°C. A continuación se dejan decantar las partículas sólidas que se lavan 5 veces por decantación con 500 ml. de n-heptano.

10 El catalizador así obtenido se presenta en forma de esférulas de aproximadamente 60 micras de diámetro. Se conserva en el n-heptano, al abrigo del aire y de la humedad.

15 b/ El catalizador preparado en a/ anterior se utiliza en la polimerización del etileno de la manera siguiente:

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de caldeo y de refrigeración por una doble cubierta, lleno previamente de nitrógeno seco, se introducen sucesivamente:

20 2 litros de n-heptano seco,
0,6 g del catalizador, que contiene 48 mg. de titanio;
0,8 g (4 m.moles) de triisobutilaluminio.

25 La temperatura es regulada a 80°C. y se introduce hidrógeno hasta una presión relativa de 3 bares, y después etileno en un proporción de 160 g/h. La reacción es detenida al cabo de 8 horas, no habiendo sobrepasado nunca la presión total relativa los 8 bares. Después de tratamiento del n-heptano con vapor de agua y secado del polímero se ob-

30

5 tienen 1.280 g de un polietileno que contiene 40 ppm (partes en peso por millón) de titanio. Este polietileno está constituido por gránulos esféricos de un diámetro medio de 600 micras. La dimensión de estos gránulos es muy homogénea, siendo el coeficiente ponderal de las partículas de un diámetro inferior a 125 micras solamente de un 3%. La masa volumétrica aparente (MVA) de este polietileno es de 400 g/l.

Ejemplo 3.

10 Se opera como en el ejemplo 2, con la diferencia de que se prepara el catalizador a partir de 88,8 g (1 mol) de cloruro de etilmagnesio preparado en el ejemplo 1-b/, en lugar de las esférulas obtenidas en el ejemplo 1-c/.

15 El catalizador así preparado se utiliza como en el ejemplo 2-b/, tras 8 horas de polimerización, se obtienen 1.280 g de un polietileno que es tratado como en el ejemplo 2.b/. Este polietileno contiene 40 ppm de titanio. Está constituido por gránulos de forma irregular y de dimensiones variables, siendo el coeficiente ponderal de partículas inferiores a 125 micras de 10%. Su MVA es de 350 g/l.

20 Ejemplo 4.

Preparación de un cuerpo reductor transformado.

25 En un reactor de acero inoxidable de 5 - litros. provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de caldeo o de refrigeración por una doble cubierta, lleno previamente de nitrógeno, se introducen 350 g de esférulas - preparadas en el ejemplo 1.c/, en suspensión en 1 l. de n-heptano. Manteniéndose el contenido del reactor a 25°C se introducen 9 g de agua, en 30 minutos. El cuerpo reductor transformado se conserva en su medio de preparación, al abrigo del
30 aire y de la humedad.

Ejemplo 5.

Preparación de un catalizador de polimerización de las olefinas.

5 a/ En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de caldeo y de refrigeración por una doble cubierta, lleno previamente de nitrógeno seco, se introduce el cuerpo transformado obtenido en el ejemplo 4, en suspensión en n-heptano, y 380 g (2 moles) de tetracloruro de titanio en solución en 2 l. de n-heptano. Se
10 agita el contenido del matraz a 80°C durante 4 horas. El catalizador así preparado es lavado por n-heptano como el del ejemplo 2.a/.

15 b/ Se realiza la misma operación de polimerización que en el ejemplo 2-b/, por medio del catalizador preparado en a/. Tras 6 horas de polimerización se obtienen 1.300 g de un polietileno que presenta las mismas características físicas que el preparado en el ejemplo 2-b/.

Ejemplo 6.

20 Preparación de un catalizador de polimerización de las olefinas.

El catalizador es utilizado en la polimerización del etileno, en la forma que se describe en el ejemplo 5-a/.

25 Se obtiene 1.280 g de un polietileno que presenta las mismas características físicas que el preparado en el ejemplo 2-b/.

N O T A .+

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-

5 cadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constatar, que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Francia, bajo el número PV.74 28207, de fecha de 14 de Agosto de 1.974, 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 PARA PREPARAR CUERPOS SOLIDOS QUIMICAMENTE REDUCTORES; caracterizándose por lo siguiente:

15 1º.- Procedimiento para preparar cuerpos sólidos químicamente reductores, caracterizado porque comprende polimerizar una olefina de fórmula $ACH = CH_2$, en la cual A es hidrógeno o un radical alifático que contiene 1 a 8 átomos de carbono, en contacto por una parte con partículas sólidas constituidas por un compuesto de un metal de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos y, por otra parte, con un compuesto organomagnésico.

20 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª. caracterizado porque las partículas sólidas constituidas por un compuesto de un metal de transición se obtienen por reducción de un compuesto de un metal de transición puesto en un estado de valencia inicial al menos igual a cuatro.

25 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las partículas sólidas constituidas por un compuesto de un metal de transición se obtienen por reducción de un compuesto de un metal de transición puesto en un estado de valencia inicial al menos igual a cuatro, por medio de un compuesto organometálico tal como un compuesto

30

organoaluminico.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque las partículas sólidas de un compuesto de un metal de transición están constituidas por un compuesto del titanio trivalente que responde a la fórmula $Ti(OR)_n X_{3-n}$, en la cual R representa un radical alquilo que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de un halógeno, generalmente cloro, y n un número entero o fraccionario que puede adoptar cualquier valor de 0 a 3.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto organomagnésico utilizado responde a la fórmula $R'MgX$, en la cual R' representa un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y X un átomo de un halógeno, generalmente cloro o bromo.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto organomagnésico utilizado responde a la fórmula $R'MgR''$, en la cual R' y R'' representan radicales hidrocarbonados idénticos o diferentes que contienen de 1 a 12 átomos de carbono.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende introducir en un reactor que contiene un líquido no reactivo, tal como un hidrocarburo alifático saturado líquido, las partículas del compuesto de metal de transición y el compuesto organomagnésico, en tal proporción que la relación molar (Grupos orgánicos del compuesto organomagnésico / Metal de transición) esté comprendida entre 0,2 y 20; e introducir, en el reactor mantenido entre 40 y 150°C, la olefina que ha de polimerizarse en una proporción comprendida entre 0,01 y

100 g por hora y por miliátomo-gramo de metal de transición, hasta que sea polimerizada una cantidad de olefina comprendida entre 50 mg y 50 g por miliátomo-gramo de metal de transición.

5

8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque comprende introducir en un reactor que contiene un líquido no reactivo, tal como un hidrocarburo alifático saturado líquido, las partículas del compuesto del metal de transición y el compuesto organomagnésico, en tal proporción que la relación molar (grupos orgánicos del compuesto organomagnésico / Metal de transición) esté comprendida entre 0,2 y 20; e introducir, en el reactor mantenido entre 40 y 110°C, 0,1 a 0,9 moles, por mol de compuesto organomagnésico, de un halogenuro de alquilo de fórmula R^m-CH_2X en la cual R^m representa un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y X un átomo de un halógeno, con preferencia cloro.

10

15

20

9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 7^a u 8^a, caracterizado porque comprende reemplazar el compuesto organomagnésico por una cantidad molar igual de magnesio y de un hidrocarburo monohalogenado tal como cloruro o un bromuro de alquilo que contenga 1 a 12 átomos de carbono.

25

10^a.- Procedimiento para preparar cuerpos sólidos químicamente reductores; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 OCT. 1975

NAPHTACHIMIE, Société Anonyme.
L. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
Firmado: L. Gómez Fernández