

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	20	NUMERO	446816	21	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION			

P.-- 62.507

PATENTE DE INVENCION

DCR-B-CHN-PKI/AMD
S.75/9

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 72 278	14-4-75	Luxemburgo

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS"

71 SOLICITANTE (S) SOLVAY & CIE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica

72 INVENTOR (ES) Eugène Berger y Charles Bienfait

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

P-62507

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento perfeccionado de polimerización de α -olefinas.
Se refiere también a sistemas catalíticos, que compren-
den complejos sólidos, utilizables para la polimeriza-
5 ción de α -olefinas, a un procedimiento de preparación
de estos complejos sólidos, así como a los polímeros ob-
tenidos por medio del procedimiento de la invención.

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

Se conocían también, por la patente belga nº
791.676 del 21.11.1972, a nombre de la misma sociedad
15 solicitante, sistemas catalíticos de los que un consti-
tuyente se obtiene haciendo reaccionar entre sí:

- (1) un compuesto oxigenado orgánico (M) de un metal,
tal como un fenato o un alcoholato de magnesio,
- (2) un compuesto oxigenado orgánico (T) de un metal de
20 transición, y
- (3) un halogenuro de aluminio (A).

Estos sistemas catalíticos son únicos por las
ventajas extremadamente importantes que presenta. Su
25 actividad y su productividad son muy elevadas. Su pre-
paración es enormemente sencilla, y no conduce a ningún
subproducto contaminante. Finalmente, y en especial, la
morfología del polímero obtenido es muy buena, lo que
permite polimerizarlo en suspensión en continuo, con un
30

1 contenido relativo de polímero muy elevado, y por tanto
una cantidad relativa muy pequeña de diluyente a tratar
antes de la recirculación. Sería por lo tanto muy desea-
ble el poder emplear estos sistemas catalíticos para la
5 fabricación de todos los tipos de polímeros.

Sin embargo, estos sistemas son difícilmente
empleables para fabricar poliolefinas que presenten una
distribución amplia de pesos moleculares. En efecto, pa-
10 ra hacerlo es indispensable, o bien emplear sistemas ca-
talíticos cuya relación atómica metal de transición/metal
del compuesto (1) es pequeña, o bien efectuar la polime-
rización con una alta concentración relativa de nitróge-
no. El primer método implica importantes dificultades de
15 preparación del sistema catalítico, y la pérdida de las
ventajas que se citan anteriormente. El segundo implica
una elevación inaceptable del índice de fluidez ("melt
index") del polímero, y un descenso muy importante de la
20 productividad del sistema catalítico. Además, una parte
importante de las poliolefinas polimerizadas a baja pre-
sión se transforma por métodos tales como la extrusión
y la extrusión-soplado, para los cuales es indispensable
que la distribución de pesos moleculares sea amplia.

25 La solicitante ha descubierto ahora que el em-
pleo de una nueva especie de complejos catalíticos sólidos
para la polimerización de α -olefinas que pertenecen
a la familia que constituye el objeto de la patente belga
citada anteriormente, permite fabricar poliolefinas de
30

1 distribución muy amplia de pesos moleculares, sin perder
ninguna de las ventajas esenciales de los complejos cata-
líticos de esta familia.

5 La presente invención se refiere, pues, a un
procedimiento de polimerización de α -olefinas, en el
que se trabaja en presencia de un sistema catalítico que
comprende un compuesto organometálico de un metal de
los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica,
10 y un complejo catalítico sólido preparado haciendo
reaccionar entre sí:

- (1) al menos un compuesto (M) de magnesio, elegido entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de este metal,
 - 15 (2) al menos un compuesto (T) de titanio, elegido entre los compuestos oxigenados y los compuestos halogenados de este metal,
 - (3) al menos un compuesto (Z) de zirconio, elegido entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de este metal,
 - 20 (4) al menos un halogenuro de aluminio (A),
- y en el que los compuestos (M), (T), (Z) y (A) se emplean en cantidades tales que se satisface la relación

$$25 \quad \frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \cdot \left(\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} \right) > 3$$

donde Mg, Zr, Ti y X representan las cantidades, expresadas en equivalentes-gramo, de magnesio, zirconio, ti-

30

1 tanio y halógeno empleados.

5 Los complejos catalíticos sólidos empleados en la presente invención se preparan a partir de reactivos (1), (2) y (3) que son compuestos, respectivamente, de magnesio (M), de titanio (T) y zirconio (Z), elegidos entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de estos metales.

10 Compuestos oxigenados orgánicos de estos metales quiere decir todos los compuestos en los que un radical orgánico cualquiera está unido al metal por medio del oxígeno, es decir todos los compuestos que comprenden al menos una secuencia de enlaces metal-oxígeno-radical orgánico por átomo de metal. Los radicales orgánicos
15 unidos al metal por mediación del oxígeno son cualesquiera. Se eligen preferiblemente entre los radicales que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y, más particularmente, entre los que comprenden de 1 a 10 átomos de
20 carbono. Los mejores resultados se obtienen cuando estos radicales comprenden de 2 a 6 átomos de carbono. Estos radicales pueden ser saturados o insaturados, de cadena ramificada, cadena recta, o cíclicos; también pueden estar sustituidos o llevar heteroátomos, tales como silicio,
25 azufre, nitrógeno o fósforo, en su cadena. Se eligen preferiblemente entre los radicales hidrocarbonados, y en particular entre los radicales alcohilo (lineales o ramificados), alquenido, arilo, cicloalcohilo, arilalcohilo,alconilarilo, acilo y sus derivados susti-
30

1 tuídos.

5 Compuestos halogenados de magnesio (M), de titanio (T) y de zirconio (Z) quiere decir cualquier compuesto que contiene al menos un enlace metal-halógeno. El halógeno unido al metal puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. Preferiblemente, el halógeno es cloro.

10 Entre todos los compuestos oxigenados orgánicos y halogenados que son adecuados, se emplean preferiblemente los que no contienen más que enlaces metal-oxígeno-radical orgánico y/o enlaces metal-halógeno, con exclusión de cualquier otro enlace. Los mejores resultados se obtienen con compuestos que no contienen más que enlaces metal-oxígeno-radical alcoholo y/o enlaces metal-cloro.

15 Los complejos catalíticos sólidos empleados en la presente invención se preparan a partir de reactivos (1) que son compuestos (M) de magnesio.

20 Los compuestos oxigenados orgánicos (M) pueden comprender, además de los radicales orgánicos unidos al magnesio por mediación del oxígeno, otros radicales. Estos otros radicales son preferiblemente oxígeno y los radicales inorgánicos unidos al metal por mediación del oxígeno, tales como los radicales -OH, - $(SO_4)_{0,5}$, - NO_3 , - $(PO_4)_{1/3}$, - $(CO_3)_{0,5}$, y - ClO_4 . Pueden comprender igualmente radicales orgánicos unidos directamente al magnesio por medio del carbono.

30 Entre los compuestos (M) comprendidos en la

1 familia de los compuestos oxigenados orgánicos, se pueden citar:

- 5 - los alcóxidos de magnesio, tales como el metilato, etilato, isopropilato, decanolato y ciclohexanolato, por ejemplo;
- los alcoholalcóxidos de magnesio, tales como el etil-etilato, por ejemplo;
- los hidroxialcóxidos de magnesio, tales como el hidroximetilato, por ejemplo;
- 10 - los fenóxidos de magnesio, tales como el fenato, naftenato, antracenoato, fenantrenato y cresolato, por ejemplo;
- los carboxilatos de magnesio eventualmente hidratados, tales como el acetato, estearato, benzoato, fenilacetato, adipato, sebacato, ftalato, acrilato y oleato, por ejemplo;
- 15 - los compuestos oxigenados nitrogenados orgánicos de magnesio, es decir compuestos que comprenden secuencias de enlaces magnesio-oxígeno-nitrógeno-radical orgánico, tales como los oximatos, en particular el butiloximato, dimetilglioximato y ciclohexiloximato, las sales de ácidos hidroxámicos y las sales de hidroxilaminas, en particular el derivado de N-nitroso-
- 20 -N-fenilhidroxilamina;
- los quelatos de magnesio, es decir los compuestos oxigenados orgánicos en los que el magnesio tiene al menos una secuencia de enlaces normales del tipo magnesio-oxígeno-radical orgánico, y al menos un enlace
- 25
- 30

de coordinación, de modo que se forma un heterociclo en el que está comprendido el magnesio, tales como los enolatos, y en particular el acetilacetonato, así como los complejos obtenidos a partir de derivados fenólicos que

5 tienen un grupo donador de electrones por ejemplo en posición orto o meta con respecto al grupo hidroxilo, y en particular el 8-hidroxiquinoleinato;

- los silanolatos de magnesio, es decir compuesto que comprenden secuencias de enlaces magnesio-oxígeno-silicio-

10 -radical hidrocarbonado, tales como el trifenilsilanolato, por ejemplo.

Ha de entenderse que también están comprendidos en esta serie de compuestos oxigenados orgánicos los siguientes:

- 15 - los compuestos que comprenden varios radicales orgánicos diferentes, tales como el metoxietilato de magnesio, por ejemplo;
- los alcóxidos y fenóxidos complejos de magnesio y de otro metal, tales como el $Mg [Al(OR)_4]_2$ y el $Mg_3 [Al(OR)_6]_2$,
- 20 por ejemplo;
- las mezclas de dos o varios de los compuestos oxigenados orgánicos definidos anteriormente.

Entre los compuestos halogenados de magnesio

(M) se pueden citar:

- 25 - los dihalogenuros de magnesio del tipo comercial denominado convencionalmente "anhídros" y que son en realidad dihalogenuros hidratados que contienen una molécula

- 1 o menos de agua por molécula de dihalogenuro; los di-
cloruros de magnesio "anhidros" del comercio son un
ejemplo típico de estos compuestos;
- 5 - los dihalogenuros de magnesio que están formando com-
plejo con diversos donadores de electrones, como por
ejemplo los complejos con amoníaco, tales como
 $MgCl_2 \cdot 6NH_3$, $MgCl_2 \cdot 2NH_3$ y los complejos con los alcoho-
les, tales como $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ y
10 $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$;
- los dihalogenuros hidratados de magnesio que contienen
más de una molécula de agua por molécula de dihaloge-
nuro, tales como $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ y $MgCl_2 \cdot 2H_2O$,
por ejemplo;
- 15 - los compuestos que comprenden, además del enlace mag-
nesio-halógeno, un radical inorgánico, unido al mag-
nesio por medio del oxígeno, tal como un radical hi-
droxilo, como en $Mg(OH)Cl$ y $Mg(OH)Br$, por ejemplo;
- 20 - los compuestos que comprenden, además del enlace mag-
nesio-halógeno (preferiblemente en enlace magnesio-clo-
ro) un enlace magnesio-radical orgánico, preferible-
mente un enlace magnesio-radical hidrocarbonado (tal
como se ha definido anteriormente), como en $Mg(C_2H_5)Cl$
y $Mg(C_6H_5)Cl$, por ejemplo;
- 25 - los productos de hidrólisis de los halogenuros (pre-
feriblemente cloruros) hidratados de magnesio, siempre
que estos productos contengan aún enlaces magnesio-ha-
lógeno;
- 30 - las composiciones mixtas que comprenden compuestos ha-

1 logenados y oxigenados de magnesio. Son ejemplos tí-
picos de estas composiciones los halogenuros (pefe-
rientemente cloruros) básicos de magnesio, tales como
5 $MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$, $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 7H_2O$ y $MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$;
- las mezclas de dos o varios de los compuestos haloge-
nados de magnesio definidos anteriormente.

Finalmente, ha de entenderse bien que el em-
pleo de dos o varios compuestos tales como los defini-
dos antes está comprendido igualmente en el campo de la
10 presente invención.

Igualmente, el empleo de compuestos de magne-
sio que contienen a la vez un enlace magnesio-halógeno
y un radical orgánico, tal como se ha definido antes,
15 unido al magnesio por medio del oxígeno, constituye
igualmente parte de la invención. Ha de entenderse que
los compuestos de este tipo que dan los mejores resulta-
dos son cloroalcóxidos y los clorofenóxidos, tales como
el $Mg(OCH_3)Cl$, $Mg(OC_2H_5)Cl$ y $Mg(OC_6H_5)$, por ejemplo.

20 Los mejores resultados se obtienen cuando el
compuesto (A) de magnesio es un dicloruro, un dialcóxi-
do o un alcoxicloruro.

Los reactivos (2) empleados para preparar los
25 complejos catalíticos según la invención son compuestos
(T) de titanio. Se emplean preferiblemente los compues-
tos de titanio tetravalente porque son líquidos más
frecuentemente, y en cualquier caso son más y mejor so-
lubles que aquéllos en que el titanio se encuentra en

30

1 una valencia inferior a 4.

Entre los compuestos oxigenados orgánicos (T) de titanio que pueden emplearse como reactivos (2), se consideran igualmente los compuestos que comprenden enlaces titanio-oxígeno y los compuestos condensados que comprenden secuencia de enlaces titanio-oxígeno-titanio, siempre que contengan también al menos una secuencia de enlaces titanio-oxígeno-radical orgánico por molécula.

Los compuestos oxigenados orgánicos (T) pueden representarse por la fórmula general $\text{TiO}_x(\text{OR})_{4-2x}\text{m}$, donde R es un radical orgánico tal como se ha definido antes, x es un número tal que $0 \leq x \leq 1,5$, y m es un número entero. Se prefiere emplear los compuestos oxigenados orgánicos (T) en los que x es tal que $0 \leq x \leq 1$ y m es tal que $1 \leq m \leq 6$.

El empleo de compuestos oxigenados orgánicos (T) que comprenden varios radicales orgánicos diferentes está igualmente comprendido en el objeto de la presente invención.

Entre los compuestos oxigenados orgánicos (T) se pueden citar:

- los alcóxidos, tales como $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$,
25 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_4\text{H}_9)_4$ y $\text{Ti}(\text{O-tercC}_4\text{H}_9)_4$;
- los fenóxidos, tales como $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$;
- los oxialcóxidos, tales como $\text{TiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;
- los alcóxidos condensados, tales como $\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_6$;
- los enolatos, tales como el acetilacetonato de titanio.

30

1 Entre los compuestos halogenados (T) se pueden
citar:

- los tetrahalogenuros, tales como $TiCl_4$ y $TiBr_4$,
- los halogenuros formando complejos con diversos donadores de electrones, tales como $TiCl_4 \cdot 6NH_3$,
5 $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ y $TiCl_4 \cdot C_4H_8O_2$,
- los halogenuros complejos de titanio y un metal alcalino, tales como K_2TiCl_6 y Na_2TiCl_6 ,
- los oxihalogenuros, tales como $TiOCl_2$,
- 10 - los halogenoalcóxidos, tales como $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$,
 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ y $Ti(OiC_4H_9)_2Cl_2$.

Ha de entenderse bien que el empleo de varios
compuestos (T) de titanio diferentes está comprendido
15 igualmente en el objeto de la invención.

Los mejores resultados se obtienen con los
tetraalcóxidos de titanio.

Los reactivos (3) empleados para preparar los
complejos catalíticos usados en la invención son compuestos
20 (2) de zirconio. Se emplean preferiblemente los compuestos
de zirconio tetravalente porque son líquidos más frecuentemente,
y en todo caso más y mejor solubles, que aquéllos en que el
zirconio se encuentra en una valencia inferior a 4.

25 Entre los compuestos oxigenados orgánicos se pueden citar:

- los alcóxidos, tales como $Zr(OC_4H_9)_4$,
- los fenatos, tales como $Zr(OC_6H_5)_4$,
- 30 - los oxialcóxidos, tales como $Zr \left[\overline{O}Zr(OC_2H_5)_3 \right]_4$,

- 1 - los carboxilatos, tales como $Zr(CH_3COO)_4$ y $Zr(C_2O_4)_2$,
- los enolatos, tales como el acetilacetato de zirconio.

5 Entre los compuestos halogenados: los halogenuros, tales como ZrF_4 y $ZrCl_4$, por ejemplo; los oxihalogenuros eventualmente hidratados, tales como $ZrOF_2$ y $ZrOCl_2 \cdot BH_2O$; los oxihalogenuros complejos, tales como $ZrOCl_2 \cdot ZrO_2$; los halogenuros en forma de complejos con
10 diversos donadores de electrones, como por ejemplo los complejos con amoníaco, tales como $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$, $ZrCl_4 \cdot 4NH_3$ y los complejos con piradina, tales como $ZrCl_4 \cdot 4C_5H_5N$; los alcoxihalogenuros, tales como $Zr(OC_4H_9)Cl_3$, por ejemplo.

15 Los mejores resultados se obtienen con los tetraalcoóxidos, los tetracloruros y los alcoxicloruros de zirconio tetravalente.

Naturalmente, el empleo de varios compuestos (Z) diferentes de zirconio está igualmente comprendido
20 en el objeto de la invención.

Los complejos catalíticos sólidos utilizables según la presente invención se preparan, finalmente, a partir de reactivos (4) que son halogenuros de aluminio (A).
25

Se escogen preferiblemente entre los halogenuros de aluminio de fórmula general AlR'_nX_{3-n} , en la que R' es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 6
30

átomos de carbono, X es un halógeno (flúor, cloro, bromo ó yodo), y \underline{n} es un número cualquiera tal que $0 < n \leq 3$. Preferiblemente, R' se elige entre los radicales alcohilo (lineales o ramificados), cicloalcohilo, arilalcohilo, arilo y alcoholarilo. Los mejores resultados se obtienen cuando X representa cloro, y \underline{n} es tal que $1 \leq n \leq 2$, y preferiblemente $n=1$.

Como ejemplos de halogenuros de aluminio utilizables en la invención se pueden citar: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Se pueden emplear igualmente varios halogenuros de aluminio diferentes. Estos halogenuros de aluminio pueden prepararse especialmente mezclando trihidrocarbilaraluminios con halogenuros de aluminio que contienen más halógeno que el halogenuro que se desea obtener.

Los complejos catalíticos sólidos de la invención pueden prepararse a partir de los reactivos (1), (2), (3) y (4) anteriores, según cualquier método que produzca una reacción química entre ellos.

Se prefiere efectuar la reacción de formación de los complejos en medio líquido. Para ello, se puede trabajar en presencia de un diluyente, especialmente cuando los reactivos no son líquidos per se en las condiciones operatorias, o cuando no hay bastantes reactivos líquidos. Cuando se emplea un diluyente, se elige generalmente entre los que son capaces de disolver al

1 menos uno de los reactivos, y en particular entre los
alcanos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos que
comprenden de 4 a 20 átomos de carbono, como por ejem-
5 plo isobutano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno,
tolueno, etc. Pueden emplearse también disolventes po-
lares, como los éteres y alcoholes, que contengan de 1
a 12 átomos de carbono (etanol y éter dietílico, por
ejemplo), tetrahidrofurano, piridina, cloruro de meti-
10 leno, etc. Cuando se emplea un diluyente que disuelve
al menos uno de los reactivos, se prefiere que la con-
centración total del o de los reactivos disueltos sea
superior a 5% en peso, y preferiblemente a 20% en peso,
con respecto al diluyente.

15 En todos los casos en que se emplea un dilu-
yente o hay suficientes reactivos líquidos en las con-
diciones operatorias, el medio de reacción se presenta
preferiblemente en forma de un líquido relativamente
viscoso en el que pueden encontrarse sólidos.

20 El orden de adición de los reactivos es
cualquiera. Los compuestos (2) de zirconio y (1) de
titanio pueden introducirse, en particular, en el medio
de reacción en cualquier momento de la preparación del
complejo catalítico sólido.

25 Por comodidad, se prefiere sin embargo prepa-
rar estos complejos catalíticos sólidos según uno de
los métodos que siguen, eligiendo convenientemente los
reactivos.

30 (I) Se ponen en contacto el reactivo (1) y

1 una mezcla de los reactivos (2) y (3), empleándose
dicha mezcla en forma líquida en ausencia de dilu-
yente. La mezcla y el reactivo (1) se mezclan poco
a poco o se añaden uno a otro. Después se añade po-
5 co a poco el reactivo (4) al medio de reacción, pre-
feriblemente homogeneizado y con adición eventual
de un diluyente tal como se ha definido antes. Este
método se prefiere generalmente cuando el reactivo
10 (3) puede disolverse en el reactivo (2), presentán-
dose este último con frecuencia en estado líquido
en condiciones relativamente suaves de temperatura
y presión. Es particularmente aplicable cuando el
reactivo (3) es un compuesto oxigenado orgánico de
15 zirconio.

(II) Se ponen en contacto el reactivo (1) y el reactivo
(2) en ausencia de diluyente; se añade después el
reactivo (3) a esta mezcla, preferiblemente homoge-
neizada y con la adición eventual de un diluyente
20 tal como se ha definido antes; después se añade po-
co a poco el reactivo (4) como en el primer método.
Este método es particularmente aplicable cuando el
reactivo (3) no puede disolverse fácilmente en la
mezcla de los reactivos (1) y (2), y se prefiere
25 cuando el reactivo (3) es un compuesto halogenado
de zirconio.

Estos métodos (I) y (II) se prefieren cuando
el reactivo (2) es un compuesto oxigenado orgánico de
30 titanio.

1 Cuando se emplea un compuesto (I) halogenado de titanio, se prefiere adoptar el método siguiente.

5 (III) Se mezclan el reactivo (1) y el reactivo (3), bien poco a poco o añadiendo uno a otro; después se añade el reactivo (4) poco a poco, como en el primer método. Finalmente se añade el reactivo (2),

10 La temperatura y la presión a las que se efectúa la preparación no son críticas. Por razones de comodidad, generalmente se trabaja a entre 20°C y -50°C, preferiblemente entre 150°C y la temperatura ambiente (25°C), y a presión atmosférica. Generalmente se agita el medio de reacción de modo que se favorezca su homogeneización en el transcurso de la reacción.

15 Finalmente, tampoco son críticas la velocidad de adición de los reactivos y la duración de su contacto. La velocidad se escoge en general de modo que no se provoque un calentamiento brusco del medio de reacción a causa de un embalamiento ocasional de la reacción. La duración puede estar comprendida generalmente entre 5 minutos y 12 horas. La reacción puede realizarse continua o discontinuamente.

20 Sea cual fuere el método elegido, el reactivo (3) se emplea preferiblemente en forma sólida, forma en la que se presenta más generalmente en las condiciones normales de temperatura y presión. También se puede emplear en suspensión o disuelto en un diluyente

1 tal como se ha definido anteriormente.

Las cantidades de reactivos a emplear son críticas y se concretan a continuación.

5 Como ya se ha indicado, los compuestos (M), (T), (Z) y (A) tienen que emplearse en cantidades tales que se satisfaga la relación

$$10 \quad \left(\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \right) \times \left(\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} \right) = 3 \quad (a)$$

15 En la presente Memoria descriptiva, Mg, Zr, Ti y X representan respectivamente las cantidades totales de magnesio, zirconio, titanio y halógeno empleadas. Estas cantidades se expresan en equivalentes-gramo. Teniendo en cuenta la naturaleza de los compuestos (M), (T), (Z) y (A), se observa que el halógeno lo aporta en todos los casos el halogenuro (A), pero igualmente puede ser aportado por los compuestos (M), (T) y (Z) cuando estos son halogenados. Por lo tanto, ha de entenderse que "cantidad total de halógeno" es la cantidad de halógeno que procede indistintamente de todos los reactivos empleados. Se entiende, por otro lado, por equivalente-gramo (eq-g), el peso (expresado en gramos) del átomo-gramo del elemento considerado dividido por su valencia en el compuesto en cuestión.

25 Para obtener complejos catalíticos según la presente invención, por lo tanto, es necesario que los

30

1 reactivos se empleen de modo que se satisfaga la relación (a).

5 El producto definido en la relación (a) debe ser al menos igual a 3. Preferiblemente, este producto es superior a 3,5.

10 Los mejores resultados se obtienen cuando el producto es superior a 4. No hay límite superior crítico que el producto no deba exceder. Sin embargo, en la práctica es inferior a 80, y lo más frecuentemente, a 40.

15 Cuando el producto definido en la relación (a) tiene un valor inferior a 3, los complejos catalíticos no pierden ninguna de sus propiedades, excepto el hecho de que no permiten fabricar polímeros con distribución ancha de pesos moleculares.

20 La relación (a) anterior es la única que es crítica en la elección de las cantidades de los compuestos (M), (T), (Z) y (A). Sin embargo, por razones prácticas, esta elección se efectúa también preferiblemente teniendo en cuenta la relación siguiente:

$$\frac{X}{Mg + Ti + Zr} \quad 1 \quad (b)$$

25 Preferiblemente, la relación definida en (b) está comprendida entre 1,5 y 10. Los mejores resultados se obtienen cuando esta relación está comprendida entre 2 y 8. En efecto, si la relación definida en (b) es de-

30

1 demasiado baja, hay que emplear cantidades muy importan-
 tes del compuesto (Z) para satisfacer la relación (a).
 Cuando es demasiado elevada, hay que emplear en la po-
 5 limerización cantidades elevadas de agente modificador
 del peso molecular (hidrógeno, por ejemplo) para que el
 peso molecular medio del polímero sea aceptable.

Igualmente, se prefiere elegir cantidades de
 los compuestos (Z) y (T) de modo que se cumpla la rela-
 10 ción

$$\frac{Zr}{Ti} > 0,1 \quad (c)$$

La relación definida en (c) está comprendida
 en general entre 0,5 y 5. En efecto, para valores dema-
 15 siado bajos de esta relación, la cantidad del compuesto
 (A) a emplear es muy elevada. Para valores demasiado
 altos de la relación, el peso molecular medio del polí-
 mero es demasiado alto.

Finalmente, la cantidad total a emplear de
 20 los compuestos (T) y (Z) se elige también con referen-
 cia a la cantidad de compuesto (M) empleada, teniendo
 en cuenta el hecho de que una cantidad total demasiado
 alta de estos compuestos perjudica a la productividad
 25 del sistema catalítico, y que una cantidad demasiado
 baja causa dificultades de preparación. Esta cantidad
 se elige preferiblemente de modo que se cumpla la rela-
 ción

$$0,1 < \frac{Ti + Zr}{Mg} < 10 \quad (d)$$

1 Los mejores resultados se obtienen cuando:

$$0,5 < \frac{\text{Ti} + \text{Zr}}{\text{Mg}} < 5$$

5 Los complejos catalíticos preparados según la invención son sólidos. Son insolubles en los alcanos y los cicloalcanos utilizables como diluyentes. Pueden emplearse en la polimerización tal como se obtienen, sin separarse del medio de reacción. Sin embargo, pueden
10 separarse de este medio de reacción, particularmente si se preparan en presencia de un disolvente polar, según cualquier medio conocido. Cuando el medio de reacción es líquido, se puede emplear por ejemplo la filtración, decantación o centrifugación.

15 Después de la separación, los complejos catalíticos pueden lavarse para eliminar los reactivos en exceso con los que podrían estar aún impregnados. Para este lavado se puede emplear cualquier diluyente inerte, y por ejemplo los que son utilizables como consti-
20 tuyentes del medio de reacción, tales como los alcanos y los cicloalcanos. Tras el lavado, los complejos catalíticos pueden secarse, por ejemplo por barrido con una corriente de nitrógeno seco o bajo vacío.

25 No se conoce el mecanismo de la reacción de formación de los complejos catalíticos de la invención. El análisis elemental de los complejos catalíticos, tras su separación y lavado, muestra que se trata de
30

1 complejos unidos químicamente, productos de reacciones
químicamente, y no el resultado de mezclas o fenómenos de
adsorción. En efecto, es imposible disociar uno u otro
de los constituyentes de estos complejos empleando méto-
5 dos de separación puramente físicos.

Los sistemas catalíticos según la invención
comprenden también un compuesto organometálico que sir-
ve de activador. Se emplean los compuestos organometáli-
cos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y
10 IVb de la Tabla Periódica, tales como los compuestos or-
ganometálicos de litio, magnesio, zinc, aluminio o esta-
ño. Los mejores resultados se obtienen con los compues-
tos organoaluminicos.

15 Pueden emplearse compuestos totalmente alcohili-
lados cuyas cadenas alcohílicas comprenden de 1 a 20 áto-
mos de carbono y que son rectos o ramificados, como por
ejemplo el n-butil-lítico, dietilmagnesio, dietilzinc,
trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio,
20 tri-n-butilaluminio, tri-n-decilaluminio, tetraetilesta-
ño y tetrabutilestano. Sin embargo, se prefiere emplear
los trialcoholaluminios cuyas cadenas alcoholilo contienen
de 1 a 10 átomos de carbono y son rectas o ramificadas.

25 Igualmente se pueden emplear hidruros de alco-
hilmetales en los que los radicales alcoholilo contienen
también de 1 a 20 átomos de carbono, tales como el hidru-
ro de diisobutilaluminio y el hidruro de trimetilestano.
También son adecuados los alcoholalogenuros de metales
30 en los que los radicales alcoholilo contienen también de 1

1 a 20 átomos de carbono, tales como el sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio.

5 Finalmente, también se pueden emplear compuestos organoaluminicos obtenidos haciendo reaccionar trialcohilaluminios o hidruros de dialcohilaluminio cuyos radicales contienen de 1 a 20 átomos de carbono, con diolefinas que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, y más particularmente los compuestos denominados isopenilaluminios.

10 El procedimiento de la invención se aplica a la polimerización de olefinas con insaturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 20, y preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono, tales como el etileno, propileno, buteno-1, 4-metilpenteno-1 y hexeno-1. Se aplica también a la copolimerización de estas olefinas entre sí, así como con diolefinas que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente. Estas diolefinas pueden ser diolefinas alifáticas no conjugadas, tales como el hexadieno-1,4, diolefinas monocíclicas tales como el 4-vinilciclohexeno, el 1,3-divinilciclohexano, el ciclopentadieno o el ciclooctadieno-1,5, diolefinas alicíclicas que tienen un puente endocíclico, tales como el diciticlopentadieno o el norbornadieno, y las diolefinas alifáticas conjugadas tales como el butadieno y el isopreno.

25
30 El procedimiento de la invención se aplica es-

1 pecialmente bien a la fabricación de homopolímeros de
etileno y copolímeros que contienen al menos un 90% mo-
lar, y preferiblemente 95% molar, de etileno.

5 La polimerización puede efectuarse según cual-
quier procedimiento conocido: en disolución o en suspen-
sión en un disolvente o un diluyente de hidrocarburo, o
incluso en fase gaseosa. Para los procedimientos en di-
solución o en suspensión se emplean disolventes o dilu-
yentes análogos a los empleados en la preparación del
10 complejo catalítico: preferiblemente alcanos o cicloalca-
nos tales como isobutano, pentano, hexano, heptano, ci-
clohexano, metilciclohexano, o sus mezclas. También se
puede efectuar la polimerización en el monómero, o uno
15 de los monómeros, mantenido en estado líquido.

La presión de polimerización está comprendida
generalmente entre la presión atmosférica y 100 kg/cm^2 ,
y preferiblemente 50 kg/cm^2 . La temperatura se elige ge-
neralmente entre 20 y 200°C , y preferiblemente entre 60
20 y 120°C . El efecto de los complejos catalíticos utiliza-
bles según la invención en el ensanchamiento de la dis-
tribución de los pesos moleculares del polímero es par-
ticularmente notable entre unos 70 y 80°C . La polimeri-
zación puede efectuarse en continuo o discontinuamente.
25

El compuesto organometálico y el complejo ca-
talítico pueden añadirse por separado al medio de poli-
merización. Igualmente se pueden poner en contacto, a
una temperatura comprendida entre -40 y 60°C , durante un
30 tiempo que puede llegar a 2 horas, antes de introducirlos

1 en el reactor de polimerización. También pueden ponerse
en contacto en varias etapas, o incluso añadir una parte
del compuesto organometálico antes del reactor, o aun
añadir varios compuestos organometálicos diferentes.

5 La cantidad total de compuesto organometálico
empleado puede variar entre amplios límites. Generalmen-
te está comprendida entre 0,02 y 50 mmoles por dm^3 de
disolvente, de diluyente o de volumen de reactor, y pre-
feriblemente entre 0,5 y 2,5 mmoles por dm^3 . Se ha ob-
servado que cuando esta cantidad de compuesto organome-
tálico está en la zona inferior de este intervalo, se
obtienen, sin adición de comonomero, polietilenos cuyo
peso específico está en el intervalo de pesos específi-
cos medios, es decir comprendido entre 0,940 y 0,950
10 kg/dm^3 . Por otro lado, las cantidades demasiado altas de
compuesto organometálico en el medio de polimerización
pueden causar en ciertos casos la formación de costras
en el reactor de polimerización.

20 La cantidad de complejo catalítico empleado
se determina en función del contenido de titanio y de
zirconio en el complejo catalítico. En general se elige
de modo que la concentración esté comprendida entre
25 0,001 y 2,5, y preferiblemente entre 0,01 y 0,25 mat-g
de titanio y de zirconio por dm^3 de disolvente, diluyen-
te o de volumen del reactor (mat-g = miliatomo-gramo).

La relación entre las cantidades de compuesto
organometálico y complejo catalítico no es crítica tampon-

1 co. En general se elige de modo que la relación compues-
to organometálico/titanio + zirconio, expresada en mo-
les/at-g, sea superior a 1, y preferiblemente superior a
10.

5 El peso molecular medio, y por lo tanto el ín-
dice de fluidez ("melt index"), de los polímeros fabri-
cados según el procedimiento de la invención, puede re-
regularse por adición al medio de polimerización de uno
10 o varios agentes de modificación del peso molecular, co-
mo hidrógeno, zinc o cadmio-dietilo, alcoholes o anhí-
drido carbónico.

15 El peso específico de los homopolímeros fabri-
cados según el procedimiento de la invención puede re-
regularse igualmente por adición al medio de polimeriza-
ción de un alcóxido de un metal de los grupos IVa y Va
de la Tabla Periódica. De este modo se pueden fabricar
20 polietilenos de peso específico intermedio entre el de
los polietilenos de alta densidad clásicos y el de los
polietilenos preparados por un procedimiento a alta pre-
sión.

25 Entre los alcóxidos adecuados para esta regu-
lación, son particularmente eficaces los de titanio y
de vanadio cuyos radicales contienen de 1 a 20 átomos
de carbono cada uno. Pueden citarse entre ellos el
 $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti[\overline{O}CH_2CH(CH_3)_2]_4$, $Ti(OC_8H_{17})_4$,
y $Ti(OC_{16}H_{33})_4$.

30 El procedimiento de la invención permite fa-
bricar poliolefinas con productividades muy altas. Así,

1 en la homopolimerización de etileno, la productividad,
expresada en gramos de polietileno por gramo de comple-
jo catalítico empleado, sobrepasa normalmente un valor
de 3000, y en ciertos casos 10.000. La actividad refe-
5 rida a la cantidad de metales de transición presentes
en el complejo catalítico es también muy elevada. En la
homopolimerización de etileno excede normalmente de
20.000, también expresada en gramos de polietileno por
at-g de titanio y de zirconio empleados. En los casos
10 más favorables, es superior a 500.000.

Por ésto, el contenido de residuos catalíticos
de los polímeros fabricados según el procedimiento de la
invención es extremadamente bajo. Más particularmente,
15 el contenido de metales de transición (zirconio y tita-
nio) residuales es enormemente pequeño. Ahora bien, son
los derivados de los metales de transición los que son
especialmente molestos en los residuos catalíticos, por
los complejos coloreados que forman con los antioxidan-
20 tes fenólicos empleados habitualmente en las poliolefinas
y por el carácter tóxico de dichos metales.

En el procedimiento de la invención, el conte-
nido de residuos perjudiciales en los polímeros es tan
pequeño que se puede anorrar el tratamiento de purifica-
25 ción (por ejemplo un tratamiento con alcohol), que es
obligatorio cuando el contenido de residuos catalíticos
es elevado, y que es una operación costosa por las ma-
terias primas y la energía, y que necesita unas inver-
30

1 siones considerables.

Además de sus distribuciones extremadamente
amplias de pesos moleculares, las poliolefinas fabri-
cadas según la invención se caracterizan por una resis-
5 tencia excepcionalmente alta al agrietamiento bajo ten-
sión. Así, los polímeros de etileno fabricados según
la invención presentan una resistencia al agrietamiento
bajo tensión, medida según la norma ASTM D-1693 (Ensa-
10 yo Bell) superior a 1000 horas. Los polímeros de etile-
no fabricados en las mismas condiciones por medio de
los sistemas catalíticos de alta actividad descritos
en la patente belga nº 791.676 no tienen una resisten-
cia al agrietamiento bajo tensión, medida según la mis-
15 ma norma, superior a 50 horas aproximadamente.

Las poliolefinas obtenidas según el procedi-
miento de la invención pueden emplearse utilizando cual-
quier técnica de moldeo conocida: por extrusión, in-
yección, extrusión-soplado, o calandrado, por ejemplo.
20 Su distribución amplia de pesos moleculares, combinada
con un peso molecular medio relativamente elevado, las
hace particularmente aptas para el moldeo por extrusión
y por extrusión-soplado. Pueden servir, por ejemplo,
25 para fabricar tuberías y recipientes.

Los ejemplos que siguen están destinados a
ilustrar la invención, sin limitar su alcance.

Ejemplos 1R a 5

30

1 El ejemplo IR se da como comparación.

Se emplean los reactivos siguientes:

- 5 (1) etilato de magnesio, $Mg(OC_2H_5)_2$, vendido por Dynamit Nobel.
- (2) tetrabutylato de titanio, $Ti(OnC_4H_9)_4$, vendido por Dynamit Nobel.
- 10 (3) tetrabutylato de zirconio, $Zr(OnC_4H_9)_4$, vendido por Dynamit Nobel (este reactivo contiene alrededor del 14% en peso de alcohol butílico libre, y en estas condiciones se presenta en forma de un líquido viscoso).
- (4) dicloruro de etilaluminio, $Al(C_2H_5)Cl_2$, vendido por Schering.

15 Se añaden 15,2 g del reactivo (3) y 13,5 g de reactivo (2) a 9 g de reactivo (1), y la mezcla obtenida se calienta después a $145^{\circ}C$ durante 150 minutos, sin eliminación del alcohol libre que acompaña al reactivo (3). Esta mezcla se disuelve después en unos 250 ml de

20 hexano. En esta mezcla, la relación (c), Zr/Ti , vale aproximadamente 0,9 eq-g/eq-g, y la relación (d), $(Zr+Ti)/Mg$, vale alrededor de 1,9 eq.-g/eq.-g, con $\pm 10\%$ de error debido a las impurezas contenidas en los reactivos. A porciones de la disolución (s) así obtenida se les añaden cantidades variables de reactivo

25 (4). Este reactivo se añade, con agitación, en forma de una disolución al 50% en peso en hexano, de modo que se mantenga la temperatura del medio en los alrededores de

30 $60^{\circ}C$. La suspensión (a) se deja después en reposo durante

1 alrededor de 1 hora a 65°C. El complejo catalítico así
formado en el medio de reacción es sólido. Se separa,
se lava con hexano caliente (+60°C), y se seca bajo va-
cío durante 3 horas aproximadamente (\pm 60°C).

5 Se introducen cantidades variables de complejo
catalítico y de triisobutilaluminio en un autoclave de
1,5 l que contiene 0,5 l de hexano. La temperatura del
autoclave se lleva después a unos 85°C. Se introduce
10 etileno bajo una presión parcial de 10 kg/cm², a hidró-
geno bajo presiones parciales variables.

15 Se continúa la polimerización durante 1 hora
con agitación, manteniendo constante la presión total
por adición continua de etileno. Al cabo de 1 hora se
desgasifica el autoclave y se recoge el polietileno
(PE) así fabricado.

20 En la Tabla I se dan las condiciones particu-
lares de cada ensayo, así como los resultados obtenidos.

20

25

30

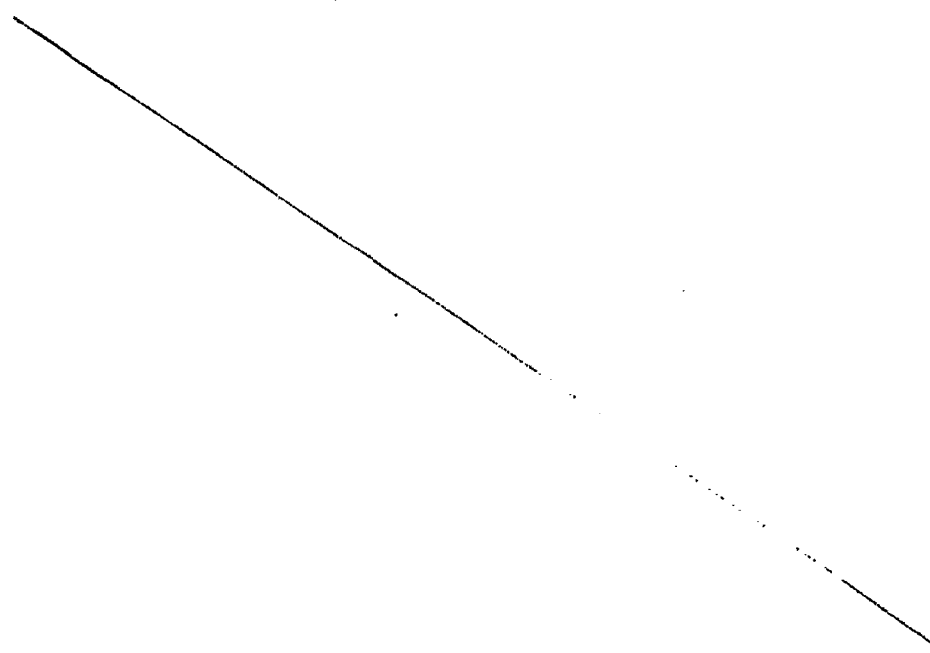


TABLA I

Ejemplo nº	IR	2	3	4	5
Producto (a), (Zr/Ti) x (X/Mg+Zr+Ti)	1,8	3	4,6	5,2	6
5 Análisis elemental del complejo catalítico empleado					
Mg, mg/g	68	59	41	24	23
Ti "	57	72	107	137	132
Zr "	112	127	138	123	130
Al "	27	29	22	25	22
Cl "	512	618	588	596	502
10 Cantidad empleada de complejo catalítico, mg	10	11	18	10	14
Cantidad empleada de triisobutilaluminio, mg	200	200	100	100	200
Presión parcial de hidrógeno, kg/cm ²	2*	6	15	15	15
15 Cantidad de polietileno obtenido, g	58	64	89	45	66
Productividad, g de PE/g de complejo	2320	5820	4940	4500	4710
Indice de fluidez (MI) medido según la norma ASTM-D 1238-57 T (carga: 21,6 kg), (g/10 min)	12,3	8,52	37	34	35,1
20 Relación HLMI/MI	37	50	142	131	100

(*) para este ensayo el etileno se introdujo a una presión parcial de 5 kg/cm².

25

30

1 Los resultados dados en la Tabla I indican
que la relación entre el índice de fluidez HLMI y el
índice de fluidez MI, representativa de la amplitud de
la distribución de pesos moleculares (las relaciones más
5 elevadas representan distribuciones más amplias de pe-
sos moleculares), presenta los valores más altos para
valores del producto (a) superiores a 3. El ejemplo com-
parativo 1R muestra que los valores del producto (a)
10 insuficientemente altos no permiten la obtención de po-
límeros caracterizados por una distribución muy ancha
de pesos moleculares.

Ejemplo 6R

15 Este ejemplo, que se da como comparación, se
realizó repitiendo el ensayo de polimerización que fi-
gura en el ejemplo 1b de la patente belga 791.676, efec-
tuado en presencia de un complejo catalítico sólido pre-
parado empleando los reactivos (1) a (4) anteriores de
20 modo que se obtienen los productos y las relaciones si-
guientes:

$$(a) \quad (Zr/Ti) \times (X/Mg+Zr+Ti) = 2,8$$

$$(b) \quad X/Mg + Zr + Ti = 2,1$$

$$(c) \quad Zr/Ti = 1,33$$

$$(d) \quad Ti + Zr/Mg = 1,4$$

25 El polímero obtenido se caracteriza por un MI
que vale 0,44 g/10 min y un HLMI que vale 17,2 g/10 min.
La relación HLMI/MI, representativa de la distribución
30

1 de pesos moleculares no es, pues, más que de 39. Se ve
pues que no es suficiente que se satisfagan las relacio-
nes (b), (c) y (d) que rigen la preparación de los com-
plejos catalíticos de la invención, si no se cumple
5 igualmente la relación (a).

Ejemplos 7 a 10

10 Se prepara una serie de complejos catalíticos
a partir de los mismos reactivos que en los ejemplos 1
a 5, pero añadiendo, a alrededor de 0,1 mol de reactivo
(1), $Mg(OC_2H_5)_2$, una mezcla, en proporciones y en canti-
dades variables, de reactivos (2), $Ti(OnC_4H_9)_4$, y (3),
 $Zr(OnC_4H_9)_4$.

15 Se continúa entonces la preparación en condi-
ciones similares a las de los ejemplos 1 a 5, y se aña-
den a las disoluciones obtenidas cantidades de reactivo
(4), $Al(C_2H_5)Cl_2$, tales que la relación (b), $X/Zr+Ti+Mg$,
sea igual a 3,3 (Ejemplos 7-9) ó a 2,7 (Ejemplo 10).

20 La preparación de los complejos catalíticos
se acaba como se ha indicado en los ejemplos 1 a 5.

25 Se efectúan ensayos de polimerización con los
complejos catalíticos así obtenidos, según las condicio-
nes generales indicadas en estos ejemplos.

30 En la Tabla II que sigue se dan las condicio-
nes particulares de la preparación de los complejos ca-
talíticos, las condiciones particulares de la polimeriza-
ción, y los resultados obtenidos. Las relaciones citadas

1 son exactas con $\pm 10\%$ de error aproximado debido a las impurezas contenidas en los reactivos.

TABLA II

Ejemplo n.º	7	8	9	10
5				
Cantidad de reactivo (1) empleado	11,6	9	9	11,6
Composición de la mezcla de los reactivos (2) y (3) añadida al reactivo (1):				
- cantidad de reactivo (3) \times , g	26,2	22,8	20,9	29,7
- cantidad de reactivo (2), g	11,6	6,7	5,4	7
10				
Relación (c), Zr/Ti	2	3	3,5	4
Relación (d), Zr + Ti/Mg	2	2	1,8	2
Cantidad de reactivo (4) empleado, ml	320	250	250	250
Producto (a), $(Zr/Ti) \times (X/Mg + Zr + Ti)$	6,6	9,9	11,6	10,8
15				
Análisis elemental del complejo catalítico sólido:				
Mg, mg/g	60	63	63	66
Ti "	45	35	31	29
Zr "	167	195	188	194
Al "	26	35	30	26
Cl "	553	596	613	568
20				
Cantidad de complejo catalítico empleado, mg	20	15	26	15
Cantidad empleada de triisobutil aluminio, mg	100	200	200	200
Presión parcial de hidrógeno, kg/cm ²	15	15	15	15
Cantidad de PE obtenido, g	138	60	93	66
25				
Productividad, g de PE/g de complejo	6900	4000	3580	4400
Índice de fluidez MI, g/10 min	0,19	0,11	0,24	0,43
Índice de fluidez HLMI, g/10 min	14,37	10,01	21,9	33,38
Relación HLMI/MI	76	91	91	78
30				

1 * sin tener en cuenta la cantidad de alcohol butílico
libre presente.

5 Se comprueba de nuevo el ensanchamiento impor-
tante de la distribución de los pesos moleculares dada
al polímero mediante la utilización de estos sistemas
catalíticos.

Ejemplo 11

10 Se prepara un complejo catalítico sólido a
partir de los mismos reactivos que en los ejemplos 7 a
10, empleándolos de modo que las relaciones (b), (c),
(d) y el producto (a) sean los mismos que en el ejemplo
10. El modo de trabajo seguido es el mismo que en los
15 ejemplos 7 a 10, salvo en que se elimina el alcohol bu-
tílico libre presente del medio de reacción por calen-
tamiento antes de la adición del reactivo (4). El aná-
lisis elemental muestra que el complejo catalítico só-
lido obtenido contiene, por kg, 69 g de Mg, 176 g de
20 Zr, 25 g de Ti, 23 g de Al y 565 g de Cl. Un ensayo de
polimerización efectuado en las mismas condiciones ge-
nerales que en los ejemplos 1 a 5 con 16 mg de comple-
jo y 100 mg de triisobutilaluminio, y bajo una presión
25 parcial de hidrógeno de 15 kg/cm², permite obtener 93 g
de un PE de MI = 0,19 y HLMÍ = 16,9 g/10 min. La rela-
ción HLMÍ/MI vale por tanto 89. La productividad cata-
lítica es de 5840 g de PE/g de complejo.

Ejemplo 12

30

1 Se prepara un complejo catalítico sólido a partir de los mismos reactivos y según la misma técnica de trabajo que en los ejemplos 1 a 5, pero empleando los reactivos (1) a (4) de modo que se obtienen los productos y relaciones siguientes:

5 (a) $(Zr/Ti) \times (X/Mg + Zr + Ti) = 31,3$

(b) $X/Mg + Zr + Ti = 2,5$

(c) $Zr/Ti = 12,5$

(d) $(Ti + Zr)Mg = 3$

10 El análisis elemental muestra que el complejo catalítico sólido obtenido contiene, por kg, 66 g de Mg, 229 g de Zr, 13 g de Ti, 4,1 g de Al y 574 g de Cl. Un ensayo de polimerización efectuado en las mismas condiciones generales que en los ejemplos 1 a 5 con 24 mg de complejo, 200 mg de triisobutilaluminio y con una presión parcial de hidrógeno de 15 kg/cm^2 , permite obtener 15 86 g de un PE de MI 0,26 y HLMI de 17,7 g/10 min. La relación HLMI/MI vale, pues, 68. La productividad catalítica es de 3580 g de PE/g de complejo.

20 Ejemplo 13

25 Se prepara un complejo catalítico sólido a partir de los mismos reactivos y según la misma técnica de trabajo que en los ejemplos 1 a 5, pero empleando los reactivos (1) a (4) de tal modo que se obtienen los productos y las relaciones siguientes:

30 (a) $(Zr/Ti) \times (X/Mg + Zr + Ti) = 5$

- 1 (b) $X/Mg + Zr + Ti = 10$
(c) $Zr/Ti = 0,5$
(d) $(Ti + Zr)/Mg = 2$

5 El complejo catalítico sólido obtenido contiene, por kg, 6,3 g de Mg, 99 g de Zr, 174 g de Ti, 26 g de Al, 573 g de Cl. Un ensayo de polimerización realizado en las mismas condiciones generales que en los ejemplos 1 a 5 con 14 mg de complejo, 200 mg de triisobutilaluminio, y bajo una presión parcial de hidrógeno de 5 kg/cm², permite obtener 43 g de un PE de MI 0,50 y HLMI 25,1 g/10 min. La relación HLMI/MI vale, por lo tanto, 50. La productividad catalítica es de 3750 g de PE/g de complejo.

15 Ejemplo 14

Se prepara un complejo catalítico del mismo modo que en el ejemplo 9, pero sin separarlo de la suspensión obtenida después de la adición del reactivo (4). 8 ml de esta suspensión se introducen en el autoclave de polimerización, para un ensayo de polimerización realizado en las condiciones generales de los ejemplos 1 a 5, con 400 mg de triisobutilaluminio, y bajo una presión parcial de hidrógeno de 15 kg/cm². Se recogen 90 g de PE de MI = 0,38 y HLMI = 31 g/10 min. Por lo tanto, la relación HLMI/MI vale 82.

25 Ejemplo 15

1 Se prepara un complejo catalítico a partir
de los mismos reactivos que en los ejemplos 7 a 10, em-
pleando los reactivos (1), (2) y (3) de modo que las
relaciones (c) y (d) sean las mismas que en el ejemplo
5 10. Después de eliminar el alcohol butílico libre como
se ha indicado en el ejemplo 11, la mezcla obtenida a
partir de estos reactivos se disuelve en hexano, y se
añade en cuatro cargas sucesivas a una disolución de
10 50% en peso en hexano del reactivo (4); la temperatura
del medio se mantiene en aproximadamente a 65°C, sien-
do la relación final (b) usual a 3,6, y siendo el pro-
ducto (a) igual a alrededor de 14,4. El tratamiento de
la suspensión obtenida y del complejo catalítico que
15 se separa de ella después se prosiguen como se ha dicho
en los ejemplos 1 a 5.

El análisis elemental del complejo catalítico
sólido muestra que contiene, por kg, 51 g de Mg, 195 g
de Zr, 26 g de Ti, 32 g de Al, 544 g de Cl.
20

Un ensayo de polimerización realizado con 18
mg de este complejo en las condiciones generales de
los ejemplos 1 a 5, pero a una presión parcial de hi-
drógeno de 1,5 kg/cm², permite recoger 98 g de un PE de
25 MI = 0,06 y HLMI = 4,59 g/10 min. La relación HLMI/MI
vale, pues, 77. La productividad catalítica es de 5450
g de PE/g de complejo.

Ejemplo 16.
30

1 Se prepara un complejo catalítico empleando
los mismos reactivos (2), (3) y (4) que en los ejemplos
l a 5, pero empleando $MgCl_2$ para análisis, vendido por
British Drug House, y que contiene 24 g de H_2O/kg , como
5 reactivo (1). Los reactivos se emplean en condiciones
generales semejantes a las indicadas en los ejemplos l
a 5, pero de modo que se obtienen los productos y las
relaciones que siguen:

10 (a) $(Zr/Ti) \times (X(Zr + Ti + mg)) = 6$

(b) $X/Zr + Ti + mg = 3$

(c) $Zr/Ti = 2$

(d) $Zr + Ti/Mg = 2$

15 La preparación se consigue como se ha indicado
en los ejemplos l a 5. El complejo catalítico obtenido
contiene, por kg, 60 g de Mg, 178 g de Zr, 48 g de Ti,
23 g de Al, y 600 g de Cl.

20 Un ensayo de polimerización efectuado en las
mismas condiciones generales que en los ejemplos l a 5,
con 21 mg de complejo, 200 mg de triisobutilaluminio,
y bajo una presión parcial de hidrógeno de 10 kg/cm^2 ,
permite obtener 104 g de PE de MI 0,17 y HLMI 13,9 g/10
min. La relación HLMI/MI vale, pues, 82. La productivi-
25 dad catalítica es de 4950 g de PE/g de complejo.

Ejemplo 17

30 Se prepara un complejo catalítico a partir de
los mismos reactivos que en los ejemplos l a 5, pero el

1 reactivo (2) es $TiCl_4$ vendido por Titangesellschaft. La
preparación se efectúa como se ha indicado en los ejem-
plos 1 a 5, salvo en que el reactivo (2) se añade a la
suspensión (a) después de la adición del reactivo (4).
5 Después de mantener esta mezcla durante 1 hora a $65^{\circ}C$,
el complejo catalítico sólido se lava y se seca como se
ha indicado en los ejemplos 1 a 5. Las cantidades en las
que se emplean los reactivos son tales que:

10 (a) $(Zr/Ti) \times (X/Zr + Ti + Mg) = 4,2$

(b) $X/Zr + Ti + Mg = 2,1$

(c) $Zr/Ti = 2$

(d) $Zr + Ti/Mg = 3$

15 El complejo catalítico obtenido contiene, por
kg, 53 g de Mg, 162 g de Zr, 51 g de Ti, 17 g de Al y
527 g de Cl.

20 Un ensayo de polimerización efectuado en las
mismas condiciones generales que en los ejemplos 1 a 5,
con 20 mg de complejo, 200 mg de triisobutilaluminio,
y con una presión parcial de hidrógeno de 15 kg/cm^2 ,
permite obtener 78 g de PE de MI 0,18 y HLMI 17,34 g/10
min. La relación HLMI/MI vale, pues, 96. La productivi-
dad catalítica es de 3900 g de PE/g de complejo.

25 Ejemplos 18 a 22

30 Se emplean los mismos reactivos (1), (2) y
(4) que en los ejemplos 1 a 5, pero como reactivo (3)
se emplea tetracloruro de zirconio, $ZrCl_4$, vendido por

1 Dynamit Nobel.

5 Se añaden 114 g de reactivo (1) a 136 g de reactivo (2). La mezcla se calienta a 140°C durante 4 horas con agitación, y se observa que hay disolución casi completa del reactivo (1). En la mezcla, la relación atómica Ti/Mg vale 0,8 eq-g/eq-g con $\pm 10\%$ de error, debido a las impurezas contenidas en los reactivos.

10 La mezcla así preparada se lleva hasta un volumen de 1 litro por adición de hexano, y se calienta a reflujo durante 1 hora. A 100 ml de la disolución así obtenida se les añaden a continuación cantidades variables de $ZrCl_4$ en forma de polvo en suspensión en hexano, y la suspensión obtenida se calienta a reflujo durante 1 hora; finalmente se añaden lentamente cantidades variables de reactivo (4), con agitación y de modo que se mantenga la temperatura del medio en los alrededores de 50 a 55°C. El reactivo (4) se añade en forma de una disolución en hexano al 20% en peso. El contacto con el reactivo (4) se mantiene durante unos 15 minutos después de su adición.

20 El complejo catalítico así formado en el medio de reacción es sólido. Se separa, se lava con hexano caliente ($\pm 60^\circ C$) y se seca bajo vacío ($\pm 60^\circ C$) hasta peso constante.

25 Se realizan ensayos de polimerización en las condiciones generales de los ejemplos 1 a 5.

30

Las características de la preparación de los complejos catalíticos, las condiciones particulares de las polimerizaciones, y los resultados obtenidos, se resumen en la Tabla III siguiente.

TABLA III

Ejemplo nº	18	19	20	21	22
Relación (c), (Zr/Ti)	1,5	2	3	4	6
Relación (d), (Zr + Ti)/Mg	2	2,4	3,2	4	5,6
Relación (b), X/Mg + Zr + Ti	5,4	3,4	2	1,54	1,6
Producto (a), (Zr/Ti) x X/Zr + Ti + Mg	8,1	6,8	6	7,4	9,6
Análisis elemental del complejo catalítico sólido:					
Mg, mg/g	60	38	45	43	33
Ti "	101	62	38	33	22
Zr "	169	200	234	239	260
Al "	20	19	22	14	14
Cl "	603	613	591	587	565
Cantidad empleada de complejo catalítico, mg	34	42	37	24	70
Presión parcial de hidrógeno, kg/cm ²	8	15	8	12	15
Cantidad de PE obtenido, g	134	140	110	85	111
Productividad, g de PE/g. de complejo	3940	3330	2970	3540	1590
MI, g/10 min	0,17	0,3	0,22	0,13	0,26
HLMI, g/10 min	12,97	29,48	15,5	9,36	13,84
HLMI/MI	76	98	70	72	53

Ejemplo 23

Se procede a un ensayo de copolimerización de etileno y buteno con un complejo catalítico sólido

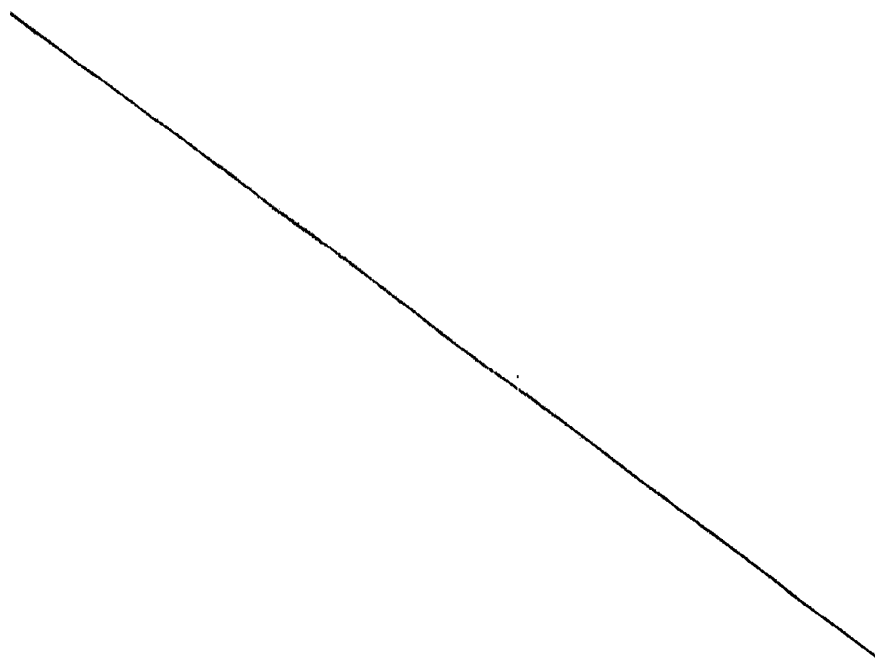
1 preparado como se ha indicado en el ejemplo 9. Las condiciones generales de la polimerización son las mismas que en los ejemplos 1 a 5. Las condiciones particulares y los resultados figuran a continuación:

- 5 - cantidad de complejo catalítico introducido en el autoclave : 20 mg.
- presión parcial de hidrógeno : 15 kg/cm^2
- cantidad de comonomero introducido: 0,1 mol de n-buteno-1 secado sobre alúmina
- 10 - cantidad y naturaleza del activador: 200 mg de triisobutilaluminio
- cantidad de copolímero recogido : 81 g.
- productividad catalítica: 4050 g de copolímero/g de complejo catalítico
- 15 - MI del copolímero: 0,5 g/10 min
- HMI del copolímero: 40,6 g/10 min
- Relación HMI/MI : 81
- Peso específico del copolímero : $0,952 \text{ kg/dm}^3$

20

25

30



1

REIVINDICACIONES

5.

1ª.- Un procedimiento de polimerización de alfa-olefinas efectuado en solución o en suspensión en un diluyente hidrocarbonado o en fase gaseosa, entre la presión atmosférica y 100 kg/cm², a una temperatura comprendida entre 20 y 200° en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto organometálico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la tabla periódica y un complejo catalítico sólido preparado haciendo reaccionar entre sí (1) al menos un compuesto (M) de magnesio elegido entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de este metal, (2) al menos un compuesto (T) de titanio elegido entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de este metal, (3) al menos un compuesto (Z) de zirconio elegido entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de este metal, (4) al menos un halogenuro de aluminio (A), siendo la relación "compuesto organometálico (titanio + zirconio)" expresada en moles/at.g superior a 1, caracterizado por emplear los compuestos (M), (T), (Z) y (A) en cantidades tales que se cumple la relación

25

$$\left(\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \right) \left(\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} \right) > 3$$

donde Mg, Zr, Ti y X representan las cantidades, expresadas en equivalentes-gramo, de magnesio, zirconio, titanio y halógeno empleados.

30

1 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se cumple la relación

5
$$\left(\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \right) \cdot \left(\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} \right) > 3.5$$

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se cumple la relación

10
$$\left(\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \right) \cdot \left(\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} \right) > 4$$

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se cumple la relación

15
$$\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} > 1$$

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se cumple la relación

20
$$\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} > 0.1$$

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se cumplen las relaciones

(a)
$$3.5 < \frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \cdot \frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} < 80$$

25 (b)
$$1.5 < \frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} < 10$$

y (c)
$$0.5 < \frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} < 5.$$

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se cumplen las relaciones

1

$$(a) \quad 4 < \left(\frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} \right) \cdot \left(\frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} \right) < 40$$

5

$$(b) \quad 2 < \frac{\text{X}}{\text{Mg} + \text{Zr} + \text{Ti}} < 8$$

$$(c) \quad 0.5 < \frac{\text{Zr}}{\text{Ti}} < 5$$

10

y

$$(d) \quad 0.5 < \frac{\text{Ti} + \text{Zr}}{\text{Mg}} < 5$$

15

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto (M) está seleccionado entre los compuestos que no contienen más que secuencias de enlaces magnesio-oxígeno-radical orgánico.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el compuesto (M) está seleccionado entre los alcóxidos y los fenóxidos de magnesio.

20

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto (M) está seleccionado entre los cloruros de magnesio.

25

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto (T) está seleccionado entre los compuestos que no contienen más que secuencias de enlaces titanio-oxígeno-radical orgánico.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el compuesto (T) está seleccionado entre los alcóxidos de titanio tetravalente.

30

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto (T) es tetracloruro de ti-

1 tanio.

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto (Z) está seleccionado entre los compuestos que no contienen más que secuencias de
5 enlaces zirconio-oxígeno-radical orgánico.

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque el compuesto (Z) está seleccionado entre los alcóxidos de zirconio tetravalente.

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación
10 1ª, caracterizado porque el compuesto (Z) es tetracloruro de zirconio.

17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el halogenuro de aluminio (A) corresponde a la fórmula general AlR'_nX_{3-n} , en la que R' es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno y n es un número tal que $0 < n < 3$.
15

18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque X es cloro, R' es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y n = 1.
20

19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se cumple la relación

$$0,1 < \frac{Ti + Zr}{Mg} < 10.$$

25

20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto organometálico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica está seleccionado entre los compuestos organoaluminicos.
30

1 21ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque el compuesto organometálico es
empleado en proporción de 0,5 a 2,5 mmoles por dm^3 de medio
de reacción.

5 22ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, aplicado a la polimerización de etileno.

23ª.- Un procedimiento de polimerización de alfa-
-olefinas.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01.03.1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder