

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | NUMERO | 12 | A1 |
| | | 21 | 451609 | | |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | | |

(Case FE. 2173)

PATENTE DE INVENCION

| | | | |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|---------|
| 30 PRIORIDADES | | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO | | | |
| 27385 A/75 | | 18 Septiembre 1975 | Italia |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES PIVISORIA | |
| | B01J | 26 11 1977 | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | | |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPONENTES DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS A POLIMEROS EN FORMA ESFEROIDAL" | | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | | |
| MONTEDISON S.p.A. | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | | |
| MILAN (Italia) | | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | | |
| Giorgio MOSCHINI - Nicolino FISCETTI - Paolo GALMI | | | |
| 73 TITULAR (ES) | | | |
| MONTEDISON S.p.A. | | | |
| 74 REPRESENTANTE | | | |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial | | | |

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas que tienen elevada actividad catalítica y capacidad de proporcionar polímeros en forma de partículas esferoidales que exhiben una excepcional resistencia al resquebrajamiento y a la compactación, a los catalizadores de estos obtenidos y a su empleo en la polimerización de etileno y/o alfa-olefinas.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- En la patente estadounidense Nº 3.594.330 se describen algunos ejemplos de catalizadores soportados del tipo Ziegler-Natta que dan lugar a polímeros que reproducen o "repiten" la forma geométricamente definida de las partículas del catalizador de partida. Sin embargo, los catalizadores de esta patente, a pesar de la repetición y de su elevada resistencia a las vibraciones supersónicas, dan partículas poliméricas quebradizas que se resquebrajan durante la purificación del polímero a partir del residuo catalítico y se compactan cuando se someten a compresión. Estos inconvenientes se han superado, por lo menos en parte, utilizando los catalizadores descritos en la patente italiana nº 969.340 a nombre de la peticionaria. Los catalizadores soportados de elevado rendimiento para la polimerización de olefinas descritos en esta patente se preparan a partir de un vehículo constituido por cloruro de Mg hidrato previamente fundido y atomizado según tecnologías convencionales y hecho reaccionar en caliente con $TiCl_4$. El producto así obtenido constituye el componente que, una vez hecho reaccionar con un compuesto metalorgánico de los metales de 2º o 3º grupo de la Tabla Periódica, proporciona el catalizador de elevado rendimiento útil para

polimerizar olefinas.

- El polímero de la olefina obtenido según esta tecnología exhibe una elevada resistencia al agrietamiento cuando se prepara por medio de procedimientos de polimerización discontinuos, mientras que no exhibe una resistencia igualmente satisfactoria al agrietamiento cuando se obtiene por medio de un procedimiento continuo, en donde el catalizador y el polímero se someten a transferencias en suspensión y a través de aparatos de dosificación y bombas, o cuando el polímero se somete a centrifugación.
- 5.
- 10.

- Ahora se ha descubierto que es posible superar este inconveniente partiendo, en la preparación de catalizadores soportados de elevado rendimiento, de un cloruro de Mg hidrato particular obtenido mediante síntesis directa entre Mg electrolítico y ácido clorhídrico, gaseoso o disuelto en agua, y sucesiva cristalización fraccionada del producto de reacción.
- 15.

- Un método de realización práctica de la preparación del cloruro de Mg hidrato apto para la preparación de catalizadores del presente invento puede ser como sigue. Se hacen reaccionar 700 kg de agua, 1.200 kg de HCl y 150 kg de Mg adicionados gradualmente. Debido a que la reacción es exotérmica la temperatura se eleva a 70-80°C. Se enfría la solución obtenida y se filtra a la temperatura del ambiente, luego se concentra a 60°C bajo vacío (unos 60 mm de Hg) a 38 Baumé. Se enfría la solución concentrada mediante cristalización a 15-18°C y se centrifuga. Se obtienen unos 800 kg de producto de pureza $> 90\%$, que es $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, correspondiente a un rendimiento de alrededor del 50%.
- 20.
- 25.

La sal de hexahidrato de Mg o lo sucesivamente secado a tetrahidrato se atomiza, después de fusión, para obtener partículas esferoidales que tienen dimensiones controladas comprendidas entre 10 y 70 micras, de preferencia entre 20 y 50 micras, siguiendo tecnologías convencionales.

5. A continuación se secan parcialmente estas partículas hasta un contenido residual de agua de cristalización comprendido entre 10 y 45% en peso, de preferencia entre 18 y 25% en peso, utilizando tecnologías convencionales que permiten prevenir el compactamiento de las partículas y la formación de sub-productos de hidrólisis del cloruro de Mg hidrato.

10.

El cloruro de Mg hidrato así obtenido se hace reaccionar con $TiCl_4$ hirviendo durante alrededor de 1 hora. El producto resultante se lava con $TiCl_4$ y a continuación con hidrocarburos hasta la separación del $TiCl_4$ sin reaccionar.

15.

La etapa de deshidratación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 80° y 110° C para pasar del hexahidrato de cloruro de magnesio al tetrahidrato, y respectivamente de 130° a 150° C para pasar del tetrahidrato al cloruro de magnesio con un contenido de agua comprendido entre 10 y 45%, de preferencia entre 18 y 25% en peso.

20.

Las operaciones de secado pueden llevarse a cabo, por ejemplo, utilizando secantes que permitan una separación mecánica del material, para evitar fenómenos de compactación, o secantes de lecho fluido en donde el nitrógeno es el gas fluidificante. No se excluye la utilización de otras técnicas de secado siempre que estas técnicas no modifiquen la pureza del cloruro de magnesio de partida.

25.

Operando bajo las condiciones antes citadas se ob-

tiene un producto cuyo contenido de hidroxocloruro de Mg es generalmente inferior al 1% en peso.

Por consiguiente los catalizadores del presente invento están constituidos por el producto de la reacción

5. entre:
- a) un compuesto metalorgánico de un metal perteneciente al grupo 2º o 3º de la Tabla Periódica, y
 - b) un producto obtenido haciendo reaccionar un compuesto halogenado de Ti con el haluro hidrato de Mg en forma
10. de partículas esferoidales que tienen tamaños de partícula comprendidos entre 10 y 70 micras, conteniendo dicho haluro hidrato del 10 al 45% en peso de agua y obteniéndose mediante deshidratación parcial de un haluro hidrato de Mg preparado mediante síntesis directa
15. entre Mg electrolítico y ácido clorhídrico gaseoso o en solución acuosa y mediante sucesiva cristalización fraccionada del producto de síntesis.

El componente b), que constituye también un objeto de este invento, se encuentra en forma de partículas esferoidales que tienen dimensiones comprendidas entre 10 y 70 micras.

Las características mecánicas y morfológicas de este componente son las siguientes:

- resistencia a las vibraciones supersónicas comprendida
25. entre 50 y 90 watt. h/l.
- área específica comprendida entre 10 y 70 m²/g; y
 - radio medio de poros comprendido entre 30 y 150 Å .

La resistencia a las vibraciones supersónicas se ha medido sometiendo a la acción de vibraciones supersó-

nicas una suspensión de las partículas en heptano anhidro a una concentración de 2 - 3% en peso, contenida en un tubo de ensayo de vidrio sumergido en un baño de agua.

- En calidad de fuentes de vibración supersónica se han utilizado aparatos con una potencia específica comprendida entre 10 y 80 watt/l, a una frecuencia de 22,4 y 45 KH_2 . La potencia específica del aparato se expresa mediante la relación : potencia del transductor frente al volumen del líquido (a través del cual se propaga la energía supersónica) contenido en un depósito metálico al que se aplica el propio transductor. Cada muestra se somete a tratamientos sucesivos de intensidad en aumento (duración y potencia), hasta obtener la disgregación casi completa de las partículas.
5. Después de dicho tratamiento, así como después de la separación de la mayor parte de heptano, se fotografian las muestras con un microscopio óptico. En la preparación de los catalizadores del presente invento la reacción entre compuesto de Ti halogenado y haluro de Mg hidrato puede llevarse a cabo dentro de una amplia gama de temperatura. De preferencia se opera entre 80°C y el punto de ebullición del compuesto líquido de Ti, utilizando un exceso del compuesto líquido. En la práctica se hace reaccionar el haluro de Mg hidrato en suspensión en el compuesto líquido de Ti. El producto sólido de la reacción se separa mediante filtración en caliente a partir del compuesto líquido de Ti en exceso, y luego se lava, siempre en condiciones calientes, con el compuesto líquido fresco y por último con disolventes hidrocarbúricos inertes (hexano, heptano, etc.), hasta la separación
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

completa del compuesto de Ti no fijado sobre el vehículo.

La temperatura de filtración y de lavado con el compuesto de Ti reciente está comprendida, de preferencia, entre 80°C y el punto de ebullición del compuesto líquido de Ti.

5.

Se han descrito ya las condiciones bajo las que se forman las partículas esferoidales y se deshidrata el producto al grado deseado.

En calidad de compuestos metalorgánicos se utilizan, de preferencia, los compuestos metalorgánicos de Al como trialquilos de Al, por ejemplo aluminio trietilo, aluminio triisobutilo, aluminio tri-n-butilo, aluminio trioctilo, etc. y haluros de aluminio alquilo, como monocloruro de dietil aluminio.

10.

La relación atómica Al/Ti en la preparación del catalizador puede variar dentro de una amplia gama. De preferencia esta comprendida entre 50:1 y 200:1.

Cuando se utilizan los catalizadores de este invento en la polimerización de alfa-olefinas, en particular de propileno, es aconsejable tratar el componente b) con compuestos donadores de electrones ya sea antes o después de soportar el compuesto de Ti.

20.

El haluro de Mg hidrato utilizado en el presente invento puede utilizarse en combinación con 20 - 80% en peso de co-vehículos inertes frente al haluro de Mg y elegidos entre los compuestos de los elementos pertenecientes a los grupos I a IV de la Tabla Periódica. Algunos ejemplos de estos compuestos son Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , B_2O_3 .

25.

Los compuestos de Ti halogenados utilizables en

- los catalizadores de conformidad con este invento comprenden, por ejemplo, los haluros, los haloalcoholatos, halo-amidas, halo-titanatos o titanitos de amonio, las sales de Ti de ácidos orgánicos halogenados. Se utilizan, de preferencia, los
5. compuestos líquidos de Ti, como, por ejemplo, $TiCl_4$, $TiCl_2(OC_4H_9)_2$, $TiBr_4$, etc. Los compuestos sólidos, tales como, por ejemplo $TiCl_3$, se utilizan en forma de soluciones en disolventes inertes de sus complejos con compuestos donadores de electrones.
10. La cantidad de compuesto de Ti utilizable expresada como Ti metálico está comprendida, generalmente, entre 0,1 y 20% en peso con respecto al componente catalítico soportado.
15. Las ventajas ofrecidas por los catalizadores del presente invento consisten en permitir la utilización de éstos tanto en procedimientos continuos como, evidentemente, en los discontinuos, permitiendo por tanto 1) eliminar la granulación y estirado utilizados en los procedimientos convencionales para la producción de poliolefinas, cuyas operaciones influyen en gran manera sobre el costo del producto acabado y, por consiguiente, 2) evitar modificaciones incontroladas en la distribución de los pesos moleculares del polímero que surgen en dichas etapas, así como cualquier
20. otra modificación de las características físico-mecánicas y reológicas dependientes de la distribución de dichos pesos moleculares.
- 25.

Según ya se ha indicado anteriormente, los catalizadores del presente invento son aptos para obtener polímeros de forma esférica resistentes al resquebrajamiento y

a la compacidad, a partir de etileno y/o alfa-olefinas, tales como propileno, buteno-1, 4-metil-penteno-1, etc.

5. Los procedimientos para la polimerización de olefinas se llevan a cabo siguiendo métodos convencionales, operando en fase líquida (en presencia o en ausencia de disolventes que no sean los monómeros que han de polimerizarse), o en fase gaseosa.

10. La temperatura de polimerización está comprendida, por lo general, entre 40° y 90° C y la presión puede ser la presión atmosférica o una presión superior.

El peso molecular de los polímeros se regula siguiendo métodos convencionales, por ejemplo utilizando hidrógeno, zinc dietilo, etc.

15. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el presente invento industrial, sin que impliquen limitación alguna del mismo.

EJEMPLO 1.

Preparación del componente (b)

20. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ preparado mediante síntesis directa a partir de magnesio electrolítico y ácido clorhídrico y purificado subsiguientemente mediante cristalización fraccionada, se fundió y pulverizó a través de una tobera de dos flujos a contracorriente con aire caliente en un equipo del tipo "Spray-cooling" fabricado por Niro Atomizer. Se pulverizaron a través de la tobera unos 150 kg/h y se mantuvo
25. la temperatura de entrada/salida a 70-78° C, obteniéndose de este modo un producto consistente en partículas de forma esférica cuyo tamaño medio estuvo comprendido entre 25 y 40 micras.

Se secaron 1.200 g de este producto a 90°C en un secador de lecho fluido en donde el nitrógeno fue el medio secante y la velocidad lineal de este medio en el lecho fue de 0,12 m/seg. Al cabo de 4 horas se obtuvo $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, cuyo contenido de agua de cristalización se controló mediante

5. el método de Karl Fischer y mediante análisis de rayos X. El producto así obtenido se secó ulteriormente en el mismo equipo y con el mismo flujo de nitrógeno durante 6 horas mas a 130°C. El producto así secado exhibió la composición

10. siguiente:

| | | |
|------|---|--------|
| agua | : | 18,25% |
| Mg | : | 20,9 % |
| Cl | : | 61,5 % |

Análisis a los rayos X: $MgCl_2 \cdot 1H_2O + MgCl_2 \cdot 2H_2O$.

15. El equipo utilizado estuvo constituido por un reactor de vidrio pyrex, con una capacidad de unos 3 litros, equipado en el fondo con una placa filtrante de vidrio sinterizado. El calentamiento se obtuvo por medio de una resistencia eléctrica devanada entorno de la sección tubular inferior del reactor. Además el reactor estuvo equipado con

20. refrigerador de reflujo, agitador, termómetro y circuito de pulmonación de nitrógeno anhidro. El vehiculo en polvo se alimentó a través de una tobera por medio de un tubo de ensayo presurizable con nitrógeno. Un matraz de vidrio, conectado con el fondo del reactor, recogió los líquidos de reac-

25. ción y lavado de la filtración, mientras que otro matraz dispuesto lateralmente y conectado con la parte superior del reactor sirvió para calentar y alimentar los líquidos de lavado. La reacción de soporte se llevó a cabo introduciendo

- 50 g de cloruro de Mg hidrato secado a 130°C en 2.000 cc de $TiCl_4$ a 80°C en el reactor y llevando la temperatura a 136,5°C, que es el punto de ebullición del $TiCl_4$. Debido a la reacción entre agua y $TiCl_4$ se produjo una fuerte generación de HCl. La suspensión se mantuvo durante 1 hora al punto de ebullición del $TiCl_4$ bajo intensa agitación. Se filtró en caliente el $TiCl_4$ conteniendo los sub-productos derivados de la reacción entre el agua y el $TiCl_4$. Se llevaron a cabo dos lavados con 1.500 cc de $TiCl_4$ fresco y a continuación otros cinco lavados con 600 cc de heptano desaromatizado y anhidricado para separar el exceso de $TiCl_4$ no ligado al vehículo.
5. ción de HCl. La suspensión se mantuvo durante 1 hora al punto de ebullición del $TiCl_4$ bajo intensa agitación. Se filtró en caliente el $TiCl_4$ conteniendo los sub-productos derivados de la reacción entre el agua y el $TiCl_4$. Se llevaron a cabo dos lavados con 1.500 cc de $TiCl_4$ fresco y a continuación otros cinco lavados con 600 cc de heptano desaromatizado y anhidricado para separar el exceso de $TiCl_4$ no ligado al vehículo.
- 10.

- El análisis químico del componente catalítico soportado (b) secado bajo vacío, dió los resultados siguientes:
15. Ti = 2,3%; Mg = 23,45%; Cl = 72,15%; H_2O = 1,4%
(método de Karl Fischer). La diferencia a 100 se debió a la presencia de heptano retenido por el componente catalítico. El área superficial del componente soportado (b) fue de 25,34 m^2/g , el radio medio de los poros (\bar{r}) fue de 84 Å, y
20. la porosidad total fue de 0,1065 cm^3/g . La energía supersónica específica mínima necesaria para llevar a cabo una rotura total de las partículas, medida con aparatos cuya potencia específica estuvo comprendida entre 10 y 80 watt/litro a una frecuencia de 25,4 KHz , fue de 77 watt.h/litro.

25. Polimerización

Se suspendió el componente (b) en hexano desaromatizado con una concentración de 0,5 g/litro en un recipiente (R) equipado con agitador mecánico, junto con el componente (a) en una cantidad tal que se obtuviera una concentración

- de dicho componente (a) de 3 g/litro. Por medio de un dispositivo dosificador particular se alimentó esta suspensión al reactor de polimerización (P) cuyo volumen útil fue de 2.000 litros, junto con hexano conteniendo el componente (a)
5. en cantidad tal que, adicionado a la cantidad ya presente en la suspensión catalítica procedente del recipiente (R), alcanzará 2 g/litro. Al reactor de polimerización (P), mantenido a una temperatura de 80°C, se alimentó cada hora una mezcla con la composición siguiente: 100 litros de hexano,
10. 2 g/l de componente (a), 37 g/l de componente (b) y 36 kg/h de etileno. La temperatura de reacción fue de 80°C. El tiempo medio de residencia en el reactor fue de unas 9 horas. El peso molecular se ajustó con hidrógeno para obtener un polímero con un índice de fusión E, determinado a 190°C
15. sobre 2.160 kg según ASTM D 1238, comprendido entre 4 y 6 gramos/10 minutos. El rendimiento de polímero fue de 460.000 gramos/g de titanio. El polímero, después de centrifugación, se secó del disolvente siguiendo tecnologías convencionales y fue directamente alimentable a las máquinas de elaboración
20. sin granulación previa. En efecto, el polímero resultó exento de partículas con diámetros inferiores a 150 micras y el diámetro medio resultó de alrededor de 750 micras.
25. 20 g del polímero obtenido, junto con 2 bolas de porcelana con un diámetro de 25 mm, se introdujeron en un cilindro metálico (diámetro interno = 38 mm, longitud = 160 mm), equipado con tapón metálico, fijado horizontalmente sobre un carro con un desplazamiento de 50 mm y sometido a 250 oscilaciones/minuto durante 20 minutos. Luego se comparó el tamaño de partícula del polímero sometido a la

- prueba de resistencia al resquebrajamiento (sobre tamices de serie ASTM N^os. 4, 7, 10, 18, 35 y 70) con el del polímero tal cual. De esta comparación resulta que no se aprecia sensible variación en la distribución granulométrica del polímero tratado y del no tratado. Para evaluar la resistencia al impacto se prepararon con el polímero obtenido según este ejemplo 4 pastillas de unos 10 gramos preparadas por compresión a 394 kg/cm^2 en una matriz cilíndrica (diámetro = 18 mm). Estas pastillas, sometidas durante 6 minutos al mismo tratamiento utilizado para determinar la resistencia al resquebrajamiento, se disgregaron casi por completo, proporcionando partículas de polímero deformadas que, no obstante, exhibieron casi las mismas dimensiones que las partículas originales.

15. EJEMPLO 2.

Siguiendo las modalidades del ejemplo 1 se obtuvo el componente (b) y resultó tener la misma composición.

- En una autoclave de 1 litro y medio de acero inoxidable, equipada con agitador, sistema calefactor de circuito de aceite y sistema de refrigeración por circuito de agua se introdujeron 800 cc de heptano conteniendo 1,6 g de aluminio triisobutilo. Se elevó la temperatura hasta aproximadamente 75°C , después de lo cual se introdujo, en atmósfera de nitrógeno, el componente catalítico (b) dispersado en 20 cc de heptano. La cantidad introducida fue de 0,021 g correspondiente a $0,483 \times 10^{-3}$ g de Ti. A continuación se introdujeron $7,5 \text{ kg/cm}^2$ de hidrógeno y 6 kg/cm^2 de etileno, mientras se elevaba la temperatura a 80°C . La presión se mantuvo constante mediante la alimentación continua de etileno. La

polimerización se llevó a cabo durante 4 horas y, después de degaseado y enfriamiento, se descargaron 220 gramos de polietileno. El rendimiento fue de 467.000 g/g de Ti.

EJEMPLO 3.

5. Preparación del componente (b)

Se preparó cloruro de magnesio hidrato en forma esférica en una autoclave de 16 litros vitrificada, provista con salida en el fondo y válvula correspondiente; dotada de camisa y calentada por medio de circuito de aceite, equipada con agitador, termocupla para medir la temperatura y manómetros de presión. Bajo la válvula de descarga se dispuso una tobera de pulverización (diámetro = 0,34 mm) calentada por el circuito de aceite de la autoclave. En la autoclave se introdujeron 10 kg de cloruro de magnesio tetrahidrato, obtenido secando en una estufa $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ preparado según las modalidades del ejemplo 1. Se fundió y se llevó a una temperatura de $200^\circ C$. Con la introducción de nitrógeno en la autoclave se llevó la presión a 25 atm., y el $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ fundido se pulverizó a través de la tobera. El producto así atomizado se recogió en un recipiente conteniendo heptano anhidro desaromatizado, cerrado en atmósfera de nitrógeno.

Sucesivamente se separó el producto sólido del disolvente, se secó en una estufa en flujo de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 70 y $80^\circ C$ y luego se tamizó para recoger la fracción con tamaño de partícula inferior a 50 micras. Se secaron 1.000 g de este producto en un lecho fluido a $130^\circ C$ según las modalidades descritas en el ejemplo 1. El producto seco presentó un contenido residual de agua del 18,5 % en peso.

Se hicieron reaccionar 50 g del producto seco con 2.000 cc de $TiCl_4$, inicialmente a $80^\circ C$. Luego se llevó la suspensión hasta el punto de ebullición del $TiCl_4$ y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, y la operación de filtrado y lavado se completó siguiendo las modalidades del ejemplo 1.

El componente (b) descargado exhibió la composición siguiente:
Ti = 1,85%; Mg = 23,25%; Cl = 72,65%; H_2O = 1,8% (método de Karl Fischer).

La diferencia hasta 100 se debió a la presencia de heptano retenido por el componente catalítico.

El área superficial fue de $20,7 m^2/g$ el radio medio de los poros fue de 109 \AA y la porosidad total fue de $0,1095 cm^3/g$. La energía supersónica específica mínima necesaria para producir una rotura completa de las partículas fue superior a 77 watt.h/litro.

Polimerización

La polimerización de etileno se llevó a cabo según las modalidades del ejemplo 1 y utilizando los aparatos descritos en este ejemplo. La composición de la mezcla alimentada por hora al reactor de polimerización (P) fue como sigue: 100 litros de hexano, 2 g/l de componente (a), 46 g/l de componente (b) y 36 kg/h de etileno. Las otras condiciones operativas fueron como las ilustradas en el ejemplo 1.

El rendimiento de polímero fue de 520.000 g/g de Ti. El polímero obtenido se sometió a pruebas de resistencia al impacto y al agrietamiento y exhibió un comportamiento igual al del polímero del ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

Preparación del componente (b)

5. Partiendo de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ descrito en el ejemplo 1, utilizando el aparato descrito en el ejemplo 3 y operando a una temperatura de $140^\circ C$, se llevó a cabo la atomización bajo presión de nitrógeno de 25 atmósferas.

10. El producto atomizado se recogió en un tanque conteniendo heptano anhidro desaromatizado, cerrado en atmósfera de nitrógeno. Luego se separó el producto sólido del disolvente, se secó en una estufa y se tamizó para recoger la fracción con tamaño de partícula inferior a 50 micras. Se secaron 1.200 g de este producto a $90^\circ C$ durante 4 horas en un secador de lecho fluido según las modalidades del ejemplo 1. El producto así obtenido se secó adicionalmente en el mismo aparato y con el mismo flujo de nitrógeno durante 2 horas a $130^\circ C$. El producto resultante mostró un contenido residual de agua igual al 33,9% en peso.

20. La reacción de soporte del $TiCl_4$ se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, obteniéndose así un componente (b) con la composición siguiente:
 $Ti = 3,05\%$; $Mg = 20,15\%$; $Cl = 72,15\%$; $H_2O = 1,85\%$ (método de Karl Fisher).

La diferencia hasta 100 se debió a la presencia de heptano retenido por el componente catalítico.

25. El área superficial fue de $78,6 \text{ m}^2/\text{g}$, el radio medio de los poros (\bar{r}) fue de $29,2 \text{ \AA}$ y la porosidad total fue de $0,1147 \text{ cm}^3/\text{g}$. La energía supersónica específica mínima requerida para producir una rotura completa de las partículas fue de $38,5 \text{ watt.h/l}$.

Polimerización

La polimerización de etileno se llevó a cabo según las modalidades expuestas en el ejemplo 2. Se obtuvieron 220 g de polietileno, correspondiente a un rendimiento de

5. 345.000 g/g de Ti.

El polímero sometido a las pruebas de agrietamiento y de impacto se comportó sustancialmente como el polímero del ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

10. El componente (b) utilizado en este ejemplo fue el mismo que el de la prueba del ejemplo 1.

Con este componente, acompañado con el donador de electrones según cuando se expone mas adelante, se llevaron a cabo las pruebas de polimerización de propileno en propileno líquido, con o sin hidrógeno como regulador del peso molecular.

Polimerización con hidrógeno:

20. En una autoclave de 40 litros de acero inoxidable, equipada con agitador de paletas y contrapaletas y con un manguito calefactor de vapor de agua, se introdujo, a la temperatura del ambiente en corriente de propileno, 12,5 g de trietil-aluminio disuelto en 200 cc de heptano combinado previamente con 72 gramos de para-etil-anisato (PEA), de modo que la relación molar trietil-aluminio/PEA = 2,74.

25. A continuación se introdujeron 8 kg de propileno líquido y luego, bajo agitación, por medio de una botella, 0,968 g de componente (b) preparado según el ejemplo 1, suspendido en 150 cc de heptano y utilizando para la introducción 2 kg de propileno líquido.

- Luego se introdujeron en la autoclave 3 Nlt de hidrógeno, llevándose a continuación rápidamente la temperatura en la autoclave hasta 65°C. La reacción de polimerización se llevó a cabo durante 5 horas y por último se evaporó el propileno sin reaccionar. De este modo se obtuvieron 3,6 kg de polipropileno correspondiente a 160.000 g/g de Ti.
- 5.

El residuo a la extracción heptánica resultó ser del 71%. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ ascendió a 1,3 micras que la rigidez flexional ascendió a 10,500 kg/cm².

10. El polímero, en forma de partículas esferoidales, con un diámetro medio de alrededor de 700 micras, sometido a resistencia al agrietamiento y compacidad se comportó como el polímero del ejemplo 1.

Polimerización sin hidrógeno:

15. Se repitió la prueba anteriormente descrita a excepción de que no se utilizó hidrógeno en calidad de regulador del peso molecular.

- De este modo se obtuvieron 3,2 kg de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de alrededor de 140.000 g/g de Ti, mostrando dicho polipropileno un índice de isotacticidad de 81 y un $[\eta] = 2,4$ dl/g.
- 20.

El producto sometido a pruebas de resistencia a la compacidad y agrietamiento se comportó de igual modo que los productos obtenidos en los ejemplos precedentes.

25. En los ejemplos 1, 3 y 4 el componente (a) es aluminio-triisobutilo.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud italiana nº

27385 A/75 de fecha 18 de Septiembre de 1975.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas a polímeros en forma esferoidal, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto halogenado de Ti, elegido de preferencia de los compuestos halogenados líquidos, con un haluro de Mg hidrato en forma de partículas esferoidales con tamaños de partícula comprendidos entre 10 y 70 micras, conteniendo dicho haluro hidrato del 10 al 45% en peso de agua, y procedente de la deshidratación parcial de una solución de hidrato de Mg formado por síntesis directa entre Mg electrolítico y ácido clorhídrico gaseoso o en solución acuosa y mediante cristalización fraccionada sucesiva del producto de síntesis.
10. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización el haluro de Mg hidrato se hace reaccionar en suspensión en el compuesto halogenado de Ti, de preferencia tetracloruro de Ti, a temperaturas comprendidas entre 80°C y el punto de ebullición del compuesto líquido de Ti, se separa el producto reaccional sólido mediante filtración en caliente y se lava subsiguientemente, siempre en caliente, con el compuesto de Ti líquido y fresco y luego con un disolvente hidrocarbúrico inerte.
15. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el filtrado y lavado con el compuesto de Ti líquido y fresco se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 80°C y el punto de ebullición del compuesto líquido.
- 20.
- 25.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de vehículo de los compuestos de catalizador comprende, además de haluro de Mg hidrato, un co-vehículo inerte frente al haluro de Mg hidrato y elegido entre los compuestos de los elementos del grupo 1^a a 4^a de la Tabla Periódica.

5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque el haluro de Mg hidrato, después de la reacción con el compuesto de titanio halogenado, se modifica mediante reacción con un compuesto donador de electrones.

6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto halogenado de titanio es un haluro de Ti, seleccionado, en particular $TiCl_4$.

7.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de Ti participante en el soporte catalítico se combinan en una cantidad tal que, expresada como Ti metálico, está comprendida entre 0,1 y 20% en peso.

8.- Procedimiento para la preparación de componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas a polímeros en forma esferoidal.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Septiembre de 1976

p. a.

p. p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO