



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	153524		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			20 Noviembre 1976		

PATENTE DE INVENCION

A1 453.524 780301 CORF 4/64

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 53 179.7		27 Noviembre 1975		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E-08-F B01J		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR"

71	SOLICITANTE (S)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	1) Dr. Wolfgang Strobel 2) Dr. Rainer Franke
	Han cedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-1957)

73	TITULAR (ES)
	La misma solicitante

74	REPRESENTANTE
	D. PABLO AGUDO OBREGON

MOD. 3185
CONCEDIDA

2

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR".

Memoria descriptiva

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de un catalizador destinado a la polimerización de etileno y 1-olefinas superiores.

5 Ha sido descrito un procedimiento para la obtención de un catalizador destinado a la polimerización de olefinas, en el que sobre los grupos hidróxilos de óxido metálicos finamente distribuidos, tal como dióxido de silicio, se hacen actuar compuestos alcalinos orgánicos, a continuación de lo cual se hace reaccionar el producto de la reacción con un halogenuro
10 metálico del grupo VII a del Sistema Periódico, en especial hexacloruro de manganeso (compárese la patente estadounidense nº 3.205.177). En combinación con un compuesto organometálico de los grupos I al III del Sistema Periódico, el sólido obtenido proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas.
15. Ahora bien, la actividad de los catalizadores es escasa, y a una temperatura de polimerización de 95º C y una presión del etileno de 98 atm, proporcionan en el transcurso de 3 horas tan solo 1,4kg de polietileno por gramo de manganeso.

20 En otro procedimiento, un sustrato sólido, por ejemplo, carbonato cálcico, se impregna con un compuesto orgánico de aluminio, y a continuación se trata con un exceso de tetra

cloruro de titanio, con lo que se deposita tricloruro de tita
nio reducido sobre el sustrato (compárese patente de la Gran
Bretaña nº 927.969). Seguidamente es necesario eliminar el ex
25 caso de tetracloruro de titanio. La actividad de polimerización
de los catalizadores así obtenidos es no obstante asimismo tan
escasa, que resulta preciso eliminar los restos de catalizador
contenidos en la poliolefina producida.

Son conocidos a su vez catalizadores para la polime
30 rización de olefinas, que se obtienen mediante tratamiento de
un óxido, hidróxido, carbonato o sulfato de magnesio o de cal
cio, con un compuesto orgánico de aluminio, a continuación de
lo cual se hace reaccionar con una mezcla de halogenuros del
titanio y del vanadio (compárese la solicitud de patente alema
35 na publicada y examinada nº 2.140.326). En la obtención de es
tos catalizadores, el compuesto orgánico de aluminio y el com
puesto metálico de transición del titanio y del vanadio se em
plean desde luego en tales cantidades, que no hace falta sepa
rar partes excedentes de dichos compuestos, si bien por otra
40 parte no se puede con los catalizadores así preparados obtener
catalizadores poliolefinicos activos al emplearse exclusivamente
compuestos de titanio en calidad de compuesto metálico de transi
ción. Así, por ejemplo, un catalizador que había sido obtenido me
diante la reacción entre óxido de magnesio y trietile de alumi
45 nio y tratamiento siguiente con tetracloruro de titanio, propor
cionó en una hora, a una presión del etileno de 39 atm, unica

mente 19,5 kg de polietileno por gramo de titanio; debido a la decoloración del polietileno, resultó necesario un tratamiento ulterior a efectos de separar los restos del catalizador.

50 Finalmente ha sido dado a conocer un procedimiento para la obtención de catalizadores de soporte, en el que sobre dióxido de silicio, óxido de aluminio y una mezcla de dióxido de silicio y dióxido de aluminio, con grupos hidroxilos en la superficie, se hace actuar un compuesto metalorgánico de mag
55 nesio o aluminio en exceso, a continuación de lo cual, y una vez eliminado el exceso de dicho compuesto por lavado, se hace reaccionar el producto de la reacción con un exceso de un compuesto halogenado de un metal de transición de los grupos IVA, Va ó VIa del Sistema Periódico, eliminándose el exceso del com
60 puesto metálico de transición mediante lavado con un disolvente. Debido a la extracción mediante lavado de los compuestos metalor
gánicos del magnesio o aluminio y de los metales de transición, se producen soluciones fuertemente diluidas, que a continuación tienen que ser descompuestas, originando indeseables productos
65 residuales, que representan una carga de las aguas residuales (compárese la solicitud de patente alemana publicada Nº 2.109.273)

Frente a esto se ha descubierto que, partiendo del producto de la reacción entre un óxido de metal y un compuesto Grignard, en calidad de substrato, y de un compuesto soluble
70 de titanio, se obtienen catalizadores para la polimerización de 1-olefinas, que porporcionan rendimientos muy altos de

75 catalizadores, y permiten regular bien el peso molecular con ayuda de hidrógeno, sin que resulte necesario separar del substrato del catalizador el exceso de compuestos metalorgánicos y/o el exceso de compuestos de titanio.

80 El objeto del presente invento es por lo tanto un procedimiento para la obtención de un catalizador mediante la reacción del producto de la reacción entre dióxido de silicio y/u óxido de aluminio y 1a, un compuesto halogenado orgánico de magnesio y 2a, un compuesto halogenado de un metal de transición (componente A), con un compuesto metalorgánico (componente B), procedimiento que está caracterizado por el hecho de que, a efectos de la obtención del componente A, se hace reaccionar un dióxido de silicio y/u óxido de aluminio con un contenido de grupos hidroxilos de 0,5 a 50 milimoles /g, en presencia de un diluyente, por lo pronto con un compuesto de magnesio de la fórmula $RMgX$, en la que R significa un radical hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, y X cloro, bromo o yodo, en una cantidad de 0,05 a 1 moles de compuesto de magnesio por cada mol de grupos hidroxilos del sustrato, después de lo cual el producto sólido de la reacción es hecho reaccionar en suspensión con un compuesto de titanio-(IV) halogenado de la fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, en la que n es igual a 1 hasta 4, y X es cloro o bromo, mientras que R^1 significa un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, en una cantidad de 0,01 a 1 moles de compuesto de titanio por cada mol de grupos hidroxilos del sustrato.

Substratos apropiados son óxidos porosos u óxidos

100 mixtos del silicio y/o del aluminio, dotados de una superficie específica de 50 a 1000 m²/g, con preferencia de 100 a 800 y en especial de 150 a 650, y cuyo volumen de poros está comprendido en la gama de 0,2 a 2 ml/g, con preferencia de 0,4 a 2 y en especial de 0,6 a 1,7. El tamaño de partícula asciende a 1 a 500 μ m, con preferencia a 10 a 200 μ m y en especial a 20 a 100 μ m. El número de grupos hidroxilos es, según la superficie específica y el tratamiento térmico previo, de entre 0,5 a 50 milimoles, con preferencia de 1 a 20, y en especial de 1,5 a 10 grupos hidroxilos por cada gramo de sustrato. Estos óxidos se producen en parte especialmente con destino a su empleo en calidad de sustratos para catalizadores de soporte, y pueden ser obtenidos en el comercio.

105 ' Antes de la reacción entre los grupos hidroxilos del sustrato y el compuesto halogenado orgánico de magnesio, hay que eliminar el agua fijada por absorción, secando para ello a una temperatura de 120 a 800°C, con preferencia de 200 a 500°C. Mediante el tratamiento térmico se puede variar también el número de grupos hidroxilos (milimoles de grupos hidroxilos por cada gramo de sustrato), produciéndose a este particular una disminución del número de grupos hidroxilos al subir la temperatura.

120 Después de seco, el sustrato se almacena bajo un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón, bajo exclusión de aire y de agua.

Como compuesto halogenado orgánico de magnesio se em

125 plea un compuesto de la fórmula RMgX, en la que R significa un radical hidrocarburo con 1 a 20, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, y X representa cloro, bromo o yodo. Estos compuestos son conocidos como compuestos Grignard, y se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción entre magnesio metálico y un hidrocarburo halogenado con 1 a 20, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, un halogenuro alcohílico, cicloalcohílico o arílico, en presencia de un disolvente nucleófilo, tal como, por ejemplo, un éter (compárese "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1964, pág. 466). Es posible también preparar estos compuestos en un hidrocarburo, en ausencia de un éter. Compuestos de magnesio preferidos son el cloruro etilmagnésico, el cloruro n-propilmagnésico, el yoduro i-propilmagnésico, el cloruro n-butilmagnésico, el cloruro t-butilmagnésico, y el bromuro fenilmagnésico. Son preferibles en especial el cloruro n-propilmagnésico y el cloruro n-butilmagnésico.

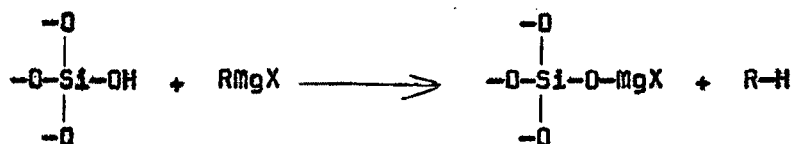
130

135

140

A una temperatura inferior a 100°C, el compuesto Grignard reacciona de la manera conocida con los grupos hidroxilos en la superficie del sustrato, desdoblando hidrocarburo y adicionando -MgX al oxígeno del grupo hidroxilo.

145



150 Por cada mol de grupos hidróxilos del sustrato se fija por consiguiente un mol de halogenuro de alcoholato de magnesio. Mediante análisis volumétrico o cromatográfico del hidrocarburo formado, o bien por medio de retitulación del compuesto Grignard excedente, se puede determinar con ello el número de grupos hidroxilos del sustrato.

155 La reacción entre el sustrato sólido y el compuesto Grignard se efectúa de modo que el sustrato sólido se suspende en un diluyente inerte, se agrega el compuesto Grignard disuelto a una temperatura de -20 a 100°C , con preferencia de 0 a 120°C y en especial de 20 a 150°C , dejándolo actuar todavía durante $0,5$ a 20 , con preferencia $0,5$ a 10 y en especial $0,5$ a 2 horas. La relación entre compuesto Grignard y sustrato sólido se elige de modo que se empleen $0,05$ a 1 , con preferencia $0,1$ a $0,95$ moles de halogenuro de alcoholmagnesio por cada mol de grupos hidroxilos del sustrato. Con ello queda el compuesto de magnesio aplicado cuantitativamente sobre el sustrato. La
160 reacción ha finalizado cuando después de asentado el sustrato no se identifica ya magnesio en la solución sobrenadante.
165

170 Como diluyentes son apropiados todos los disolventes inertes frente a compuestos Grignard, tales como hidrocarburos saturados e éteres, tales como, por ejemplo, pentano, hexano, heptano, dietiléter, tetrahidrofurano, o bien mezclas de ambos.

Caso de contener un éter, el diluyente se separa a continuación mediante filtración y secado, o directamente por

175

destilación a una temperatura de 50 a 200° C. La separación del diluyente es necesaria para la eliminación del éter empleado en la obtención del compuesto Grignard y que formó un complejo con él, ya que el éter reacciona con el compuesto de titanio formando también un complejo, y desactiva al catalizador. El diluyente separado puede ser empleado de nuevo, una vez recuperado.

180

El substrato sólido, impregnado con el compuesto Grignard, se vuelve a suspender entonces en un agente dispersante inerte, con preferencia en un hidrocarburo inerte. Convenientemente se elige un agente dispersante, que sea usual para la polimerización a baja presión según Ziegler.

185

En el caso de que no se hubiera empleado éter para la obtención del compuesto Grignard, sino un hidrocarburo saturado, no es necesario separar el diluyente, y el compuesto de titanio-(IV) puede ser agregado directamente a la mezcla de la reacción.

190

Como agente dispersante inerte es apropiado, por lo tanto, un hidrocarburo alifático o cicloalifático, tal como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, así como un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xilol; también fracciones de bencina o de aceite Diesel, liberadas cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad, son aprovechables.

195

A esta suspensión se le agrega a continuación un compuesto de titanio-(IV) halogenado, a una temperatura de 20 a

1400 C, con preferencia de 30 a 1300 C, y en especial de 40 a 1200 C, y la mezcla se agita a esta temperatura hasta que en la solución sobrenadante no se identifica ya ningún compuesto de titanio. Tal es el caso por lo general al cabo de 2 a 20 horas.

El compuesto de titanio-(IV) halogenado es un compuesto de la fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, en la que n es igual a 1 hasta 4, y X representa cloruro o bromo, siendo R^1 un radical hidrocarburo, con preferencia un radical alcoholo, arilo o aralcoholo con 1 a 12, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, y en especial un radical alcoholo de cadena recta o ramificado, con 1 a 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, $TiCl_4$, $TiCl_3(O-n-C_3H_7)$, $TiCl_2(O-n-C_3H_7)_2$, $TiCl(O-n-C_3H_7)_3$, $TiCl_2(O-i-C_3H_7)_2$, $TiCl_3(O-i-C_3H_7)$, $TiCl_3(O-CH_2C_6H_5)$, $TiCl_2(O-CH_2C_6H_5)_2$, $TiCl_3(O-i-C_4H_9)$ y $TiCl_2(O-i-C_4H_9)_2$. Son preferidos en especial el tetracloruro de titanio, $TiCl_2(O-i-C_3H_7)_2$ y $TiCl_3(O-i-C_3H_7)$.

La relación entre compuesto de titanio y sustrato sólido se elige de modo que se empleen 0,01 a 1, con preferencia 0,05 a 1, y en especial 0,1 a 1 mol de compuesto de titanio por cada mol de grupos hidroxilos del sustrato sólido.

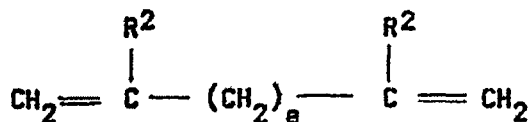
La relación entre compuesto Grignard y compuesto de titanio se elige de modo que en el componente A del catalizador ascienda la relación de átomos entre el magnesio y el titanio a 0,01 hasta 10, con preferencia a 0,05 hasta 5, y en especial a 0,1 hasta 2.

El componente A del catalizador así obtenido se emplea,

o bien directamente en forma de suspensión, o bien después de eliminado el diluyente y secado.

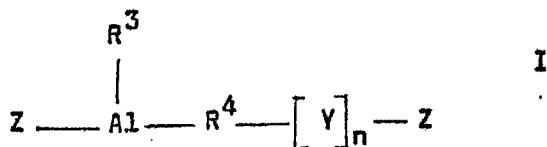
225 Como componente B se emplean compuestos orgánicos de los metales de los grupos principales I, II y III del Sistema Periódico. Ahora bien, con preferencia se emplean como componente B compuestos orgánicos del aluminio.

230 Compuestos orgánicos del aluminio apropiados son los productos de la reacción entre trialcoholos de aluminio o dialcoholhidruros de aluminio, que contengan radicales alcoholos con 1 a 16 átomos de carbono, y dienos que contengan 4 a 20 átomos de carbono. Son preferidos los productos de la reacción entre trialcoholos de aluminio o dialcoholhidruros de aluminio, que contengan radicales alcoholos con 4 a 8 átomos de carbono, y felandreno o un dieno de la fórmula



240 en la que R^2 significa hidrógeno, un radical alcoholo, un radical alquilo con un doble enlace interno, o un radical arilo de un solo núcleo, y n es igual a 0 ó 1. Ejemplos de tales dienos son 1,4-butadieno, isopreno, 2-fenilbutadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-pentadieno, mirceno. Son preferidos en especial los productos de la reacción entre $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ó $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, con isopreno. Entre estos productos de reacción figuran, por ejemplo, compuestos de la fórmula,

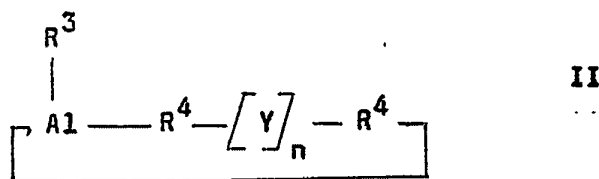
245



250

en la que Y significa los grupos $\overset{\text{R}^3}{\underset{|}{\text{Al}}}$, $\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{Al}}}$ ó $\text{Al} \begin{matrix} \text{R}^4 \\ \diagup \\ \text{R}^4 \\ \diagdown \end{matrix} \text{Al}$, siendo Z hidrógeno, el grupo isobutilo, el grupo dihidroisoprenilo o un oligómero de dichos grupos, R^3 el radical isobutilo, R^4 el radical tetrahidroisoprenilo, y n un número de 1 a 20, y compuestos de la fórmula

255



260

en la que Y, R^3 , R^4 y n tiene el significado citado más arriba. La relación entre radicales C_5 y radicales C_4 en los productos de la reacción del $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ó del $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ con isopreno, puede ascender por lo general a 0,25 hasta 10, con preferencia a 1 hasta 4. Muy en especial se prefiere un compuesto de esta clase, que puede obtenerse en el comercio bajo el nombre de "Aluminiumisoprenyl".

265

Como componente B son apropiados asimismo compuestos orgánicos de aluminio que contienen cloro, tales como monocloruros dialcohólicos de aluminio de la fórmula R^5_2AlCl , o sesquicloruros alcohólicos de aluminio de la fórmula $\text{R}^5_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$,

270 en las que R^5 significa un radical hidrocarburo con 1 a 15 átomos de carbono, con preferencia un radical alcoholo con 1 a 16, en especial con 2 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos pueden citarse: $(C_2H_5)_2AlCl$, $(i-C_4H_9)_2AlCl$ y $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$.

275 De manera especialmente ventajosa se emplean como componente B trialcoholos de aluminio de la fórmula AlR^5_3 , ó dialcoholhidruros de aluminio de la fórmula AlR^5_2H , en las que R^5 significa un radical hidrocarburo con 1 a 16 átomos de carbono, con preferencia un radical alcoholo con 1 a 16, en especial con 2 a 4 átomos de carbono, tales como $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(i-C_4H_9)_3$ ó $Al(i-C_4H_9)_2H$.

280 La transformación del compuesto de titanio-(IV) del componente A en la valencia inferior, activa en la polimerización, tiene lugar convenientemente durante la polimerización, por medio del compuesto metalorgánico (componente B), a una temperatura de 20 a 150°C, con preferencia de 60 a 140°C.

285 Ahora bien, el componente A puede ser tratado también, antes de la polimerización, con un compuesto metalorgánico, empleándose seguidamente en la polimerización. Tiene esto lugar a una temperatura de -30 a 150°C, con preferencia de 0 a 100°C, en una relación molar entre compuesto organometálico y compuesto de titanio, expresada como metal : titanio, 290 de 0,2 : 1 hasta 3 : 1, con preferencia de 0,5 : 1 hasta 2 : 1. Si se emplea un compuesto metalorgánico que contenga cloro, es recomendable no obstante lavar el producto de la reacción obte

295 nido con agente dispersante nuevo. A continuación tiene lugar la activación con más compuesto metalorgánico, a una temperatura de 20 a 150 °C.

300 Con el catalizador conforme al invento se polimeriza al menos una 1-olefina de la fórmula $R^6-CH=CH_2$, en la que R^6 significa hidrógeno o un radical alcohol de cadena recta o ramificado con 1 a 10, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos se pueden citar etileno, propileno, butano-(1), hexeno-(1), 4-metilpenteno-(1), octeno-(1). Preferentemente se polimeriza etileno solo, o bien como mezcla de al menos 70% en peso de etileno y a lo máximo 30 % en peso de otra 1-olefina de la fórmula de más arriba. En especial se polimeriza etileno solo o una mezcla de al menos 92 % en peso de etileno y a lo sumo 8 % en peso de otra 1-olefina de la fórmula de más arriba.

310 El peso molecular del polímero se regula de la manera conocida; preferiblemente se utiliza para ello hidrógeno.

La polimerización se lleva a cabo en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, de manera continua, o discontinua, y una temperatura de 20 a 150 °C preferentemente de 60 a 140°C. La presión asciende a 0,5 hasta 50 atmósferas manométricas. Es preferible la polimerización en el intervalo de presión de 1 a 40 atmósferas manométricas, especialmente interesante desde el punto de vista técnico.

315 Se emplea a este particular el compuesto de titanio

320 en una concentración de 0,005 a 1,5, con preferencia de 0,05 a 1 milimoles por cada litro de agente dispersante o volumen de reactor. El compuesto metalorgánico se emplea en una concentración de 0,5 a 10 milimoles, con preferencia de 2 a 6 milimoles por cada litro de agente dispersante o volumen del reactor. Ahora bien, en principio son posibles también concentraciones más altas.

325 La polimerización en suspensión o en solución se lleva a cabo en un disolvente inerte de los usuales en el procedimiento de baja presión según Ziegler, tal como han sido descritos ya más arriba.

330 El procedimiento conforme al invento para la obtención de un catalizador, posee la ventaja especial de que no hay que eliminar mediante lavado compuestos metálicos excedentes del componente A, de catalizador, ya que tanto el compuesto halogenado orgánico de magnesio empleado, como también el compuesto halogenado de titanio-(IV), reaccionan totalmente con el material del sustrato. Por consiguiente no se producen
335 tampoco líquidos de lavado de los que se tenga que separar por lo pronto los compuestos metálicos antes de su tratamiento. Por lo tanto no se producen tampoco aguas residuales o lodos que contengan metales.

340 En la polimerización de etileno y 1-olefinas superiores, el catalizador de acuerdo con el invento proporciona ya a baja presión, por ejemplo, de 1 a 7 atmósferas manométricas, rendimientos tan altos del catalizador, que los com-

345 puestos de magnesio, titanio y aluminio pueden quedar totalmen
te en el polímero; no se produce una decoloración de la polig
lefina, ni tampoco daños por corrosión en las máquinas elabo
radoras. Por consiguiente se suprimen operaciones costosas, ta
les como la descomposición del catalizador y la eliminación del
catalizador. A una presión más alta de polimerización, puede
350 realizarse la polimerización con una cantidad de catalizador
todavía menor, puesto que el rendimiento del catalizador aumen
ta muy fuertemente al subir la presión de polimerización.

 El catalizador conforme al invento es apropiado en
especial para la polimerización en fase gaseosa de etileno en
355 lecho fluidizado, ya que debido al empleo de substratos de óxi
do con tamaños de partícula de más de 30 μ m, que pueden ser
obtenidos, por ejemplo, eliminando las partes finas mediante
tamizado, se evita que partículas finas del catalizador y del
polímero sean arrastradas hacia fuera del lecho fluidizado,
360 originando averías por deposición fuera del reactor.

 Con la ayuda del catalizador del presente invento
resulta un polímero que en el apilado de polvo presenta una
alta permeabilidad al aire y por lo tanto se posibilita el empleo
directo del polvo en la elaboración por moldes por inyección
365 o por extrusión sin granulación previa. La buena permeabilidad
al aire del polvo apilado impide la penetración del aire en
masa fundida del polímero en la zona de alimentación de la
extruidora que conduce a la perturbadora formación de burbujas

en la pieza terminada.

370 El poroso dióxido de silicio, con grupos OH en la superficie, se designa en los ejemplos abreviadamente como "ácido silícico".

375 Para determinar el número de grupos hidroxilos del substrato se hacen reaccionar bajo atmósfera de argón, bajo reflujo y agitando durante 4 horas, 10,0 g del ácido silícico seco, con una solución de 500 milimoles de cloruro de n-propil magnesio en 500 ml de dietiléter. Después de depositado el ácido silícico, se reticula por vía complejométrica el mangesio existente en la solución sobrenadante.

380 El contenido de titanio del componente A se determina por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (bibliografía: E.O. Müller, "Praktikum der quantitativen chemischen Analyse", 4ª edición (1957), página 243).

385 Para la polimerización en suspensión se emplea una fracción de gasoil con un intervalo de ebullición de 140 a 200°C.

El índice de fusión del polímero se mide según la norma DIN 53.735 a 190°C y pesos de 5 kp para el i_5 , y de 15 kp para el i_{15} .

390 La viscosidad específica reducida (VER) se determina en una solución de decahidronaftalina a 135°C y en una concentración de 1 g/l.

El peso aparente se averigua pesando 100 c.c. de polvo de polietileno apilado.

La permeabilidad al aire se determina de la manera
siguiente: En un cilindro graduado con un diámetro interior de
395 3 cm y fondo de vidrio sinterizado, se cargan 100 c.c. de pol-
vo de polietileno, aspirándose a su través aire con una veloci-
dad de flujo de 4 l/hora; la caída de presión que con ello se
produce en la carga de polvo, se mide. La permeabilidad al aire
400 se calcula entonces de la manera siguiente:

$$\text{Permeabilidad al aire (L)} = \frac{\text{altura del apilado} \times \text{velocidad del flujo}}{\text{sección transversal del cilindro} \times \text{pérdida de presión}}$$

405 En el caso presente es $L = 0,023/\Delta p - 1$, midiéndose
 Δp en mm de columna de agua, y ascendiendo a 1 mm de columna
de agua la pérdida de presión del vidrio sinterizado. La dimen-
sión de L es $(\text{cm}^3 \cdot \text{seg/g})$.

410 Todos los disolventes se destilan en un aparato de
circulación sobre benzofenona-potasio, bajo una atmósfera de
gas inerte con una pureza de por lo menos 99,995 %, y se reti-
can bajo atmósfera de gas inerte. La obtención de los cataliza-
dores y la polimerización de etileno tienen lugar bajo atmósfe-
ra de argón o de nitrógeno purificado, bajo exclusión cuidadosa
415 de aire y humedad.

Ejemplo 1

Un ácido silícico con una superficie específica de
unos $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $1,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño

420 medio de partícula de 70 μ m, se seca durante 6 horas en un lecho fluidizado bajo atmósfera de argón a 460 °C, y se conserva bajo atmósfera de argón. El número de grupos hidroxilés asciende a 1,7 milimoles de grupos hidroxilos por 1 g de ácido silícico.

425 107 g de este ácido silícico se suspenden bajo atmósfera de argón en 500 ml de n-heptano y, agitando, se agregan 343 ml de una solución de 172 milimoles de cloruro de n-propil magnesio (1,6 milimoles de magnesio por 1 g de ácido silícico) en dietiléter, y la mezcla se sigue calentando a continuación todavía 4 horas a 50°C. El disolvente es expulsado seguidamente en un evaporador rotativo, y el producto sólido se seca 2 430 horas a 120°C, en un vacío de 0,5 Torr. Seguidamente se suspende el producto sólido, bajo atmósfera de argón, en 500 ml de n-heptano, se agregan 20,3 g de tetracloruro de titanio (1,0 milimoles de titanio por 1 g de ácido silícico), y se agita 7 horas 435 a 90°C. A continuación se expulsa el heptano a 120°C en el evaporador rotativo, a presión normal. Se obtienen 128 g de un polvo fluido como la arena.

440 El análisis con respecto a titanio da 39,8 mg de titanio por 1 g del componente A. La relación entre átomos de magnesio y de titanio asciende a 1,6 : 1.

En un autoclave de 1 l de capacidad, dotado de agitador de paletas planas, se vierten 500 ml de gasoil, se expulsa el aire evacuando tres veces e introduciendo nitrógeno a pre-

445 sión, y se calienta el autoclave a 85°C. Seguidamente se agregan
1,14 g de tristilo de aluminio y 0,12 g del componente A del
catalizador. Se introduce hidrógeno a 2 atmósferas manométricas,
y la cantidad necesaria de etileno para mantener una presión
total de 5,9 atmósferas manométricas. Al cabo de 2 horas de po-
450 limerización a 85°C, se separa el polvo de etileno, mediante
filtración, del agente dispersante, y se seca 15 horas a 95°C,
bajo vacío. Se obtienen 115 g de polietileno con un valor i_5
de 9,3 y un peso aparente de 330 g/l.

El rendimiento asciende a 24,000 g de polietileno por
1 g de titanio, o respectivamente a 958 g por 1 g de componen-
455 te A del catalizador.

Ejemplo 2

Mediante 0,22 g del componente A del catalizador des-
crito en el ejemplo 1 se polimeriza etileno en las mismas con-
diciones que en el ejemplo 1, si bien en lugar de tristileno de
460 aluminio se emplean 1,98 g de triisobutilo de aluminio. Al cabo
de 2 horas se obtienen 145 g de polietileno con un índice de
fusión i_5 de 7,9, y un peso aparente de 350 g/l. El valor VER
asciende a 1,84 dl/g. Por cada gramo de titanio se obtienen
16.600 g de polietileno, y por cada gramo de componente A, 659 g.

Ejemplo 3

465 Polimerización de etileno en la fase gaseosa.

En un reactor horizontal de 80 l de capacidad, dotado
de agitador de pared, se vierten 3 kg de polietileno ($i_5 = 10,8$;

470 peso aparente: 410 g/l). Evacuando varias veces y lavando duran
te varias horas con una mezcla de etileno-hidrógeno, se libera
el reactor del aire, y se caldea a 90°C. Seguidamente se agre-
gan 17,1 g de trietileno de aluminio y 2,41 g del componente A
del catalizador obtenido conforme al ejemplo 1. Durante 6 horas
se introducen 2 kg de etileno/hora, y tal cantidad de hidrógeno,
475 que la proporción de hidrógeno asciende a 20 % en volumen. La
temperatura de polimerización asciende a 95°C. La presión ascien-
de en el curso de la reacción hasta 10,7 atmósferas manométricas.
Se obtienen 14 kg de polietileno con un índice de fusión
i₅ de 0,95, y de un peso aparente de 435 g/l. Un análisis granu-
480 lométrico da como resultado una proporción de finos de 0,2 %
en peso inferior a 100/μm, y 0 % en peso inferior a 50/μ. Por
cada gramo de titanio se obtienen 125.000 g de polietileno, y
por cada gramo de componente A, 5809 g.

Ejemplo de comparación A

485 Se demuestra que empleando un exceso de tetrafluoruro
de titanio en las condiciones expuestas en el ejemplo 1, si bien
lavando varias veces para expulsar el exceso de componente de
titanio, no se consigue elevar la actividad del catalizador.

490 10,0 g del ácido silícico tratada conforme al ejemplo
1 con el compuesto Grignard, se suspenden en 50 ml de n-heptano
y, junto con 12,0 g de tetrafluoruro de titanio (6,3 milimoles
por 1 g de ácido silícico), se calientan 6 horas a 90°C, hacien-
do pasar argón y agitando. El sólido insoluble se decanta y,

495 agitando, se lava ocho veces, cada una de ellas con 80 ml de
n-heptano, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contie
nen menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio. A conti
nuación se expulsa el heptano a 120°C en un evaporador rotati
vo. Se obtienen 9,7 g de un polvo fluido como la arena, que con
tiene 40, 1 mg de titanio por gramo.

500 En las mismas condiciones que en el ejemplo 1 se po
limeriza etileno con 0,12 g de este polvo. Se obtienen 80 g de
polietileno con un índice de fusión i_5 de 5,7, y un peso apa
rente de 295 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 16.600
g de polietileno, y por cada gramo del componente A del catali
zador, 666 g.

505

Ejemplo de comparación B

Se demuestra que empleando un exceso de compuesto
Grignard y compuesto de titanio en la obtención del cataliza
dor, y eliminando las partes excedentes de los compuestos de
magnesio y de titanio mediante lavado múltiple, no se obtiene
510 una mayor actividad del catalizador.

535 6,6 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo
1 se suspenden en 25 ml de n-heptano, agregándose 66 ml de una
solución de 33 milimoles de cloruro de n-propilmagnesio (5 mi
limoles por 1 g de ácido silícico) en dietiléter, e hiervién
dose la mezcla todavía durante 4 horas a reflujo. El sólido
insoluble se decanta y, agitando, se lava tres veces, cada
una de ellas con 80 ml de dietiléter, y dos veces, cada una

de ellas con 80 ml de n-heptano, hasta que en la solución se
520 parada no se identifica ya ningún magnesio. A continuación se
elimina el disolvente en un evaporador rotativo, en un vacío
de 1 Torr y a 150°C.

El sólido pulverulento se suspende en 50 ml de n-hep-
tano, se mezcla con 7,9 g de tetracloruro de titanio (6,3 mi-
525 llimoles por 1 g de ácido silícico), y se agita durante 7 horas
a 90°C. El sólido insoluble se decanta y, agitando, se lava
cinco veces, cada una de ellas con 80 ml de n-heptano, hasta
que 10 ml de la solución sobrenadante contienen menos de 0,001
milimoles del compuesto de titanio. A continuación se expulsa
530 el heptano a 120°C en un evaporador rotativo. Se obtienen 5,8
g de un polvo fluido como la araña, que contiene 27,6 mg de ti-
tanio por gramo. La relación entre los átomos de magnesio y los
de titanio asciende a 2,5 : 1.

En condiciones iguales que en el ejemplo 1 se poli-
535 meriza etileno empleando para ello 0,31 g del componente A del
catalizador. Se obtienen 166 g de polietileno con un índice de
fusión i_5 de 4,0 e i_{15} de 21,6. El peso aparente asciende a
310 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 19.400 g de po-
lietileno, y por cada gramo de componente A del catalizador,
540 535, g.

Ejemplo 4

7,2 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo
1 y hecho reaccionar con cloruro de n-propilmagnesio, se sus-

penden en 50 ml de n-heptano, Se agregan 1,73 g de tetracloruro de titanio (1,27 milimoles por 1 g de ácido silícico), y la carga se calienta durante 7 horas a 90°C, agitando. A continuación se expulsa el heptano en un evaporador rotativo, y el residuo se seca durante 2 horas a 120°C y presión normal, y 0,5 horas a 80°C y 0,5 Torr de vacío. Se obtienen 8,3 g del componente A del catalizador. El análisis con respecto al titanio da como resultado 45,8 mg de titanio por 1 g del componente A. La relación entre los átomos de magnesio y los de titanio asciende a 1,3 : 1.

En un autoclave de 1 l de capacidad, dotado de agitador de paletas planas, se vierten 500 ml de gasoil, se expulsa el aire mediante evacuaciones repetidas e introducción de nitrógeno de presión, y se caldea el autoclave a 85°C. A continuación se agregan 10 milimoles de una solución de isoprenilo de aluminio (producto de la reacción entre isopreno y triisobutilo de aluminio, con un contenido de aluminio, de 15 a 16 % en peso y una relación C₃/C₄ después de hidrólisis de 2,5 : 1). A continuación se agregan 0,25 g del componente A del catalizador. Se introduce hidrógeno bajo presión de 2 atmósferas manométricas, y la cantidad precisa de etileno para mantener una presión total de 5,9 atmósferas manométricas. Al cabo de 2 horas se separa el polvo de polietileno del agente dispersante mediante filtración, y se seca durante 15 horas a 95°C, bajo vacío. Se obtienen 237 g de polietileno con un índice de fusión i de

570 5,2 e i_{15} de 28,1. El valor VER asciende a 1,8 dl/g. El peso aparente es de 360 g/l, y la permeabilidad al aire asciende a 0,0058 c.c. segundo/g. El análisis granulométrico da como resultado una proporción de finos menor de 100 μ m de 0,5 % en peso. Por cada gramo de titanio se obtienen 20.700 g de polietileno, y por cada gramo del componente A, 948 g.

575 Ejemplo 5

Polimerización de etileno en la fase gaseosa

580 Con 2,09 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 4 se polimeriza etileno en la fase gaseosa, en las condiciones citadas en el ejemplo 3. Al cabo de 6 horas asciende la presión a 9,8 atmósferas manométricas. Se obtienen 14.000 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 0,78, y un peso aparente de 395 g/l. La proporción de finos de menos de 100 μ m asciende a 0,4 % en peso. Por cada gramo de titanio se obtienen 125.000 g de polietileno, y por cada 585 gramo de componente A, 6698 g.

Ejemplo 6

590 8,6 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo 1 se suspenden en 50 ml de dietiléter, se agregan 13,7 ml de una solución de 6,8 milimoles (0,79 milimoles por 1 g de ácido silícico) de cloruro de n-propilmagnesio en dietiléter, y la mezcla se calienta 3 horas a reflujo. El disolvente se expulsa seguidamente en un evaporador rotativo, y el residuo se seca todavía durante 2 horas a 150°C y en un vacío de 1,5

595 Torr. El polvo seco, fluido como la arena, se suspende en 50 ml de n-heptano, se mezcla con 1,64 g de tetracloruro de titanio (1,0 milimoles por 1 g de ácido silícico), y se caldea durante 7 horas a 90°C, agitando. El disolvente se expulsa a continuación a 120°C en el evaporador rotativo, y el residuo se sigue secando todavía 0,5 horas a 80°C y bajo un vacío de 1 Torr. Se obtienen 9,6 g del componente A del catalizador, fluido como la arena y que contiene 40,1 mg de titanio por gramo. La relación entre los átomos de magnesio y los de titanio asciende a 0,8 : 1.

605 Con 0,37 g del componente A se polimeriza etileno en las condiciones del ejemplo 1. Se obtienen 215 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 1,7 y i_{15} de 9,5. El peso aparente asciende a 348 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 14.500 g de polietileno, y por cada gramo del componente A, 581, g.

610 Ejemplo 7.

En un autoclave de acero inoxidable, de 1 l de capacidad, se vierten 500 ml de gasoil, se expulsa el aire evacuando tres veces e introduciendo nitrógeno a presión, y se caldea el autoclave a 85°C. A continuación se agregan 1,14 g de trietilo de aluminio y 0,12 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 6. Se introduce hidrógeno a una presión de 5 atmósferas manométricas, y la cantidad necesaria de etileno para mantener una presión total de

620 16,7 atmósferas manométricas. Después de 2 horas de polimeri-
zación a 85°C, el polvo de polietileno se separa del agente
dispersante por medio de filtración, y se seca durante 15 horas
a 95°C, bajo vacío. Se obtienen 203 g de polietileno con un
índice de fusión i_5 de 1,1 y un peso aparente de 430 g/l. La
625 permeabilidad al aire del polvo de polietileno asciende a
0,012 cm³ seg/g. El análisis granulométrico da como resulta-
do una proporción de finos inferiores a 100 μ m de menos de
0,1 % en peso. Por cada gramo de titanio se obtienen 42,200 g
de polietileno, y por cada gramo del componente A del catali-
zador, 1692 g.

630 Ejemplo 8

La obtención del catalizador tiene lugar del mismo
modo que ha sido descrito en el ejemplo 6, si bien se hacen
reaccionar 7,9 g del ácido silícico secado, con 6,3 ml de una
solución de 3,2 milimoles de cloruro de n-propilmagnesio (0,4
635 milimoles por 1 g de ácido silícico) en dietiléter. A conti-
nuación se efectúa la reacción con 1,5 g de tetracloruro de
titanio (1,0 milimoles por 1 g de ácido silícico). Se obtienen
9,0 g de un componente A del catalizador fluido como la are-
na, que contiene 39,9 mg de titanio por gramo. La relación
640 entre átomos de magnesio y átomos de titanio asciende a 0,41 : 1:

Con 0,44 g de este polvo se polimeriza etileno en
las condiciones del ejemplo 1. Se obtienen 182 g de polvo de
polietileno con un índice de fusión i_5 de 1,7 e i_{15} de 12,9.

645 El peso aparente asciende a 285 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 10.400 g de polietileno, y por cada gramo del componente A del catalizador, 414, g.

Ejemplo 9

650 Con 0,54 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 8 se polimeriza etileno en las condiciones del ejemplo 2. Se obtienen 193 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 0,44 e i_{15} de 3,6. El valor VER asciende a 2,88 dl/g, y el peso aparente es de unos 305 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 9000 g de polietileno, y por cada gramo del componente A, 357 g.

655 Ejemplo de comparación C

Se demuestra que sin el tratamiento previo del ácido silícico con un compuesto Grignard, se obtienen catalizadores poco activos. La sensibilidad del catalizador frente al hidrógeno es además tan pequeña, que el polietileno producido posee un peso molecular tan alto, que no es aprovechable para su transformación por moldeo por inyección, o por extrusión.

660 8,7 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo 1 se suspenden en 50 ml de n-heptano, y se agregan 1,65 g de tetracloruro de titanio (1 milimol por 1 g de ácido silícico). La mezcla se calienta 7 horas a 90°C, agitando y haciendo pasar una corriente de argón. A continuación se expulsa el heptano a 120°C en un evaporador rotativo, y el residuo se sigue secando todavía durante 0,5 horas a 80°C y bajo un

670 vacío de 2 Torr. Se obtienen 9,3 g de un polvo con un contenido de titanio de 47,4 mg por gramo.

Con 1,05 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 2. Se obtienen 84 g de polietileno con un peso aparente de 378 g/l; no puede medirse un índice de fusión i_5 ó i_{15} . El valor VER asciende a 675 14,5 dl/g. Por cada gramo de titanio se obtienen 1700 g de polietileno, y por cada gramo del componente A del catalizador, 80 g.

Ejemplo de comparación D

680 Se repite el ejemplo de comparación C, suspendiendo 10,1 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo 1, en 86 g (50 ml) de tetracloruro de titanio (44,8 milimoles por 1 g de ácido silícico), y agitando a 120°C bajo una corriente de argón, a efectos de eliminar el cloruro de hidrógeno. A continuación se lava siete veces, cada una de ellas con 80 ml 685 de n-hexano, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contienen menos de 0,001 milimoles de compuesto de titanio. Al final se destila el disolvente a 100°C bajo presión normal, y el residuo se seca todavía durante 0,5 horas a 80°C y bajo un vacío de 0,5 Torr. Se obtienen 10,8 g de un polvo fluido como la arena, con un contenido de titanio de 35,5 mg de 690 titanio por gramo.

Con 1,45 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 2. Se obtienen 130 g

695 de polietileno con un peso aparente de 394 g/l. No puede medirse un índice de fusión i_5 e i_{15} . El valor VER asciende a 17,2 dl/g. Por cada gramo de titanio se obtienen 2500 g de polietileno, y por cada gramo del componente A del catalizador, 90 g.

Ejemplo de comparación E

700 Se repite el ejemplo de comparación C, suspendiéndose 9,8 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo 1, en 50 ml de n-heptano, y agregándose 18,6 g (10 milimoles por 1 g de ácido silícico) de tetracloruro de titanio, después de lo cual se calienta la mezcla durante 7 horas a 90°C, 705 agitando. A continuación se lave cinco veces, cada una de ellas con 80 ml de heptano, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contienen menos de 0,001 milimoles de compuestos de titanio. Al final se expulsa el heptano en un evaporador rotativo a 120°C, y el residuo se seca todavía durante 0,5 710 horas a 80°C y bajo un vacío de 0,7 Torr. Se obtienen 10,2 g de un polvo fluido como la arena, con un contenido de titanio de 37,7 mg por grano.

715 Con 1,21 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones del ejemplo 2. Se obtienen 118 g de polietileno con un peso aparente de 292 g/l. No se puede medir un índice de fusión i_5 e i_{15} . El valor VER asciende a 12,2 dl/g. Por cada gramo de titanio se obtienen 2600 g de polietileno, y por cada gramo de componente A del catalizador, 98 g.

Ejemplo 10

720 8,2 g de ácido silícico secado y hecho reaccionar
con cloruro de n-propilmagnesio conforme al ejemplo 1, se
suspenden en 70 ml de n-heptano, y se agregan 1,60 g (1,0 milimoles de titanio por 1 g de ácido silícico) de $TiCl_3(OiC_3H_7)$.
725 Seguidamente se agita durante 6 horas a 90°C. El disolvente se expulsa a 120° en un evaporador rotativo, y el residuo se seca durante 0,5 horas a 80°C y bajo un vacío de 2 Torr. Se obtienen 9,26 g de un polvo fluido como la arena, con un contenido de titanio de 39,4 mg por gramo.

730 Con 0,44 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 2. Se obtienen 145 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 0,50 y un peso aparente de 380 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 8400 g de polietileno, y por cada gramo de componente A del catalizador, 330 g.

735 Ejemplo 11

740 Con 0,62 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 10 se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 4. Se obtienen 186 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 0,70 e i_{15} de 4,57, y con un peso aparente de 367 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 7600 g de polietileno, y por cada gramo del componente A, 300 g.

Ejemplo 12

Polimerización de etileno en la fase gaseosa

745 Con 2,4 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 10 se polimeriza etileno en la fase gaseosa, en las condiciones citadas en el ejemplo 3. Al cabo de 6 horas asciende la presión a 20,7 atmósferas manométricas. Se obtienen 14 Kg de polietileno con un índice de fusión i_5 de 0,33, y con un peso aparente de 465 g/l. El polvo de polietileno tiene una proporción de finos menores de 100 μ m de 0,1% en peso. Por cada gramo de titanio se obtienen 127.000 g de polietileno, y por cada gramo del componente A del catalizador, 5833 g.

755 Ejemplo 13

110 g del ácido secado y hecho reaccionar con cloruro de n-propilmagnesio conforme al ejemplo 1 se suspenden en 700 ml de n-heptano, y se agregan 26 g (1 milimol de titanio por 1 g de ácido silícico cargado con magnesio) de $TiCl_2(OiC_3H_7)_2$. A continuación se agita durante 6 horas a 90°C. El disolvente se expulsa a 120°C en un evaporador rotativo, y el residuo se seca seguidamente durante 2 horas más a 80°C y bajo un vacío de 1 Torr. Se obtienen 124 g de un polvo seco, fluido como la arena, con un contenido de titanio de 39,1 mg de titanio por gramo.

765 Con 0,35 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 2. Se obtienen 130 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 2,1 e i_{15} de 15,8,

770 y con un peso aparente de 390 g/l. La densidad asciende a 0,960 g/cm³. Por cada gramo de titanio se obtienen 9500 g de polietileno, y por cada gramo del componente A, 371 g.

Ejemplo 14

Copolimerización de etileno y buteno-1

775 En una caldera de 200 l de capacidad se vierten 100 l de gasoil, se caldea el contenido de la caldera a 85 °C, y se expulsa el aire mediante lavado con nitrógeno. A continuación se agregan 45,6 g de trietilo de aluminio y 12,25 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 780 13. Durante 6 horas se hacen pasar 5 kg de etileno a la hora, y una cantidad tal de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 15 % en volumen. Además se introducen 300 g de buteno-1 a una ritmo de 50 g/hora. La presión asciende hasta 5,2 atmósferas manométricas en el curso de la polimerización. La suspensión se separa del agente dispersante a través de un filtro de presión, y el polímero se seca en un secadero de lecho fluidizado. Se obtienen 785 28,5 kg de polietileno con un valor VER de 2,8 dl/g y de una densidad de 0,946 g/cm³. El peso aparente asciende a 450 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 59.500 g de copolímero de etileno-buteno-1, y por cada gramo de componente A del catalizador, 2326 g.

Ejemplo 15

Con 0,56 g del componente A del catalizador obtien

795 do conforme al ejemplo 13 se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 4. Se obtienen 135 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 2,3, y con un peso aparente de 345 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 6200 g de polietileno, y por cada gramo de componente A, 241 g.

Ejemplo 16

800 6,2 g del ácido silícico secado conforme al ejemplo 1 se suspenden en 50 ml. de una solución de 9,1 milimoles de cloruro de t-butilmagnesio (1,47 milimoles por 1 g de ácido silícico) en dietiléter y, agitando, se hierven una hora a reflujo. El disolvente se expulsa en un evaporador rotativo, y el residuo se seca durante 2 horas a 120°C y bajo un vacío de 0,3 Torr. El sólido seco se suspende en 50 ml de η -heptano, se agregan 1,17 g (1 milimol de titanio por 1 g de ácido silícico) de tetracloruro de titanio, y se agita 6 horas a 90°C. El heptano es expulsado a continuación en un evaporador rotativo, y el residuo se seca 2 horas a 120 °C bajo presión normal, y 0,5 horas a 80°C y bajo un vacío de 0,4 Torr. Se obtienen 7,7 g de un polvo seco, fluido como la arena, con un contenido de titanio de 38,5 mg de titanio por gramo. La relación entre los átomos del magnesio y los del titanio asciende a 1,5 : 1.

815 Con 0,42 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones descritas en el ejemplo 2. Se obtienen 212 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 0,26 e i_{15} de

1,7. El peso aparente asciende a 364 g/l. Por cada gramo de
820 titanio se obtienen 1300 g de polietileno, y por cada gramo
de componente A, 504 g.

Ejemplo 17

Un ácido silícico poroso con una superficie especí
fica de unos 300 m²/g, un volumen de poros de 1,65 cm³/g y un
825 tamaño medio de partícula de 50/um, se seca 4 horas a 350°C
en un lecho fluidizado y bajo una corriente de argón, y se con
serva bajo atmósfera de argón. El ácido silícico contiene des
pués de ello 1,9 milimoles de grupos hidroxilos por gramo.

9,94 g de este ácido silícico se suspenden en 30 ml
830 de dietiléter. A continuación se agregan 49 ml de una solución
de 18,2 milimoles (1,83 milimoles de magnesio por 1 g de áci
do silícico) de bromuro de fenilmagnesio en dietiléter, y
la mezcla se caldea una hora a reflujo. El disolvente se expul
sa en un evaporador rotativo, y el sólido se seca durante
835 2 horas a 120°C y bajo un vacío de 0,3 Torr. Seguidamente se
suspende en 50 ml de n-heptano el ácido silícico así trata
do previamente, y se agregan 1,89 g de tetracloruro de tita
nio (1,0 milimoles de titanio por 1 g de ácido silícico). La
mezcla se agita 4 horas a 90°C, se expulsa el disolvente, a
840 120°C y el residuo se seca una hora a 80°C y bajo un vacío de
0,8 Torr. Se obtienen 12,6 g de un polvo fluido como la are
na, con un contenido de titanio de 36,8 mg de titanio por gra
mo. La relación entre los átomos de magnesio y los de titanio

ascienden a 1,8 : 1.

845 Con 0,45 g de este polvo se polimeriza etileno en las condiciones del ejemplo 2. Se obtienen 175 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 1,73 e i_{15} de 12,6. El peso aparente asciende a 335 g/l, y la permeabilidad al aire del polvo apilado es de 0,0058 cm³. segundo/gramo. Por cada gramo de titanio se obtienen 10.600 g de polietileno, y por cada gramo de componente A, 390 g.

850

Ejemplo 18

855 Con 0,48 g del componente A del catalizador obtenido conforme al ejemplo 17 se polimeriza etileno en las condiciones indicadas en el ejemplo 4. Se obtienen 224 g de polietileno con un índice de fusión i_5 de 2,1 e i_{15} de 12,9. El peso aparente asciende a 340 g/l, y la permeabilidad al aire del polvo apilado asciende a 0,0077 cm³. segundo/gramo. Por cada gramo de titanio se obtienen 12.700 g de polietileno, y por cada gramo de componente A, 467 g de polietileno.

860

Ejemplo 19

865 Un silicato de aluminio poroso (85,7 % de SiO₂ y 13,2 % de Al₂O₃) con una superficie específica de unos 550 m²/g, un volumen de poros de 0,71 cm³/g y un tamaño medio de partícula de 135/μm, se seca en un lecho fluidizado bajo una corriente de argón, durante 4 horas a 460°C, y se conserva bajo atmósfera de argón. Contiene seguidamente 3,0 milimoles de grupos hidroxilos por gramo.

600 g de este silicato se suspenden en 3 l de dietiléter, se agregan 1,3 l de una solución de 1,79 moles (2,98 milimoles por 1 g de silicato) de cloruro de n-propilmagnesio en dietiléter, y la mezcla se agita una hora bajo reflujo. Después de asentado el sólido, no debe poderse identificar ya ningún magnesio en la solución sobrenadante, El disolvente se expulsa seguidamente en un evaporador rotativo, y el residuo se seca durante 2 horas a 120°C y bajo un vacío de 0,5 Torr. A continuación se suspende en 5 l de ciclohexano el substrato así tratado previamente, se agregan 182 g de tetracloruro de titanio (1,6 milimoles de titanio por 1 g de ácido silícico) en el transcurso de 2 horas, y se agita 6 horas a 100°C. El disolvente se expulsa a 120°C, y el residuo se sigue secando todavía durante una hora a 90°C y bajo un vacío de 0,5 Torr. Se obtienen 880 g de un polvo fluido como la arena, con un contenido de titanio de 51,2 mg por gramo. La relación entre los átomos de magnesio y los de titanio asciende a 1,86 : 1.

Con 0,23 g de este componente A del catalizador se polimeriza etileno en las condiciones indicadas en el ejemplo 2. Se obtienen 169 g de polietileno con un índice de fusión I_g de 0,85 y un peso aparente de 315 g/l. Por cada gramo de titanio se obtienen 14,400 g de polietileno, y por cada gramo de componente A, 735 g.

Ejemplo 20.

Polimerización de etileno en la fase gaseosa

En un reactor horizontal de 80 l de capacidad, do
tado de agitador de pared, se vierten 2 kg de polietileno
895 ($i_5 = 10,8$; peso aparente: 410 g/l). Mediante repetidas eva
cuaciones y varias horas de lavado con una mezcla de etila
no-hidrógeno, el reactor se libera de aire y se caldea, a
902C. Se introducen seguidamente en el reactor 17,1 g de tria
900 tilo de aluminio y 2,8 g del componente A del catalizador
obtenido conforme al ejemplo 19, Durante 6 horas se hacen pa
sar 2 kg de etileno/hora y la cantidad necesaria de hidróge
no para que la proporción de hidrógeno ascienda a 20% en vo
lumen. La temperatura de la polimerización asciende a 1052C.
905 La presión sube en el curso de la reacción hasta 9,8 atmósfe
rasmanométricas. Se obtienen 14 kg de polietileno con un índi
ce de fusión i_5 de 0,98 y con un peso aparente de 415 g/l.
Por cada gramo de titanio se obtienen 83.700 g de polietila
no, y por cada gramo de componente A, 5000 g.

910

REIVINDICACIONES

915

1.) Procedimiento para la obtención de un catali-
zador haciendo reaccionar para ello el producto de la reac-
ción entre dióxido de silicio y/o óxido de aluminio con 12,
un compuesto halogenado orgánico de magnesio y 22, con un com
puesto halogenado de un metal de transición (componente A),
con un compuesto organometálico (componente B), caracteriza
do porque para la obtención del componente A, un dióxido de
silicio y/u óxido de aluminio, dotado de un contenido de gru

920 pos hidroxilos de 0,5 a 50 milimoles /g, es hecho reaccionar
en presencia de un diluyente, por lo pronto con un compuesto
de magnesio de la fórmula RMgX , en la que R significa un ra-
dical hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, y X represen-
ta cloro, bromo o yodo, en una cantidad de 0,05 a 1 moles de
compuesto de magnesio por cada mol de grupos hidroxilos del
925 substrato, después de lo cual el producto sólido de la reacción,
en suspensión con un compuesto halogenado de titanio-(IV) de
la fórmula $\text{TiX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$, en la que n es igual a 1 a 4, X igual
a cloro o bromo, y R^1 un radical hidrocarburo con 1 a 12 áto-
mos de carbono, es puesto en reacción en una cantidad de 0,01
930 a 1 moles de compuesto de titanio por cada mol de grupos
hidroxilos del substrato.

2.)" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALI-
ZADOR".

Esta memoria consta de 38 hojas foliadas y mecano-
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Noviembre de 1.976

