



ESPAÑA

ES 11 10 A1  
21 458075  
22 FECHA DE PRESENTACION  
22 ABRIL 1.977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 686.605	32 FECHA 14 Mayo 1.976	33 PAIS EE.UU. de Norteamerica
---	---------------------------	-----------------------------------

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

54 TITULO DE LA INVENCION  
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLI-  
MERIZACION DE OLEFINAS "

71 SOLICITANTE (S) PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.
72 INVENTOR (ES) Oscar Dee Nowlin
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Esta invención se refiere a sistemas catalizadores a base de tetrahaluro de titanio reducidos por magnesio.

Es conocido utilizar reactivos naturales de Grignard de fórmula  $RMgX$  preparados en presencia de un éter para reducir tetrahaluro de titanio en la producción de catalizadores. También es conocido producir lo que se denomina en la técnica por un reactivo Grignard "sin disolvente", que se produce por la reacción de metal de magnesio con un haluro orgánico en presencia de un disolvente que se designa como un disolvente no solvente (es decir, un diluyente inerte no complejante) tal como un hidrocarburo como se distingue a partir de un éter. La utilización de reactivos naturales de Grignard presenta serias dificultades, sin embargo, en la producción de catalizadores de polimerización de olefinas, en vista del hecho de que resulta difícil eliminar la gran cantidad de éter y el éter complejado que queda puede reducir la efectividad de los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas preparados con los reactivos de Grignard así tratados.

Con el fin de lograr una mayor economía en los procedimientos, es deseable llevar a cabo las reacciones de polimerización de olefinas, particularmente reacciones de polimerización que requieren etileno y predominantemente copolímeros de etileno, y un diluyente inerte a una temperatura a la cual el polímero resultante no se vuelva solución, con la recuperación del polímero sin etapas laboriosas para eliminar el catalizador. Para hacer posible este método de fabricación más económico desde un punto de vista práctico, el catalizador debe ser capaz de producir polímero a elevadas productividades con el fin de mantener el nivel catalí-

- tico residual en el polímero final a un nivel muy bajo.

Un objeto de esta invención es proporcionar un agente reductor de magnesio preparado en ausencia de un éter.

5 El objeto de la presente invención es: a) proporcionar un agente reductor de magnesio preparado en ausencia de cualquier diluyente extraño; b) proporcionar un sistema catalizador capaz de una productividad elevada; c) proporcionar un catalizador mejorado para la polimerización de  
10 olefinas tal como etileno sin tener que recurrir a procedimientos laboriosos de eliminación de catalizador de los polímeros así producidos.

De acuerdo con esta invención, se añade gradualmente un haluro orgánico al metal de magnesio en ausencia  
15 de cualquier diluyente complejante para producir un agente reductor de magnesio que se tritura con un compuesto organoaluminio para producir un cocatalizador que se pone a continuación en contacto con un tetrahaluro de titanio.

El haluro orgánico es un haluro hidrocarbilo saturado o insaturado de fórmula RX en la cual X representa  
20 un átomo de halógeno, preferiblemente cloro y bromo, y R está seleccionado a partir de un radical alquinilo, alqueni-  
lo, alquilo, arilocicloalqueni-  
lo y cicloalquilo y combinaciones de los mismos, tales como aralquilo y similares que  
25 contengan de 1 a 12 átomos de carbono por molécula. El haluro orgánico puede también ser un haluro hidrocarbilo poliha-  
logenado de fórmula R'X<sub>2</sub> donde X representa un átomo de haló-  
geno como anteriormente y R' es un radical hidrocarbilo ali-  
fático divalente saturado que contiene de 2 a 10 átomos de  
30 carbono por molécula. Ejemplos de haluros orgánicos incluyen

- [ el cloruro de metilo, bromuro de n-butilo, cloruro de n-pen-  
tilo, cloruro de n-dodecilo, 1,2-dibromoetano, 1,4-diclorobu-  
tano, 1,10-dibromodecano, cloruro de diclohexilo y bromoben-  
ceno. Un haluro de alquilo primario tal como cloruro de  
5 n-pentilo se prefiere en la actualidad.

El magnesio se encuentra en la forma de metal li-  
bre, preferiblemente en la forma de polvo.

La relación de mol/átomo gramo del haluro orgánico  
respecto al magnesio puede variar de 0,25:1 á 1:0,25, pero  
10 preferiblemente es de aproximadamente un mol estequiométrico  
(1/1) de haluro orgánico/átomo gramo de magnesio.

El haluro orgánico se añade gota a gota al metal de  
magnesio, preferiblemente mientras se agita el metal de mag-  
nesio, realizándose la adición lentamente, preferiblemente  
15 sobre un tiempo de 1 á 10 horas. Se prefiere que esto se haga  
en ausencia de cualquier diluyente extraño, siendo el único  
líquido que se encuentra presente un haluro orgánico sin  
reaccionar. También es posible utilizar un diluyente inerte  
tal como un hidrocarburo no reactivo en cuyo caso el polvo  
20 de magnesio se dispersa en el hidrocarburo. Los hidrocarburo-  
ros adecuados incluyen pentano, hexano, ciclohexano, heptano,  
y otros hidrocarburos de tipo conocido en la técnica para uso  
como diluyentes o disolventes en la polimerización de olefi-  
nas. En cualquier caso, el éter u otros diluyentes complejan  
25 tes polares deben evitarse. El éter debe evitarse, como se  
ha mencionado antes, porque resulta difícil eliminar grandes  
cantidades de éter y los complejos de éter pueden reducir la  
actividad del sistema catalizador. Además, la presencia de  
éter dá como resultado la formación de un producto substan-  
30 cialmente diferente e incluso la presencia de un hidrocarburo

- inerte da como resultado la formación de un producto distinto  
 del que se obtiene sin disolvente. Por lo general esta reac-  
 ción se lleva a cabo a la temperatura de reflujo para el  
 haluro orgánico, la cual para el cloruro de pentilo es de  
 5 108°C. Las temperaturas de 80-110°C son particularmente ade-  
 cuadas.

Un análisis típico del agente reductor de magnesio  
 de esta invención utilizando cloruro de n-pentilo añadido  
 gota a gota al magnesio en ausencia de cualquier diluyente  
 10 es :

<u>Compuesto</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
<u>Componentes solubles del hidrocarburo</u>	
Di-n-pentilmagnesio	25,0
Decano	8,2
Di-n-decilmagnesio	1,1
n-pentóxido de magnesio	0,6
<u>Componentes insolubles del hidrocarburo</u>	
Cloruro de magnesio	55,2
Magnesio	4,9
Hidruro de cloromagnesio	2,3
Cloruro de n-pentilmagnesio	2,0
n-pentóxido de magnesio	0,7

20 Este análisis se indica con fines de ilustración y  
 no se pretende con ello limitar el alcance de la invención.  
 Se obtiene una variación sustancial en el análisis exacto  
 que se ha mostrado si se utiliza un halógeno diferente o si  
 se sustituye un radical organo diferente por el n-pentilo.  
 25 Sin embargo, en todos los casos se encuentra presenta una  
 cantidad sustancial (por lo menos 10% en peso) en cada uno  
 del cloruro de magnesio y diorganomagnesio. Se trata de la  
 mezcla de reacción que es el agente reductor de magnesio co-  
 mo se define aquí.

30 La expresión "en ausencia de cualquier extraño di-

- [ luyente" (es decir, diluyente añadido) según se utiliza en ]  
la presente descripción y reivindicaciones significa excluir  
la introducción de cualquier disolvente complejante o cual-  
quier diluyente no complejante o inerte tal como un hidrocar-  
5 buro. Desde luego el haluro orgánico en sí es un líquido.  
También una vez que se ha terminado esencialmente la reac-  
ción, se puede añadir un diluyente inerte o disolvente tal  
como un hidrocarburo para facilitar la manipulación poste-  
rior.

10 El agente reductor de magnesio resultante formado  
a partir de la adición gota a gota del haluro orgánico sobre  
el magnesio se tritura después con un compuesto de organocalu-  
minio para formar un cocatalizador. Puede utilizarse cual-  
quier técnica de triturado convencional conocida en el ámbi-  
15 to tal que trituración en un molino de bolas, de varillas,  
de piedras de silex y molino de bolas vibratorio. El término  
trituración como aquí se emplea también significa abarcar el  
agitado por cizallas a alta velocidad, trituración coloidal  
o paso por un orificio de una válvula homogeneizadora a pre-  
20 sión elevada, por ejemplo de 1.000 psig (70 kg/cm<sup>2</sup>) o mayor.  
Todas estas técnicas producen condiciones de trituración in-  
tensiva donde se genera calor y se deshacen los aglomerados.  
Los tiempos de trituración generalmente oscilaran entre 0,1  
y 20, preferiblemente entre 1 y 10, más preferiblemente en-  
25 tre 2 y 5 horas para técnicas convencionales de molienda.  
La realización de la molienda en un molino de bolas vibrato-  
rio reduce los tiempos requeridos a un factor de aproximada-  
mente 10.

30 El proceso de molienda o trituración generalmente  
[ se lleva a cabo en atmósfera inerte, seca a temperaturas ]

- ambiente sin precisar normalmente refrigeración. Si se desea, la molienda puede ir acompañada de un diluyente de hidrocarburo seco tal como hexano, heptano, ciclohexano, heptano y similares que es inerte, no solvatante con respecto al agente reductor de magnesio y no reactivo con respecto a la subsiguiente reacción de polimerización. Alternativamente puede prescindirse de cualquier diluyente. Sin embargo, frecuentemente se prefiere utilizar un diluyente hidrocarburo inerte en este punto incluso en las realizaciones preferidas de la invención donde se utiliza, digo, donde no se utiliza ningún diluyente extraño de cualquier clase durante la reacción del haluro orgánico y el magnesio. La presencia de un diluyente inerte en este punto no afecta negativamente a los resultados superiores obtenidos llevando a cabo la reacción entre el haluro orgánico y el magnesio en ausencia de cualquier diluyente extraño. La temperatura durante la trituración será generalmente de 40-110°C, preferiblemente de 50-70°C. La mezcla resultante puede ser almacenada convenientemente en una vasija seca bajo una atmósfera inerte hasta que se necesite toda o una porción de la misma para su uso en un procedimiento de polimerización.

Un compuesto de organocaluminio preferido es un compuesto haluro de hidrocarbilaruminio de fórmula  $R''_2AlX$  en la cual X es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y cada R'' es el mismo radical o diferente seleccionado entre los radicales alquilo y arilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Entre los compuestos ejemplares se incluyen el bromuro de dimetilaluminio, el cloruro de dietilaluminio, el cloruro de difenilaluminio, el cloruro de etilfenilaluminio y el bromuro de n-dodecilaluminio. Un compuesto pre-

- [ ferido en la actualidad es el cloruro de dietilaluminio. ]

El producto triturado resultante referido aquí como el cocatalizador se pone entonces en contacto con el tetrahaluro de titanio donde el haluro es uno de entre el cloro, bromo, o yodo, preferiblemente tetracloruro de titanio. 5 Esto puede realizarse convenientemente mediante la simple introducción del producto triturado y el tetrahaluro de titanio en corrientes separadas en el reactor.

10 Entra dentro del alcance de esta invención la utilización de uno o más adyuvantes, siendo estos compuestos orgánicos polares, es decir, bases de Lewis (compuestos donadores de electrones) con el componente tetrahaluro de titanio o el componente cocatalizador o ambos. Los compuestos adecuados para este fin se describen en la Patente estadounidense 3.642.746, que se cita aquí a título de referencia. 15 Estos compuestos incluyen los alcoholatos, aldehidos, amidas, aminas, arsinas, ésteres, éteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, fosfitos, fosforamidas, sulfonas, sulfóxidos y estibinas. Compuestos ejemplares incluyen etóxido de sodio, benzaldehído, acetamida, trietilamina, arsina de trioctilo, acetato de etilo, éter de dietilo, acetona, benzonitrilo, trifetilfosfina, trifenilfosfito, triamida de hexametil fosfórico, sulfona de dimetilo, sulfóxido de dibutilo y estibina de trietilo, fosfito de trifenilo, trietilamina y analina de 20 dimetilo. 25

Los ésteres preferidos son los ésteres de alquilo inferior (es decir, de 1 a 4 átomos de carbono por molécula) de ácido benzoico que pueden ser adicionalmente sustituidos en la posición para respecto al grupo carboxilo con un radical 30 [ monovalente seleccionado entre el grupo formado por -F, ]

-  $\left[ \begin{array}{l} -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{OH}, -\text{OR}''', -\text{OOCR}''', -\text{SH}, -\text{NH}, -\text{NR}''', \\ -\text{NHCOR}''', -\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{CHO}, -\text{COR}''', -\text{COOR}''', -\text{CONH}_2, \\ -\text{CONR}''', -\text{SO}_2\text{R}''', \text{ y } -\text{CF}_3. \end{array} \right]$  El radical R''' puede ser tam-  
bién un radical alquilo de 1 á 4 átomos de carbono. Entre  
5 los compuestos ejemplares se incluyen el anisato de etilo  
(etil p-metoxibenzoato), benzoato de metilo, benzoato de  
etilo, etil-p-dimetilaminobenzoato, etil-p-fluorobenzoato,  
etil-p-trifluorometilbenzoato, metil-p-hidroxibenzoato,  
metil-p-acetilbenzoato, metil-p-nitrobenzoato, etil-p-mercap  
10 tobenzoato y mezclas de los mismos. Los compuestos particu-  
larmente preferidos son el anisato de etilo y el benzoato  
de etilo. Por lo general si se usa en todo un adyuvante, se  
utiliza en la polimerización de propileno. En las realiza-  
ciones preferidas de esta invención cuando se polimeriza  
15 etileno, generalmente no se utiliza un adyuvante.

La relación molar de compuesto(s) organocaluminio  
con respecto al adyuvante(s) está generalmente comprendida  
dentro de la gama de 1:1 á 300:1. La relación de átomo del  
aluminio respecto al magnesio puede oscilar de 1:1 á 4:1,  
20 más preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 á aproxima-  
damente 2:1. La relación molar del compuesto de titanio res-  
pecto al adyuvante(s) generalmente está comprendida dentro  
de la gama de 1:1 á 200:1. La relación de átomo del alumi-  
nio respecto al titanio puede oscilar de 20:1 á 10.000:1,  
25 mas preferiblemente de 75:1 á 5.000:1.

El componente catalizador de esta invención puede  
ser utilizado soportado o no soportado sobre un sólido en  
partículas, es decir, sílice, sílice-alúmina, magnesia, car-  
bonato de magnesio, cloruro de magnesio o alcóxidos de mag-  
30 nesio tales como metóxido de magnesio. La relación ponderal

- del tetrahaluro de titanio respecto al portador puede variar de 0,05:1 á 1:1, más preferiblemente de 0,1:1 á 0,3:1.

Los catalizadores de esta invención son útiles en la polimerización de por lo menos una mono-1-olefina que  
5 tiene de 2 á 8 átomos de carbono por molécula y son de particular utilidad en la polimerización de etileno y copolímeros que contienen una cantidad predominante de etileno. Los catalizadores son de particular utilidad en la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y cantidades  
10 menores de propileno, 1-buteno, o 1-hexeno, en un diluyente hidrocarburo inerte a una temperatura a la cual el polímero resultante sea insoluble en el diluyente.

En términos generales, las condiciones de polimerización utilizadas en esta invención son similares a los  
15 demás procedimientos relacionados en los cuales se utiliza un sistema catalizador que comprende un tetrahaluro de titanio y un compuesto organocaluminio. En la polimerización preferida de etileno en un sistema en forma de partículas donde el polímero resultante no se hace solución, la temperatura  
20 de polimerización generalmente está dentro de la gama de 0 á 150°C, preferiblemente de 40 á 112°C. Puede utilizarse cualquier presión parcial conveniente de etileno. La presión parcial generalmente cae dentro de la gama de aproximadamente 10 á 500 psig (69 á 3447 kPa). La concentración de compuesto  
25 de titanio por litro de diluyente durante la polimerización puede variar dentro de la gama de 0,0005 á 10, más preferiblemente de aproximadamente 0,001 á 2 miliátomos de titanio por litro de diluyente.

El diluyente utilizado en el procedimiento de polimerización no es reactivo bajo las condiciones utilizadas.

- [ El diluyente es preferiblemente un hidrocarburo tal como isobutano, n-pentano, n-heptano o ciclohexano. ]

Como se conoce en la técnica, el control del peso molecular del polímero puede obtenerse por la presencia de hidrógeno en el reactor durante la polimerización.

En general, el orden de carga de los varios componentes al reactor consiste en la adición del producto cocatalizador triturado, luego el compuesto de titanio y finalmente el diluyente. Si se utiliza hidrógeno, se añade después. El reactor y su contenido se calientan a la temperatura de polimerización, si se utilizan etileno y comonomero se añaden y comienza la polimerización. Los tiempos de operación pueden variar de aproximadamente 1/2 á 5 horas o más.

El polímero normalmente sólido producido utilizando los catalizadores de esta invención pueden ser subsiguientemente convertidos en artículos útiles tales como fibras, películas, artículos moldeados, y similares, por medio de equipos convencionales de fabricación de plásticos.

E J E M P L O I

20 En un matraz seco equipado con embudo cuentagotas, condensador de reflujo y agitador se introdujeron 60 g. (2,47 átomos gramo) de un polvo de magnesio pasado por un tamiz de 50 mallas. El recipiente se purgó con nitrógeno seco y mientras se mantenía en esta atmósfera se añadieron lentamente 263,5 g. (2,47 átomos gramo) de cloruro de n-pentilo seco a través del embudo cuentagotas al magnesio agitado suavemente. La velocidad de adición fué suficiente para mantener sin reaccionar el haluro de alquilo sometido a reflujo suavemente con un tiempo de adición total de 4 horas.

30 [ Al término de la reacción, se añadieron 300 ml. de hexano ]

- [ seco al matraz y se calentó la mezcla hasta ebullición du-  
rante 4 horas encontrándose el contenido bajo agitación. Lue-  
go se dejó calentar, se transfirió el matraz a una caja seca  
y se eliminó el diluyente hexano bajo presión reducida dejan-  
do detrás un sólido gris como producto.

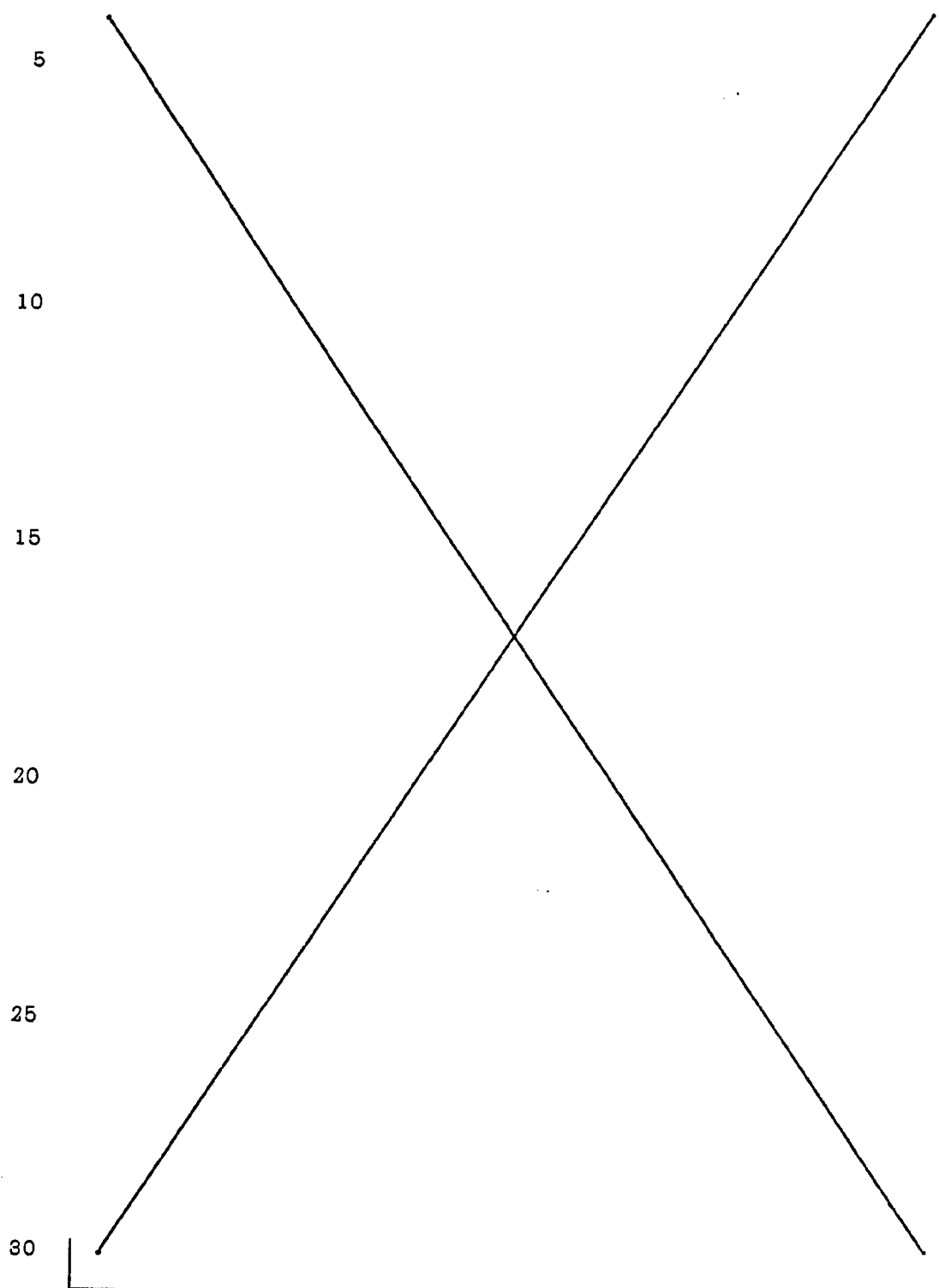
5 Se cargaron individualmente porciones de cinco gra-  
mos del agente reductor de magnesio en polvo en botellas de  
bebida de cristal de 12 onzas (355 ml) una purga de nitró-  
geno seco con 50 g. de bolas de cerámica, 25 ml. de heptano  
10 seco y 3,26 g. de cloruro de dietilaluminio contenido como  
una solución de un 25% en peso en heptano seco (ascendiendo  
a 17 ml. de solución). Cada botella fué tapada y sometida a  
trituration por el tiempo que se muestra en la Tabla.

15 Se cargó un reactor agitado de un galón (3,87 li-  
tros), purgado con nitrógeno seco, bajo un flujo de isobuta-  
no, con la mezcla de cocatalizador triturada, y luego sufi-  
ciente tetracloruro de titanio para dar un peso calculado de  
0,4 mg. de titanio (0,008 átomos miligramo), hidrógeno y 2  
litros de isobutano seco como adyuvante. El reactor y su  
20 contenido fueron calentados a la temperatura de polimeriza-  
ción elegida, se añadió y se dejó un tiempo de polimeriza-  
ción de una hora por operación. Cada polímero se recupero  
por evaporación del diluyente y etileno y se determinó el  
peso del polímero.

25 Las temperaturas de reacción utilizadas, la canti-  
dad de hidrógeno empleada en cada operación, las relaciones  
de átomo calculadas de Al/Mg y Al/Ti, la productividad obte-  
nida determinada en gramos de polietileno por gramo de tita-  
nio y los resultados del índice de fusión se dan en la Tabla

30 I. El índice de fusión se determinó de acuerdo con la norma

- [ ASTM D 1238-65T, condición E. La misma norma, condición F,  
se utilizó para determinar el índice de fusión de carga ele-  
vada (HIMI). ]



## T A B L A I

## Polimerización del etileno

Opera- ción No.	Relaciones entre Al/Ti		Al/Ti	Litros de H <sub>2</sub> STP	Presión Parcial etileno kPa	Temp. de polimeri- zación °C	Tiempo, Horas	g/g Ti	Cocatalizador		Valores HLMI	Observaciones
	Al/Mg	MI							HLMI	MI		
1	0,73	215	215	9,6	758	60	0	270.000	nd <sup>1</sup>	0,2	na <sup>2</sup>	control
2	0,73	215	215	9,6	758	60	1	490.000	nd	0,5	na	invención
3	0,73	215	215	9,6	758	60	3	760.000	nd	0,1	na	invención
4	0,73	215	215	9,6	758	60	10	660.000	nd	nd	na	invención
5	0,73	215	215	24	345	60	14	60.000	0,7	31	44	invención
6	0,73	215	215	24	552	60	14	140.000	0,9	36	40	invención
7	0,73	215	215	24	862	60	14	620.000	nd	3,5	na	invención
8	0,73	215	215	14,4	689	105	0	170.000	42	nd	na	control
9	0,73	215	215	5	689	105	0	440.000	0,20	5	25	control
10	0,73	215	215	9,6	689	105	0	470.000	0,96	25	26	control
11	0,73	215	215	14	689	105	0	420.000	5,7	159	28	control
12	0,73	215	215	9,6	689	105	6	1.020.000	0,05	1,4	28	invención
13	0,73	215	215	19	689	105	6	1.170.000	0,11	3,5	32	invención
14	0,73	215	215	19	689	105	6	490.000	80	nd	na	invención
15	0,73	215	215	24	689	105	6	510.000	160	nd	na	invención

(1) nd no está determinado.

(2) na no es aplicable.

(a) Cocatalizador de las operaciones 1-7 basado en las porciones del mismo agente reductor de magnesio/mezcla DEAC.  
(b) Cocatalizador de las operaciones 8-11 basado en las porciones de otro agente reductor de magnesio/mezcla DEAC, siendo simplemente el agente reductor de magnesio una mezcla diferente de la primera mezcla, pero preparada del mismo modo.

(c) Cocatalizador de las operaciones 12-15 basado en las porciones de otro agente reductor de magnesio/mezcla DEAC, siendo simplemente el agente reductor de magnesio una mezcla diferente de la primera mezcla, pero preparada del mismo modo.

- [ En idénticas condiciones de polimerización las ope-  
raciones 1-4 indican que la productividad ha sido aumentada  
cuando el componente cocatalizador ha sido triturado en un  
molino de bolas antes de ponerlo en contacto con el tetra-  
5 cloruro de titanio. Estos datos muestran que en un molino de  
bolas es necesario un periodo de trituración de 3 horas apro-  
ximadamente para lograr el efecto óptimo en la productividad  
en el sistema catalítico de la invención. La mejora observa-  
da parece estabilizarse o quizá aún disminuir ligeramente  
10 con tiempos de trituración en un molino de bolas más prolon-  
gados ya que los resultados de productividad de la operación  
4 (10 horas de trituración en un molino de bolas) son algo  
inferiores a los resultados de productividad de la operación  
3 (3 horas de trituración en un molino de bolas). De todos  
15 modos, se obtienen sustancialmente mejores resultados con la  
trituración en molino de bolas de la mezcla de cocatalizador  
en comparación con la operación de control que utiliza una  
porción de la misma mezcla de cocatalizador que no ha sido  
triturada en un molino de bolas. Las operaciones 5-7 mues-  
20 tran que la productividad está directamente relacionada con  
la presión parcial de etileno, produciéndose más polímero  
según se aumenta la cantidad de etileno cargado en el reac-  
tor. Las operaciones 8-15 se llevaron a cabo a una tempera-  
tura de polimerización de 105°C en comparación con una tem-  
25 peratura de polimerización de 60°C para las operaciones 1-7.  
Con concentraciones similares de hidrógeno, los resultados  
indican que se obtiene más polímero a temperatura más eleva-  
da según la operación 10 (470.000 g de polímero por g. de  
titanio) muestra en comparación con la operación 1 de con-  
30 trol (270.000 g/g Ti). Las operaciones 8-11 son idénticas en ]

- [ las condiciones de procedimiento, utilizando cada una porción  
nes de la misma mezcla de cocatalizador, pero con diferencia  
en la cantidad de hidrógeno presente en el reactor. Los re-  
sultados para las operaciones 9-10, basados en la productivi-  
5 dad y valores de índice de fusión, parecen ser aproximadamen-  
te lo que se expresaba en esta invención. Sin embargo, los  
valores de la operación 8 parecen salirse de lo corriente, y  
se cree que los resultados deberían ignorarse por ser falsos;  
por lo menos un motivo parcial de esto es el relativo nivel  
10 alto de hidrógeno. Los efectos beneficiosos de la trituración  
en molino de bolas del cocatalizador se demuestra en la ope-  
ración 12, todas las demás condiciones iguales a las ope-  
raciones 1 a 10, según la productividad saltó a 1.020.000 g/g  
Ti. Las operaciones 13 y 14 son similares a la operación 12  
15 excepto que se encuentra presente más hidrógeno en el reac-  
tor. Los resultados de la operación 13 revelan que la mayor  
parte del hidrógeno podría haberse perdido en esta operación  
ya que los resultados de productividad y los resultados del  
índice de fusión son bastante similares a los de la ope-  
20 ración 12. Los resultados de la operación 14 son más indicati-  
vos de lo que se esperaba, ya que con el aumento de hidrógeno  
presente en el reactor, el índice de fusión del polímero se  
esperaba que aumentase y que bajase algo la productividad.  
Esto se muestra también en la Operación 15. El efecto depre-  
25 sor sobre la productividad con una cantidad mayor de hidro-  
geno también se representa en los resultados de las operacio-  
nes 10 y 11.

Los valores de  $HLMI/MI$  obtenidos indican que los  
polímeros obtenidos en esta invención tienen unas distribu-  
30 ciones en peso molecular relativamente pequeñas. A medida

- que el valor aumenta, también aumenta la distribución en peso molecular.

E J E M P L O II

Este ejemplo compara las etapas de preparación del catalizador de la invención donde se tritura el cocatalizador antes de ponerlo en contacto con el tetrahaluro de titanio con el procedimiento alternativo de bien sea moler los tres juntos o mler primeramente el agente reductor de magnesio y el tetracloruro de titanio, y después ponerlos en contacto con el compuesto organoaluminio.

Operación Num.	Mg, g	DEAC		TiCl <sub>4</sub> mmoles	Heptano ml	Produc- tividad g/g Ti
		ml	mmoles			
16 de la invención (después de añadir se TiCl <sub>4</sub> se tritura el agente reductor de compuesto organomagnesio & DEAC)	5	17	27	0,032 <sup>(1)</sup>	25	125.000
17 de control (después de añadir se DEAC se trituraran agente reductor de magnesio y TiCl <sub>4</sub> )	5	17 <sup>(1)</sup>	27	0.032	25	49.000
18 de control (los 3 DEAC el agente reductor de compuesto organomagnesio & TiCl <sub>4</sub> , se trituraran juntos)	5	17	27	0.032	25	70.000

(1) Añadido después de la trituración en un molino de bolas.

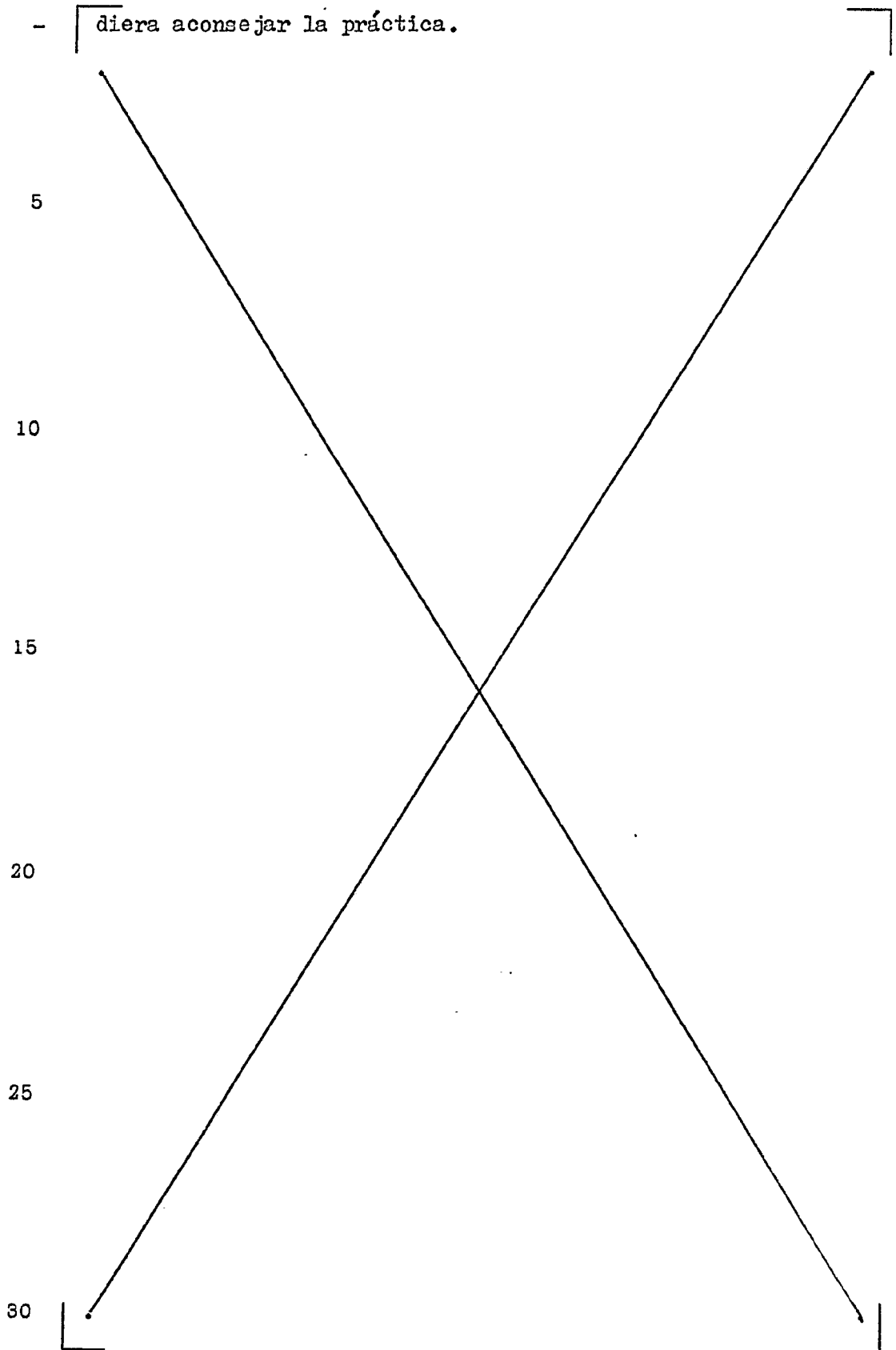
Una operación repetida bajo condiciones ligeramente distintas (0,53mmoles de TiCl<sub>4</sub>) dió una mejora de productividad de 29.000 g. de polietileno por g. de titanio entre la secuencia de la invención (como en la Operación 16) y una secuencia de control donde el DEAC fué añadido después de la trituración en un molino de bolas (como en la Operación 17).

- [ La productividad en todas estas operaciones fué baja, pro-  
bablemente motivada por la utilización de una mezcla inferior  
de agente reductor de magnesio. Sin embargo, los resultados  
comparativos entre las operaciones 16, 17 y 18 son significa-  
5 tivos ya que se utilizaron las mismas técnicas y reactivos  
en estas tres operaciones. Sin embargo, los resultados no  
pueden propiamente compararse con las Operaciones 1 á 15 en  
lo que a los valores absolutos de productividad se refiere.

Estos datos enseñan que las etapas de secuencia de  
10 la invención son críticas. La operación 17 muestra que se  
obtiene un resultado inferior si el compuesto organoaluminio  
se añade después de que se han puesto en contacto el agente  
reductor de magnesio y el titanio. De modo similar, la Opera-  
ción 18 muestra que triturando los tres ingredientes juntos  
15 se obtiene un resultado inferior en comparación con la tri-  
turación solamente del agente reductor de magnesio y del  
cocatalizador poniendo a continuación en contacto los mismos  
con el tetrahaluro de titanio. Sin embargo, sobre una base  
comparable, estos datos muestran una mejora para la secuen-  
20 cia del invento en la polimerización de etileno.

Todo aquello que sea accesorio en la realización  
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificacio-  
nes y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas uti-  
lizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como  
25 de orden secundario, pudiéndose utilizar aquellos que mejor  
convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particu-  
laridades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención  
de los oportunos Certificados de Adición complementarios  
30 [ por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pu-



REIVINDICACIONES

1). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: añadir gradualmente un haluro orgánico al metal de magnesio en ausencia de cualquier diluyente complejante para formar un agente reductor de magnesio; mezclar dicho agente reductor de magnesio con un compuesto organoaluminio para formar un cocatalizador; y después mezclar dicho cocatalizador con un tetrahaluro de titanio, caracterizado porque el agente reductor de magnesio y el compuesto organoaluminio se trituran juntos antes de mezclarse con dicho tetrahaluro de titanio.

2). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha trituración se realiza mediante un molino de bolas, de varillas, de piedras de sílex, o molino de bolas vibratorio.

3). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicha trituración se realiza por un molino de bolas, de varillas o de piedras de sílex durante un tiempo que oscila entre 0,1 y 20 horas.

4). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 3), caracterizado porque dicha trituración se realiza en un molino de bolas por un tiempo que oscila entre las 2 y 5 horas.

5). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque

- [ el triturado se realiza a una temperatura dentro de la gama  
comprendida entre 40 y 110°C. ]

6). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque  
5 dicho haluro orgánico se añade a dicho metal de magnesio en ausencia de cualquier diluyente extraño.

7). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque  
10 dicho tetrahaluro de titanio es tetracloruro de titanio.

8). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque  
15 dicho haluro orgánico tiene la fórmula RX donde X representa cloro o bromo y R es un radical alquinilo, alquenilo, alquilo, arilo, cicloalquenilo, o cicloalquilo que tienen de 1 á 12 átomos de carbono.

9). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque  
20 dicho compuesto de organoaluminio tiene la fórmula  $R''_2AlX$  donde X es un átomo de halógeno y R'' es un radical alquilo o arilo que tiene de 1 á 12 átomos de carbono.

10). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 9), caracterizado porque la relación atómica del aluminio respecto al titanio se encuentra dentro de la gama comprendida entre 75:1 á 5.000:1, la relación atómica del aluminio respecto al magnesio se encuentra comprendida dentro de  
25  
30 [ ]

- [ la gama comprendida entre 0,1:1 á 2:1 y dicho haluro orgánico se añade a dicho magnesio en una relación molar de aproximadamente 1:1.

5 11). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 8), 9) ó 10), caracterizado porque dicho haluro orgánico es n-pentilcloruro y dicho compuesto organoaluminio es cloruro de dietilaluminio.

10 12). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, caracterizado porque el método de polimerización se realiza poniendo en contacto por lo menos una mono-l-olefina bajo condiciones de polimerización con un catalizador producido de acuerdo con las reivindicaciones anteriores y por el hecho de que dicha mono-l-olefina es principalmente etileno.

15 13). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 12), caracterizado porque el método de polimerización se lleva a cabo en presencia de un diluyente bajo condiciones de temperatura y presión tales que dicho diluyente se encuentre en fase líquida y el polímero resultante sea insoluble en dicho diluyente.

20 14). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 13), caracterizado porque la temperatura está comprendida dentro de la gama de 40 á 112°C.

25 15). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS".

30 Todo según queda expuesto en la presente Memoria que consta de veintitres hojas foliadas y mecanografiadas por

una sola cara.

MADRID, 22 de Abril de 1.977.

P.A.

*Modesta Polo*  
P.F.

*M. Polo*  
*cuero*

5

10

15

20

25

30

