

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11 21	458136	10	A1
22	FECHA DE PRESENTACION				
25 ABRIL 1.977					

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
686.966	14 Mayo 1.976	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 PRODUCCIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Richard Ewaldus Dietz, y Oscar Dee Nowlin.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

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

Es conocido reducir tetrahaluros de titanio con reactivos Grignard, es decir, compuestos de fórmula  $RMgX$  producidos por la reacción de magnesio y un haluro orgánico en presencia de éter. También es conocido producir lo que se denomina en la técnica un reactivo de 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 solvatante (es decir un diluyente inerte no complejante) tal como un hidrocarburo no complejante que se puede distinguir a partir de un éter. Los reactivos naturales de Grignard, como materia práctica, presentan serios problemas como agentes reductores en la producción de catalizadores en vista de la dificultad que ofrece el eliminar la gran cantidad de éter y el resto de éter complejado puede reducir la efectividad de los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas preparados con el reactivo de Grignard así tratado.

Con las polimerizaciones de olefina, particularmente la polimerización de etileno o predominantemente mezclas de olefina que contienen etileno, se ha encontrado que es más económico llevar a cabo la polimerización a una temperatura lo suficientemente baja para que el polímero resultante no se haga solución en el diluyente líquido utilizado, y recuperar el polímero sin laboriosas etapas de eliminación de catalizador. Esto dá como resultado el catalizador residual que queda en el polímero y por lo tanto requiere regímenes elevados de productividad para que sea práctico.

La presente invención tiene por objeto: a) propor-

- [ cionar un método simplificado de producción de catalizador  
de titanio activo para la polimerización de olefinas; b) pro-  
veer un sistema catalizador capaz de obtener altas producti-  
vidades; c) evitar la necesidad de tener que eliminar el  
5 éter de los componentes catalizadores; d) proporcionar un  
agente reductor de magnesio para la reducción de tetrahaluro  
de titanio sin tener que utilizar cualquier diluyente extra-  
ño.

De acuerdo con la invención un agente reductor de  
10 magnesio preparado por la adición gradual de un haluro orgá-  
nico sobre metal de magnesio se lava con un hidrocarburo lí-  
quido inerte. Bien sea antes o después de este lavado el  
agente reductor de magnesio se pone en contacto con un com-  
puesto organocaluminio para dar un cocatalizador que se pone  
15 a continuación en contacto con un tetrahaluro de titanio pa-  
ra producir el catalizador.

El haluro orgánico puede ser un haluro hidrocarbilo  
saturado o insaturado de fórmula RX donde R es un radical  
alquínilo, alquenilo, alquilo, arilo, cicloalquenilo o combi-  
20 naciones de los mismos tal como aralquilo y similares con  
1 á 12 átomos de carbono por molécula, y X representa un  
átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo. El haluro  
orgánico puede ser también un haluro hidrocarbilo poli-halo-  
genado de fórmula R'X<sub>2</sub> en la cual R' es un radical hidrocarbilo  
25 alifático divalente saturado que contiene de 2 á 10  
átomos de carbono por molécula y X es un átomo de halógeno  
como se ha indicado anteriormente. Entre los ejemplos de ha-  
luros orgánicos se incluyen el cloruro de metilo, bromuro de  
n-butilo, cloruro de n-pentilo, cloruro de n-dodecilo, bro-  
30 muro de alilo, 1,2-dibromoetano, 1,4-diclorobutano, 1,10-di-

- bromodecano, cloruro de ciclohexilo y bromobenceno. Un haluro de alquilo primario tal como el cloruro de n-pentilo es el preferido en la actualidad.

El magnesio se encuentra en la forma de metal libre, preferiblemente en forma de polvo.

Preferiblemente la reacción entre el haluro orgánico y el metal de magnesio para formar el agente reductor de magnesio se lleva a cabo en ausencia de cualquier diluyente extraño. Esto puede realizarse por simple adición del haluro orgánico al polvo de metal de magnesio en un recipiente preferiblemente con algo de movimiento o agitación por un periodo de tiempo relativamente largo, por ejemplo de 1 a 10 horas. También cae dentro del alcance de la invención llevar a cabo la reacción entre el haluro orgánico y el metal de magnesio en presencia de un diluyente no complejante tal como un diluyente hidrocarburo no complejante. Los diluyentes adecuados de este tipo incluyen el pentano, hexano, ciclohexano y metilciclopentano, siendo los mismos tipos de hidrocarburos inertes adecuados para uso como diluyentes o disolventes en la polimerización de 1-olefinas adecuados para su uso como diluyentes en la producción del agente reductor de magnesio. En cualquier caso, un diluyente complejante tal como éter, debe evitarse.

El haluro orgánico puede añadirse al metal de magnesio en una cantidad dentro de la gama de 0,25:1 a 1:0,25 (moles haluro orgánico/átomos gramo Mg), Preferiblemente, sin embargo, se utiliza aproximadamente una cantidad estequiométrica (1/1) de haluro.

El agente reductor de magnesio se lava después con un hidrocarburo seco no reactivo (inerte) normalmente líquido

- do de 1 á 4 veces o más. El hidrocarburo puede seleccionarse entre las parafinas, cicloparafinas y aromáticos de 2 a aproximadamente 20, preferiblemente de 5 á 12 átomos de carbono por molécula. Entre los compuestos ejemplares se incluyen el n-pentano, n-hexano, n-heptano, isooctano, dodecano, ciclohexano, benceno, tolueno, xilenos y mezclas de los mismos. Preferiblemente el líquido de lavado es el mismo al que va a ser utilizado como un diluyente en la polimerización subsiguiente o de otro modo es compatible con él. La temperatura de tratamiento se lleva a cabo normalmente a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente a 25°C. si bien temperaturas que oscilan entre aproximadamente 0° á 100°C o más elevadas pueden ser utilizadas dependiendo del punto de ebullición o punto de congelación del líquido de tratamiento. Por lo general, el tratamiento de lavado se lleva a cabo sobre el agente reductor de magnesio/mezcla de cocatalizador de compuesto organoaluminio ya que la mezcla forma una masa friable. Sin embargo, está dentro del alcance de esta invención el lavar el agente reductor de magnesio antes de su contacto con el compuesto organoaluminio. Se especula que el tratamiento de lavado elimina algo de material que tiene un efecto nocivo sobre la cantidad de polímero realizada. En cualquier caso, el tratamiento de lavado es efectivo en mejorar sustancialmente la productividad del sistema catalizador preparado con el producto de lavado.

El término "en ausencia de cualquier diluyente extraño" (es decir, diluyente añadido) como se utiliza en toda la descripción y reivindicaciones significa excluir la introducción de cualquier disolvente complejante o cualquier diluyente inerte no complejante tal como un hidrocarburo.

- Desde luego el haluro orgánico por si mismo es un líquido.

Si se realiza un lavado exhaustivo de la mezcla de cocatalizador, se observa que es posible eliminar algo o todo el compuesto organoaluminio. Cuando la pérdida sea lo bastante para afectar adversamente al catalizador resultante, es necesario sustituirlo con material adicional ya que en su ausencia se obtiene un sistema catalizador inactivo.

El agente reductor de magnesio puede lavarse de cualquier forma conocida en la técnica. Por ejemplo el hidrocarburo inerte puede añadirse simplemente al agente reductor de magnesio y agitarse la mezcla y a continuación se deja reposar y el líquido sobrenadante se decanta. Alternativamente el líquido de lavado puede ser eliminado por filtración o utilización de una máquina centrífuga. Resulta frecuentemente deseable triturar en un molino de bolas el agente reductor de magnesio con el líquido de lavado de hidrocarburo inerte en ambas realizaciones donde el compuesto organoaluminio se encuentra ya presente y en las realizaciones donde no lo está. Además de la trituración en un molino de bolas, por supuesto, también pueden utilizarse la trituración en molino de piedras de sílex, en molino de varillas, trituration coloidal y similares.

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 es :

<u>Compuesto</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
<u>Componentes solubles de hidrocarburo</u>	
Di-n-pentilamagnesio	25,0
Decano	8,2
Di-n-decilmagnesio	1,1
n-pentóxido de magnesio	0,6

	<u>Compuesto</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
	<u>Componentes insolubles de hidrocarburo</u>	
	Cloruro de magnesio	55,2
	Magnesio	4,9
	Hidruro de cloromagnesio	2,3
	Cloruro de n-Pentilmagnesio	2,0
5	n-pentóxido de magnesio	0,7

Este análisis se representa para fines ilustrativos y no pretende limitar el alcance de la invención, Una variación sustancial en el análisis exacto del que se ha mencionado se obtiene si se utiliza un halógeno diferente o si se sustituye un radical organo distinto por el n-pentilo. Sin embargo, en todos los casos se encuentra presente una cantidad sustancial (por lo menos un 10% en peso) de cada uno del cloruro de magnesio y del diorganomagnesio. Se trata de la mezcla de reacción que es el agente reductor de magnesio como se define aquí.

Indudablemente la mayor parte de la porción soluble del agente reductor de magnesio se eliminará mediante esta etapa de lavado, pero la porción insoluble resultante tiene diferentes características a partir del Mg-Cl<sub>2</sub> simple preparado directamente.

Los compuestos organoaluminio preferidos son los compuestos de aluminio hidrocarbilo de fórmula R<sup>n</sup><sub>2</sub>AlZ en la cual R<sup>n</sup> es igual o diferente y está seleccionado a partir de los radicales alquilo y arilo que contienen de 1 á 12 átomos de carbono por molécula y Z es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo, Entre los compuestos ejemplares se incluyen el bromuro de dimetilaluminio, el cloruro de dietilaluminio, el hidruro de diisobutilaluminio, el cloruro de difenilaluminio, el cloruro de etilfenilaluminio y el bromuro de di-n-dodecilaluminio. Un compues

- [to preferido en la actualidad es el cloruro de dietilaluminio] Como se ha observado anteriormente, el compuesto organocalumini-  
nio puede añadirse bien antes o después del lavado pero en  
cualquier caso se añade antes de poner en contacto el agente  
5 reductor de magnesio con el tetrahaluro de titanio. Los com-  
puestos de fórmula  $AlR^3$ ,  $R^2AlX$  y  $R^2AlOR$  donde R" tienen  
el significado dado anteriormente y X es un átomo de halógeno  
preferiblemente cloro o bromo pueden ser también utilizados.  
Compuestos ejemplares son el trietilaluminio, dicloruro de  
10 etilaluminio y etóxido de dietilaluminio.

El tetrahaluro de titanio es bien un tetracloruro  
de titanio, etrabromuro de titanio o tetrayoduro de titanio,  
preferiblemente tetracloruro de titanio.

Entra dentro del alcance de esta invención el uso  
15 de uno o más adyuvantes, siendo estos compuestos orgánicos  
polares, es decir, bases de Lewis (compuestos donadores de  
electrones) bien premezclados con el componente organocalumi-  
nio o como una tercera entidad con el agente reductor de mag-  
nesio, compuesto organocaluminio y tetrahaluro de titanio o  
20 ambos. Los compuestos adecuados para este fin se describen  
en la Patente norteamericana número 3.642.746 que se cita  
aquí a título de referencia. Estos compuestos incluyen los  
alcoholatos, aldehidos, amidas, aminas, arsinas, ésteres,  
éteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, fosfitos, fosforamidas,  
25 sulfonas, sulfóxidos, y estibinas. Compuestos ejemplares  
incluyen el etóxido sódico, benzaldehido, acetamida, trieti-  
lamina, trioctilarsina, acetato de etilo, éter de dietilo,  
acetona, benzonitrilo, trifenilfosfina, trifenilfosfito,  
triamida de hexametilo fosfórico, sulfona de dimetilo, sulfó-  
30 xido de dibutilo y estibina de trietilo. Son particularmente

- [ preferidos la trietilamina y el fosfito de trifenilo. ]

Los adyuvantes preferidos en la actualidad son los ésteres de alquilo inferior del ácido benzoico que pueden sustituirse adicionalmente en la posición para respecto al grupo carboxilo con un radical monovalente seleccionado entre el grupo formado por -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR''', -OOCR''', -SH, -NH, -NR''',<sub>2</sub>, -NHCOR''', -NO<sub>2</sub>, -CN, -CHO, -COR''', -COOR''', -CONH<sub>2</sub>, -CONR''',<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R''', y -CF<sub>3</sub>. El grupo R''' es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Entre los compuestos ejemplares se incluyen el anisato de etilo (etil-p-metoxibenzoato), benzoato de etilo, benzoato de metilo, etil-p-dimetilaminobenzoato, etil-p-fluorobenzoato, isopropil-p-dietilaminobenzoato, butil-p-fluorobenzoato, n-propil-p-cianobenzoato, etil-p-trifluorometilbenzoato,

15 metil-p-hidroxibenzoato, metil-p-acetilbenzoato, metil-p-nitrobenzoato, etil-p-mercaptobenzoato y mezclas de los mismos. Los ésteres particularmente preferidos son el anisato de etilo y benzoato de etilo.

Generalmente cuando se polimeriza etileno, que es la utilidad preferida para los catalizadores de esta invención, no se utiliza ningún adyuvante. Por lo general se utiliza en las realizaciones menos preferidas de esta invención donde el catalizador se utiliza para la polimerización de propileno.

20

25 La relación molar del compuesto(s) organocaluminio respecto al adyuvante(s) se encuentra comprendida usualmente dentro de la gama de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 300:1. La relación de átomo del aluminio respecto al magnesio puede oscilar de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 4:1,

30 [ más preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximada-

- [ mente 2:1. La relación molar del compuesto de titanio respec-  
to al adyuvante(s) se encuentra generalmente comprendida  
aproximadamente dentro de la gama de 1:1 á 200:1. La rela-  
ción de átomo del aluminio respecto al titanio puede aproxi-  
5 madamente oscilar entre 20:1 á 10.000:1, más preferiblemente  
de 75:1 á 5.000:1.

El sistema catalizador de esta invención puede ser  
utilizado de forma soportada o sin soportar sobre un material  
en partículas que incluye sílice, sílice-alúmina, magnesia,  
10 carbonato de magnesio, cloruro de magnesio y alcóxidos de  
magnesio tal como metóxido de magnesio. La relación ponderal  
de tetrahaluro de titanio respecto al soporte puede variar  
aproximadamente de 0,05:1 á 1:1, más preferiblemente de 0,1:1  
á 0,3:1.

15 El sistema catalizador de esta invención es útil  
para la polimerización de mono-1-olefinas que tienen de 2 á  
8 átomos de carbono por molécula. Es de particular valor en  
la polimerización de polímeros de etileno y copolímeros de  
etileno y una menor cantidad de otra mono-1-olefina tal como  
20 propileno, 1-buteno ó 1-hexano. Es posible utilizar el siste-  
ma catalizador de esta invención que proporciona tales pro-  
ductividades elevadas para llevar a cabo dichas polimeriza-  
ciones, particularmente la polimerización de etileno y pred<sub>o</sub>  
minantemente mezclas de 1-olefina que contienen etileno en un  
25 diluyente inerte a una temperatura tal como se describe a  
continuación donde el polímero formado es insoluble en el  
diluyente líquido y es simplemente separado de la misma y  
utilizado sin ninguna etapa laboriosa de eliminación de cata-  
lizador.

30 [ Las condiciones de polimerización empleadas en el ]

- [ procedimiento son similares a las de otros procedimientos ]  
relacionados en los cuales un sistema catalizador que com-  
prende un tetrahaluro de titanio y un compuesto organoalumi-  
nio son utilizados. La temperatura de polimerización cae ge-  
5 neralmente dentro de la gama comprendida de 0 á 150°C, más  
preferiblemente entre 40 á 112°C aproximadamente. Se emplea  
cualquier presión parcial conveniente de etileno. Generalmen-  
te cae dentro de la gama comprendida aproximadamente entre  
10 á 500 psig (69 á 3447 kPa). La concentración de titanio  
10 puede variar también aproximadamente entre 0,0005 á 10, pre-  
feriblemente entre 0,001 á 2 átomos de miligramo por litro  
de diluyente.

Como es conocido en la técnica, el control del pe-  
so molecular del polímero puede llevarse a cabo en presencia  
15 de hidrógeno en el reactor durante la polimerización.

En general, el orden de carga de los varios compo-  
nentes al reactor consiste en la adición de agente reductor  
de magnesio lavado/mezcla de cocatalizador de compuesto or-  
ganoaluminio, luego el compuesto de titanio, el diluyente y  
20 finalmente hidrógeno si se utiliza. El diluyente es un hidro-  
carburo no reactivo bajo las condiciones usadas de polimeri-  
zación. Entre los ejemplos de diluyentes adecuados se inclu-  
yen el isobutano, n-heptano, ciclohexano y similares. El  
reactor y su contenido son entonces calentados a la tempera-  
25 tura deseada de polimerización, el monómero tal como etileno  
y comonómero, si se utilizan, son añadidos y comienza la po-  
limerización. Los tiempos de polimerización pueden variar  
aproximadamente de 0,1 á 5 horas o más.

Los polímeros resultantes son útiles para la fabri-  
30 [ cación por medio de equipo convencional de fibras, películas, ]

- [ artículos moldeados y similares. ]

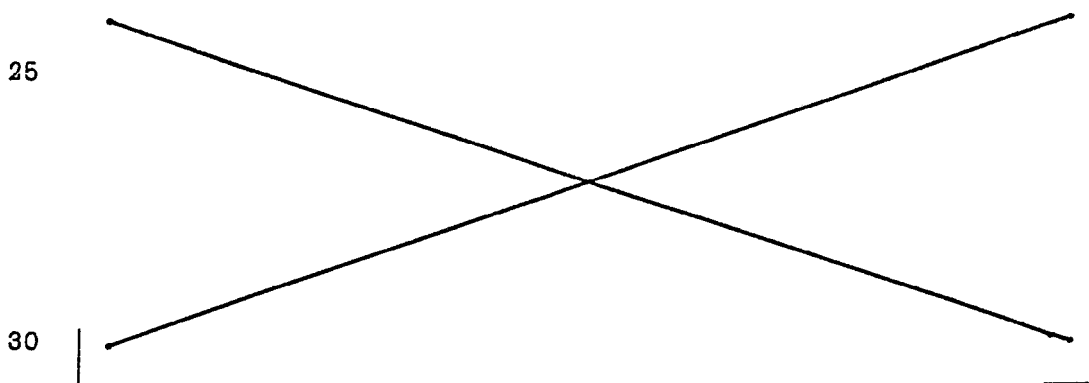
E J E M P L O

En un matraz seco equipado con un embudo cuentagotas, un condensador y un agitador se colocaron 60 g (2,47 átomos gramo) de un polvo de magnesio pasado por un tamiz de 50 mallas. Mientras se mantenía bajo agitación suave el metal de magnesio bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadieron lentamente a través del embudo 263,5 g. (2,47 moles) de cloruro de n-pentilo seco a una velocidad suficiente para mantener el haluro de alquilo sin reaccionar bajo reflujo suave. El tiempo de adición fué de 4 horas. Al término de la reacción, se añadieron 300 ml. de n-hexano seco al matraz y la mezcla agitada se calentó hasta ebullición y se sometió a reflujo durante 4 horas. Después de este tratamiento, el matraz se transfirió a una caja seca y se eliminó el hexano bajo presión reducida dejando detrás el reactivo reductor de magnesio como un residuo gris. Porciones del sólido en polvo fueron puestas individualmente en suspensión con un 25% en peso de solución de cloruro de dietilaluminio (DEAC) disuelto en n-heptano utilizando 3,4 ml. de la solución DEAC por gramo de agente reductor de magnesio. Además de esto, se utilizaron 5 ml. de n-heptano seco por gramo de agente reductor de magnesio. Se utilizaron porciones de 5 gramos de agente reductor de magnesio en la preparación de cada componente cocatalizador excepto en las operaciones 4 y 5 en las que se empleó una porción de 3,7 g. Cada mezcla se colocó en una botella de bebida de cristal de 12 onzas (355 ml.) con 50 g. de bolas de cerámica de 1/2" (1,27 cm), se tapó y se trituró por el tiempo indicado. El tratamiento de lavado, cuando se utilizó, consistió en diluir la suspensión tritura-

- [ da en un molino de bolas, con 6 veces su volumen de n-hexano ]  
(a menos que se especifique lo contrario) seguido de trituración durante 15 minutos, dejando en reposo la mezcla durante toda la noche decantándose el líquido, generalmente el mismo  
5 volumen que el n-hexano añadido. Porciones del cocatalizador fueron utilizadas en operaciones subsiguientes en las cuales se polimerizó etileno en ausencia de hidrógeno.

En un reactor agitado de un galón (3,87 litros),  
purgado con nitrógeno seco, se cargaron bajo un flujo de iso-  
10 butano con mezcla de cocatalizador, tetrahaluro de titanio y 2 litros de isobutano seco como diluyente, en el orden mencionado. El reactor y su contenido fueron calentados a 100°C, se añadió etileno para dar una presión parcial de 100 psig  
(689 kPa) y comenzó la polimerización. Después de cada opera-  
15 ción, se fué recuperando el polímero por evaporación del diluyente y etileno y se determinó el peso del polímero recuperado.

El número de tratamientos de lavado usado para cada cocatalizador, peso del tetracloruro de titanio cargado  
20 (como titanio) relaciones de átomo calculadas de Al/Mg y Al/Ti, duración de la operación en minutos, y productividad en g. de polímero por g. de titanio se representa en la tabla siguiente:



80

25

20

15

10

5

## T A B L A

Polymerización de Etileno

Opera- ción No.	No. de lava- dos	Líquido(s) de lavado agente re- ductor de magnesio	Miligras mos ti- tanic/ Atomos	Relaciones átomos ini- ciales Al/Mg Al/ti	Produ- tividad catali- zador g/g Ti	Tiempos polimeri- zación, minutos	Tiempos tri- turación, co- catalizador Horas	Observaciones
1	0	ninguno	0,004	0,73 215	1.300.000	60	1/4	Control
2	1	n-hexano	0,001	0,73 900	3.700.000	60	1/4	Invención
3	2	n-hexano	0,001	0,73 900	6.100.000	60	1/4	invención
4	0	ninguno	0,002	0,73 430	2.400.000	60	6	control
5	1	n-hexano	0,002	0,73 430	5.500.000	60	6	invención
6	2	n-hexano	0,004	0,73 215	750.000	8	6	invención
7	2	n-hexano	0,001	0,73 900	2.100.000	21	6	invención, el mismo cocatalizador que en la operación 6.
8	5	n-hexano	0,001	0,73 900	Rastro	60	6	control debido a la eliminación de coca- talizador.
9	5	n-hexano	0,001	0,73 <sup>1</sup> 900	7.200.000	25	6	invención, el mismo catalizador que en la operación 7.
10	2	n-hexano	0,001	0 <sup>2</sup>	4.400.000	60	6	invención
11	2	tolueno, <sup>3</sup> hexano	0,001	0 <sup>2</sup>	4.800.000	60	6	invención

- 
- 1) Se añadieron 3,2 ml 25% en peso de solución DEAC al cocatalizador lavado para sustituir el DEAC inicial eliminado por el tratamiento de lavado.
  - 2) No se añadió inicialmente ningún DEAC a la suspensión de agente reductor de magnesio. Después del tratamiento de lavado, se añadió suficiente solución DEAC para dar una relación de Al/Mg calculada de 0,73 y una relación de Al/Ti de 900.
  - 3) La suspensión de agente reductor de magnesio se lavó primeramente con tolueno y luego con n-hexano.

5

Como se ha indicado por los grupos en la tabla, la fuente del agente reductor de magnesio utilizado en la preparación del cocatalizador empleado en las operaciones agrupadas juntas fué el mismo. Sin embargo, se utilizaron métodos preparativos idénticos para la producción de cada agente reductor de magnesio preparado. Así, los resultados de cada grupo se comparan regularmente entre si, es decir, las operaciones 1-3 por si mismas, las operaciones 4-5 por si mismas, las operaciones 6-9 propiamente dichas y las operaciones 10-11 por si mismas.

10

15

Las operaciones de control 1 y 4 son representativas de los resultados de productividad obtenidos utilizando un cocatalizador triturado en un molino de bolas el cual no ha sido lavado con un hidrocarburo después de la trituración y a las relaciones de átomo de metal utilizadas. Las operaciones 2, 3, 5, 6, 7 y 9 muestran una producción incrementada de polietileno cuando el cocatalizador ha sido lavado de 1 á 2 veces con un hidrocarburo adecuado. Los sistemas catalizadores de las operaciones 6, 7 y 9 eran tan activos que fué necesario terminar prematuramente cada operación antes de los 60 minutos debido a que no era posible controlar la temperatura de polimerización a o cerca de los 100°C. La

20

25

30

operación 8 indica que lavando el cocatalizador 5 veces con

- [ el volumen de hidrocarburo utilizado por lavado (aproximada-  
mente 6 veces el volumen de cocatalizador) ha eliminado sus-  
tancialmente todo el DEAC presente inicialmente en el cocata-  
lizador. Puesto que el cocatalizador es inactivo en ausencia  
5 de un compuesto organoaluminio adecuado fué necesario susti-  
tuirlo para obtener un sistema activo como se ha ejemplifi-  
cado por la operación 9. Las operaciones 10 y 11 muestran  
que cuando se lava sólomente la porción de agente reductor  
de magnesio de la mezcla de cocatalizador con un hidrocarburo  
10 se obtiene un cocatalizador muy activo cuando se añade  
DEAC al agente reductor de magnesio tratado. La operación 11  
muestra que el lavado con un hidrocarburo aromático seguido  
de un lavado con una parafina proporciona resultados compara-  
bles a un lavado de parafina solamente.

15 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  
de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor  
20 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 por  
las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera  
25 aconsejar la práctica.

30 [  ]

- [ 1) Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende añadir un haluro orgánico lentamente al magnesio en ausencia de cualquier diluyente complejante para formar un agente reductor de magnesio; poner en contacto dicho agente reductor de magnesio con un compuesto organoaluminio para formar una mezcla de cocatalizador; y después poner en contacto dicha mezcla de cocatalizador con un tetrahaluro de titanio para formar un catalizador; caracterizándose dicho procedimiento porque dicho agente reductor de magnesio se lava con un hidrocarburo líquido no reactivo.

5  
10  
15 2). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho tetrahaluro de titanio es tetracloruro de titanio.

3). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque dicho agente reductor de magnesio se lava con el hidrocarburo inerte antes de ponerlo en contacto con dicho compuesto organoaluminio.

20 4). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado porque dicho agente reductor de magnesio se lava con dicho hidrocarburo inerte después de ponerlo en contacto con dicho compuesto organoaluminio.

25 5). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 4), caracterizado porque una cantidad adicional de dicho compuesto organoaluminio es añadida después del lavado con  
30 [ el hidrocarburo inerte. ]

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

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

8). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto organoaluminio tiene la fórmula  $R''_2AlZ$  en la cual  $R''$  es un radical alquilo o arilo que contiene de 1 á 12 átomos de carbono por molécula y  $Z$  es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.

9). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo líquido no reactivo se encuentra seleccionado entre las parafinas, cicloparafinas e hidrocarburos aromáticos que tienen de 2 á 20 átomos de carbono por molécula.

10). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación atómica del aluminio respecto al magnesio se encuentra comprendida dentro de la gama de 0,1: á 4:1.

11). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo líquido no reactivo está seleccionado entre el grupo formado por n-pentano, n-hexano, n-heptano, isooctano, dodecano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

12). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 11), caracterizado por la trituración de una suspensión del agente reductor en dicho hidrocarburo.

13). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 11) ó 12), caracterizado porque dicho haluro orgánico es cloruro de n-pentilo.

14). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el lavado se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre los 0 y 100°C.

15). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 14), caracterizado porque la temperatura de lavado es la temperatura ambiente.

16). Un procedimiento para la producción de un catalizador de polimerización de olefinas y subsiguiente método de polimerización que se realiza poniendo en contacto por lo menos una mono-1-olefina bajo condiciones de polimerización con un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones anteriores.

17). Un procedimiento para la producción de un catalizador

- [ lizador de polimerización de olefinas, según la reivindica-  
ción 16), caracterizado porque dicha olefina comprende prin-  
cipalmente etileno.

5 18). Un procedimiento para la producción de un cata-  
lizador de polimerización de olefinas, según la reivindica-  
ción 17), caracterizado porque dicha polimerización se lleva  
a cabo en presencia de un diluyente líquido y a una tempera-  
tura tal que el polímero formado sea insoluble en dicho di-  
luyente.

10 19). Un procedimiento para la producción de un cata-  
lizador de polimerización de olefinas, según la reivindica-  
ción 18), caracterizado porque la temperatura oscila entre  
los 40 y 112º C.

15 20). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UN  
CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS".

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,  
que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por  
una sola cara.

MADRID, 25 de Abril de 1.977.

20

P.A.

*Modesto Polo*  
P. P.

25

30

[