

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	470502 ^{A1}
21	ES	
22	FECHA DE PRESENTACION	5-6-78

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	77.489		6-6-77		Luxemburgo

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LAS ALFA-OLEFINAS"

71	SOLICITANTE (S)	(DCR.PI S.77/17)
	SOLVAY & CIE	

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

72	INVENTOR (ES)
	Charles BIENFAIT

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 69.012)
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

lfg

1 La presente invención se refiere a un procedimien-
to perfeccionado para la polimerización de las alfa-olefi-
nas. La invención se refiere igualmente a complejos catalí-
ticos sólidos utilizables para la polimerización de las al-
5 fa-olefinas y un procedimiento para preparar estos comple-
jos.

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

 Se conocen también, por las patentes belgas 791676
de 21-11-1972 y 799977 de 24-5-1973 a nombre de la Sociedad
Solicitante, sistemas catalíticos uno de cuyos constituyen-
tes se obtiene haciendo reaccionar entre sí:

- 15 (1) un compuesto oxigenado orgánico o un halogenuro de un
 metal, tales como el etanolato de magnesio o el diclo-
 ruro de magnesio,

 (2) un compuesto oxigenado orgánico de un metal de transi-
 ción, tal como el tetrabutolato de titanio, y
20 (3) un halogenuro de aluminio, tal como el dicloruro de etil-
 aluminio.

 Estos sistemas catalíticos son excepcionales por
las ventajas extremadamente importantes que presentan los
mismos. Así, su actividad y su productividad son muy ele-
25 vadas. Su preparación es extremadamente simple y no conduce

1 a ningún subproducto contaminante. Finalmente, la morfología del polímero obtenido permite polimerizar en suspensión
5 en continuo con un contenido relativo de polímero muy elevado y por tanto con una cantidad relativa de diluyente a tratar con recirculación muy pequeña.

10 Sin embargo, la utilización de sistemas catalíticos tales como el descrito antes presenta todavía un grave inconveniente, cuando se utilizan en un procedimiento en el que el polímero se obtiene directamente en forma de partículas. Se ha constatado, en efecto, que los polímeros obtenidos en partículas directamente con su intervención, aunque de granulometría regular, contienen un porcentaje relativamente elevado de partículas finas y tienen un grosor medio de partícula relativamente pequeño.

15 La morfología de las partículas de estos polímeros presenta por lo tanto problemas en el curso de su secado, su almacenamiento, su transporte, su manipulación y su aplicación por las técnicas conocidas de moldeo. Las tentativas realizadas hasta el presente para aumentar el grosor
20 medio de las partículas de los polímeros obtenidos directamente por polimerización mediante los sistemas catalíticos descritos antes no han sido completamente satisfactorias. Es así que se ha constatado que podía obtenerse un cierto aumento del diámetro medio de las partículas elevando la temperatura a la que se lleva el halogenuro de alumi-

1 nio utilizado. Este aumento del diámetro medio va acompaña-
do sin embargo desgraciadamente de una disminución del peso
específico aparente y de una ampliación importante de la dis
tribución granulométrica de las partículas.

5 El objeto principal de la presente invención es
por tanto la obtención, sin los efectos secundarios perju-
diciales antes mencionados, de poliolefinas cuyo porcenta-
je de partículas finas es reducido y cuyo grosor medio de
partícula es mayor.

10 Por otra parte, las poliolefinas son utilizadas ca-
da vez más frecuentemente en forma de polvos, es decir en
forma de partículas densas y regulares de las cuales un por
centaje importante presenta un diámetro medio superior a
250 micras, con preferencia superior a 500 micras.

15 Los polvos de poliolefinas son particularmente
apreciados para la aplicación por inyección. Otras salidas
interesantes de los polvos de poliolefinas son la realiza-
ción de revestimientos por diversas técnicas (revestimien-
to electrostático, revestimiento por pulverización, etc.) y
20 la utilización como aditivos, agentes de desmoldeo, ceras,
composiciones para pinturas, ligantes para productos texti-
les no tejidos, etc.

Otro objeto de la presente invención es la fabrica-
ción de polvos de poliolefinas por medio de procedimientos
de polimerización que dan directamente polímeros en forma

25

160578

1 de partículas que tienen las características morfológicas
de los polvos utilizados en los procedimientos mencionados
más arriba.

5 La invención está basada en el descubrimiento sor-
prendente de que una clase por completo particular de sis-
temas catalíticos descritos anteriormente permite obtener,
sin afectar a las ventajas inherentes de estos sistemas, po-
liolefinas en forma de partículas densas y duras, de diáme-
tro medio elevado, de distribución granulométrica estrecha
10 y de peso específico aparente elevado. Estas propiedades las
hacen particularmente aptas para ser utilizadas en forma de
polvos durante su transformación en objetos acabados.

La presente invención concierne por tanto a un
procedimiento para la polimerización de las alfa-olefinas
15 en el cual se opera en presencia de un sistema catalítico
que comprende un compuesto organometálico de un metal de
los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica y
un complejo catalítico sólido preparado haciendo reaccionar
entre sí:

- 20 (1) al menos un compuesto (M) seleccionado entre los com-
puestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogena-
dos del magnesio,
(2) al menos un compuesto (T) seleccionado entre los com-
puestos oxigenados orgánicos y los compuestos haloge-
nados del titanio,
25

1 (3) al menos un halogenuro de aluminio (A), seleccionándose
éste último entre los cloruros organoaluminicos de fórmula
general AlR_nCl_{3-n} en la cual R es un radical alcoholo que
comprende al menos 4 átomos de carbono y n es un número tal
5 que $1 \leq n \leq 2$.

Por compuestos oxigenados orgánicos del magnesio
y del titanio, se pretende designar todos los compuestos en
los que un radical orgánico cualquiera está unido al metal
por el intermedio del oxígeno, es decir todos los compues-
10 tos que comprenden al menos una secuencia de enlaces metal-
-oxígeno-radical orgánico por cada átomo de metal. Los ra-
dicales orgánicos unidos al metal por el intermedio del oxí-
geno son cualesquiera. Se seleccionan con preferencia entre
los radicales que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono y,
15 más particularmente, entre los que comprenden de 1 a 10 áto-
mos de carbono. Los mejores resultados se obtienen cuando
estos radicales comprenden de 2 a 6 átomos de carbono. Es-
tos radicales pueden ser saturados o insaturados, de cade-
na ramificada, de cadena recta o cíclicos; los mismos pue-
20 den igualmente estar sustituidos o contener heteroátomos,
tales como el silicio, el azufre, el nitrógeno o el fósfo-
ro, en su cadena. Se eligen con preferencia entre los radi-
cales hidrocarbureados y en particular entre los radicales
alcoholo (lineales o ramificados), alquenilo, arilo, ciclo-
25 alcoholo, arilalcoholo, alcoholarilo, acilo y sus derivados

1 sustituidos.

5 Por compuestos halogenados del magnesio y del titanio, se pretende designar todos los compuestos que comprenden al menos un enlace metal-halógeno. El halógeno unido al metal puede ser el flúor, el cloro, el bromo o el yodo. Con preferencia, el halógeno es el cloro.

10 Entre todos los compuestos oxigenados orgánicos y halogenados que convienen, se utilizan con preferencia los que no contienen más que enlaces metal-oxígeno-radical orgánico y/o enlaces metal-halógeno con la exclusión de cualquier otro enlace.

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

15 Los compuestos oxigenados orgánicos (M) pueden comprender, además de los radicales orgánicos unidos al magnesio por el intermedio del oxígeno, otros radicales. Estos otros radicales son con preferencia el oxígeno y los radicales inorgánicos unidos al metal por el intermedio del oxígeno tales como los radicales $-\text{OH}$, $-(\text{SO}_4)_{1/2}$, $-\text{NO}_3$, $-(\text{PO}_4)_{1/3}$, $-(\text{CO}_3)_{1/2}$ y $-\text{ClO}_4$. Pueden tratarse igualmente de radicales orgánicos unidos directamente al magnesio por el carbono.

25 Entre los compuestos (M) que entran en la familia de los compuestos oxigenados orgánicos del magnesio, se

160578

1

pueden citar:

5

10

15

20

25

160578

- los alcóxidos, tales como el metilato, el etilato, el isopropilato, el decanolato y el ciclohexanolato,
- los alcóhilaalcóxidos, tales como el etiletilato,
- los hidroxialcóxidos, tales como el hidroximetilato,
- los fenóxidos, tales como el fenato, el naftenato, el antracenato, el fenantrenato y el cresolato,
- los carboxilatos eventualmente hidratados, tales como el acetato, el estearato, el benzoato, el fenilacetato, el adipato, el sebacato, el ftalato, el acrilato y el oleato,
- los compuestos oxigenados nitrogenados orgánicos, es decir compuestos que comprenden secuencias de enlaces magnesio-oxígeno-nitrógeno-radical orgánico, tales como los oximatos, en particular el butiloximato, el dimetilglicoximato y el ciclohexiloximato, las sales de ácidos hidroxámicos y las sales de hidroxilaminas, en particular el derivado de la N-nitroso-N-fenil-hidroxilamina,
- los quelatos, es decir los compuestos oxigenados orgánicos en los cuales el magnesio posee al menos una secuencia de enlaces normales del tipo magnesio-oxígeno-radical orgánico y al menos un enlace de coordinación para formar un heterociclo en el que está incluido el magnesio, tales como los enolatos y en particular el acetilacetato, así como los complejos obtenidos a partir de

- 1 los derivados fenólicos que poseen un grupo electrodonante por ejemplo en posición orto o meta con relación al grupo hidroxilo y en particular el 8-hidroxiquinoleinato,
- 5 - los silanolatos, es decir compuestos que comprenden secuencias de enlaces magnesio-oxígeno-silicio-radical hidrocarburado, tales como el trifenilsilanolato.

Debe quedar bien entendido que entran igualmente en el marco de la invención los compuestos oxigenados orgánicos del magnesio siguientes:

- 10 - los compuestos que comprenden varios radicales orgánicos diferentes, tales como el metoxietilato de magnesio,
- los alcóxidos y fenóxidos complejos del magnesio y de otro metal, tales como $Mg\sqrt{Al(OR)_4} / 2$ y $Mg_3\sqrt{Al(OR)_6} / 2$, y
- 15 - las mezclas de dos o de varios de los compuestos oxigenados orgánicos del magnesio antes definidos.

Entre los compuestos halogenados del magnesio (M), se pueden citar:

- 20 - los dihalogenuros del tipo comercial que se denominan convencionalmente "anhidros" y que son de hecho dihalogenuros hidratados que contienen una molécula y menos de agua por molécula de dihalogenuro; los dicloruros de magnesio "anhidros del comercio" son un ejemplo típico de estos compuestos;
- 25 - los dihalogenuros complejados por medio de diversos donantes de electrones, como por ejemplo los complejos con el

- 1 amoníaco, tales como $MgCl_2 \cdot 6NH_3$, $MgCl_2 \cdot 2NH_3$, y los complejos con los alcoholes, tales como $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ y $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$,
- 5 - los dihalogenuros hidratados que contienen más de una molécula de agua por molécula de dihalogenuro, tales como $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ y $MgCl_2 \cdot 2H_2O$,
- 10 - los compuestos que comprenden, además del enlace magnesio-halógeno, un radical inorgánico, unido al magnesio por el intermedio del oxígeno, tal como un radical hidroxilo, como en $Mg(OH)Cl$ y $Mg(OH)Br$,
- 15 - los compuestos que comprenden, además del enlace magnesio-halógeno (con preferencia el enlace magnesio-cloro) un enlace magnesio-radical orgánico, con preferencia un enlace magnesio-radical hidrocarburado (tal como se define anteriormente), como en $Mg(C_2H_5)Cl$ y $Mg(C_6H_5)Cl$,
- 20 - los productos de la hidrólisis de los halogenuros (con preferencia de los cloruros) hidratados de magnesio, siempre que estos productos contengan todavía enlaces magnesio-halógeno,
- 25 - las composiciones mixtas que comprenden compuestos halogenados y oxigenados del magnesio. Ejemplos típicos de estas composiciones son los halogenuros (con preferencia los cloruros) básicos de magnesio tales como $MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$, $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 7H_2O$ y $MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$,
- 25 - las mezclas de dos o varios de los compuestos halogenados

1 del magnesio definidos arriba.

Por último, debe quedar bien entendido que la utilización de dos o varios compuestos tales como los que se han definido antes entra igualmente en el marco de la presente invención.

Del mismo modo, la utilización de compuestos de magnesio que contienen a la vez un enlace magnesio-halógeno y un radical orgánico tal como se ha definido arriba unido al magnesio por el intermedio del oxígeno, forma igualmente parte de la invención. Los compuestos de este tipo que dan los mejores resultados son, bien entendido, los cloroalcoxidos y los clorofenóxidos tales como $Mg(OCH_3)Cl$, $Mg(OC_2H_5)Cl$ y $Mg(OC_6H_5)Cl$, por ejemplo.

Los mejores resultados se obtienen cuando el compuesto (M) del magnesio es un dialcóxido.

Los reactivos (2) utilizados para preparar los complejos catalíticos según la invención son compuestos (T) del titanio. Se utilizan con preferencia los compuestos del titanio tetravalente por el hecho de que los mismos son la mayoría de las veces líquidos y en todo caso con mayor frecuencia y más solubles que aquéllos en los que el metal se encuentra en una valencia inferior a 4. Los compuestos oxigenados orgánicos (T) del titanio utilizables como reactivos (2) pueden igualmente ser compuestos que comprenden enlaces metal-oxígeno y los compuestos condensados que compren-

1 den secuencias de enlaces metal-oxígeno-metal, con tal que los mismos contengan también al menos una secuencia de enlace metal-oxígeno-radical orgánico por molécula.

5 Se pueden representar los compuestos oxigenados orgánicos (T) por la fórmula general $\left[\text{TiO}_x(\text{OR})_{4-2x} \right]_n$ en la que R representa un radical orgánico tal como se ha definido anteriormente, donde x es un número tal que $0 \leq x \leq 1,5$ y donde n es un número entero. Se prefiere utilizar los compuestos oxigenados orgánicos en los que x es tal que
10 $0 \leq x \leq 1$ y n es tal que $1 \leq n \leq 6$.

La utilización de compuestos oxigenados orgánicos (T) que comprenden varios radicales orgánicos diferentes entra igualmente en el marco de la presente invención.

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

- 15
- los alcóxidos, tales como $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OnC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OnC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OiC}_4\text{H}_9)_4$, y $\text{Ti}(\text{O-terc. C}_4\text{H}_9)_4$,
 - los fenóxidos, tales como $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$,
 - los oxialcóxidos, tales como $\text{TiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
 - 20 - los alcóxidos condensados, tales como $\text{Ti}_2\text{O}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_6$,
 - los carboxilatos, tales como $\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_4$,
 - los enolatos, tales como el acetilacetato de titanio,

Entre los compuestos halogenados (T) del titanio, se pueden citar:

- 25
- los tetrahalogenuros, tales como TiCl_4 , TiBr_4 ,

- 1 - los halogenuros complejados por medio de diversos donantes de electrones, tales como $TiCl_4 \cdot 6NH_3$, $TiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$, $TiCl_4 \cdot C_4H_8O_2$,
- 5 - los halogenuros complejos de titanio y de un metal alcalino, tales como K_2TiCl_6 y la Na_2TiCl_6 ,
- los oxihalogenuros, tales como $TiOCl_2$,
- los halogenoalcóxidos, tales como $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OiC_4H_9)_2Cl_2$.

10 Los mejores resultados se obtienen con los tetraalcóxidos del titanio.

Ni que decir tiene que la utilización de varios compuestos (T) diferentes del titanio entra igualmente en el marco de la invención.

15 Puede ser ventajoso, para la fabricación de polímeros de alfa-olefinas de distribución amplia de pesos moleculares, utilizar además al menos un compuesto de metal de transición suplementario (reactivo (4)) para preparar los complejos catalíticos sólidos de la invención. Este compuesto suplementario es entonces un compuesto (Z) seleccionado entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados del zirconio.

20

Estos compuestos (Z) responden en todos sus puntos a las definiciones y limitaciones enunciadas anteriormente en relación con los compuestos (T).

25
160578

Como ejemplos de compuestos de zirconio (Z) utiliza-

1 bles, se pueden citar:

- los alcóxidos, tales como $Zr(OC_4H_9)_4$,
- los fenóxidos, tales como $Zr(OC_6H_5)_4$,
- los oxialcóxidos, tales como $Zr/OZr(OC_2H_5)_3/4$,
- 5 - los carboxilatos, tales como $Zr(OOGCH_3)_4$, $Zr(C_2O_4)_2$,
- los enolatos, tales como el acetilacetonato de zirconio,
- los tetrahalogenuros, tales como $ZrCl_4$ y ZrF_4 ,
- los halogenuros complejados por medio de diversos donantes de electrones, tales como $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$, $ZrCl_4 \cdot 4NH_3$ y
- 10 $ZrCl_4 \cdot 4C_5H_5N$,
- los oxihalogenuros, tales como $ZrOF_2$ y $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$,
- los halogenoalcóxidos, tales como $Zr(OC_4H_9)Cl_3$,

Los mejores resultados se obtienen con los tetraalcóxidos y el tetracloruro de zirconio.

15 En este modo de realización particular de la invención, se prefiere utilizar estos diferentes compuestos (T) y (Z) como se describe en la patente belga 840378 presentada el 5-4-1976 a nombre de la Sociedad Solicitante, cuyo contenido es aplicable en todos sus puntos al presente modo particular de realización de la invención.

20 Los complejos catalíticos sólidos utilizables según la presente invención se preparan finalmente a partir de reactivos (3) que deben ser cloruros organoaluminicos de fórmula general AlR_nCl_{3-n} en la que R y n son tales como se han definido anteriormente.

25

160578

1 Estos reactivos (3) son con preferencia cloruros organoaluminicos que responden a la fórmula general antes indicada en la cual R es un radical alcoholo, lineal o ramificado, que comprende de 4 a 18 átomos de carbono y en la
5 cual n vale de 1 a 1,5.

 Cuando el radical alcoholo es ramificado, la cadena lateral es con preferencia única y corta, y en particular un grupo metilo. Con preferencia, el radical ramificado es un radical "iso" único, es decir un radical en el cual el
10 grupo sustituyente está en posición α con respecto al carbono terminal del radical.

 Los mejores resultados se obtienen cuando los cloruros organoaluminicos responden a la fórmula arriba indicada en la cual R es un radical alcoholo, lineal o ramificado, que comprende de 4 a 18 átomos de carbono, y en la cual
15 n vale 1. Cloruros orgánicos que responden a esta definición son por ejemplo los dicloruros de n-butil- y de isobutilaluminio, de n-octil- y de isooctilaluminio, de n-hexadecilaluminio, de n-octadecilaluminio. Un cloruro organoaluminico muy particularmente preferido y fácilmente asequible es el dicloruro de isobutilaluminio $\left[\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2 \right]$.
20

 La elección del reactivo (3) es una característica esencial de la invención. Es, en efecto, la naturaleza de este reactivo la que, de modo sorprendente, constituye la
25 base de la mejora sensible de la morfología de las poliole-

1 finas obtenidas según el procedimiento de la invención.

La utilización de varios cloruros organoalumínicos diferentes no queda excluida del marco de la invención, con la condición de que los radicales alcohilo contenidos
5 en cada uno de ellos contengan al menos 4 átomos de carbono.

Estos cloruros organoalumínicos pueden prepararse, eventualmente "in situ" y con preferencia previamente a su utilización, particularmente por mezcla de los trialcohol-
10 aluminios correspondientes con cloruros de aluminio que con-
tienen más cloro que el cloruro que se desea obtener. Ni
que decir tiene que el alcance de la invención no se limita a la utilización de cloruros organoalumínicos constitui-
dos exclusivamente por compuestos que responden a la fórmula
15 general antes mencionada, sino que aquélla se extiende a
los productos técnicos que contienen, además de una propor-
ción sustancial de estos compuestos, subproductos tales como los reactivos que han servido para su preparación. Se
prefiere, sin embargo, que estos productos contengan al
20 menos 80% en peso de cloruros organoalumínicos que respon-
den a la fórmula general.

Se pueden preparar los complejos catalíticos sólidos de la invención a partir de los reactivos (1), (2), (3) y eventualmente (4) anteriores según todos los métodos que
25 induzcan una reacción química entre ellos.

1 Se prefiere realizar la reacción de formación de los
complejos en medio líquido. Para hacer esto, se puede ope-
rar en presencia de un diluyente, especialmente cuando los
5 reactivos no son líquidos por sí mismos en las condiciones
operatorias o cuando no hay bastante cantidad de reactivos
líquidos. Cuando se hace uso de un diluyente, éste se se-
lecciona generalmente entre aquéllos que son capaces de di-
solver al menos uno de los reactivos y en particular entre
10 los alcanos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos que
comprenden de 4 a 20 átomos de carbono como por ejemplo el
isobutano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el bence-
no, el tolueno, etc. Se pueden utilizar también disolventes
polares como los éteres y los alcoholes que comprenden de
15 1 a 12 átomos de carbono (etanol y éter dietílico, por ejem-
plo), el tetrahidrofurano, la piridina, el cloruro de me-
tileno, etc. Cuando se utiliza un diluyente que disuelve al
menos uno de los reactivos, se prefiere que la concentra-
ción total del o de los reactivos disueltos sea superior a
20 5% en peso y con preferencia a 20% en peso con relación al
diluyente.

En todos los casos, tanto si se utiliza un diluyente
como si hay suficiente cantidad de reactivos líquidos en
las condiciones de operación, el medio de reacción se pre-
senta en la forma de un líquido relativamente viscoso en el
25 que pueden encontrarse materias sólidas en estado dispersa-

1 do.

El orden de adición de los reactivos es cualquiera. Los reactivos, (3) pueden, en particular, ser introducidos en el medio de reacción en no importa qué momento de la pre
5 paración del complejo catalítico sólido.

Por razones de comodidad, se prefiere sin embargo preparar estos complejos catalíticos sólidos según uno de los métodos siguientes:

- 10
- 1) se ponen en presencia el reactivo (1) y el reactivo (2) mezclándolos progresivamente o añadiéndolos uno a otro; se añade a continuación progresivamente el reactivo (3);
 - 2) se mezcla, con preferencia rápidamente, el reactivo (2) y el reactivo (3), y se añade luego el reactivo (1);
 - 15 3) se mezclan simultáneamente y progresivamente los tres reactivos.

Cualquiera que sea el método seleccionado, se prefiere por tanto que la adición del reactivo (3) se haga al final de la preparación de los complejos catalíticos, es decir lo más pronto mientras que los reactivos (1) y (2) están puestos en presencia. Los mejores resultados se obtienen cuando el reactivo (3) se utiliza después que los reactivos (1) y (2) se han puesto en presencia en su totalidad.

20

Los métodos de preparación de los complejos catalíticos sólidos según la invención se extienden igualmente a la utilización, en lugar de los reactivos (1) y (2) preformados,

1 de magnesio, de un compuesto orgánico hidroxilado tal como un alcohol y del reactivo (2).

5 La preparación de complejos catalíticos semejantes se describe en la patente belga 819609 del 6-9-1974 a nombre de la Sociedad Solicitante cuyo contenido es aplicable en todos sus puntos al presente modo particular de realización de la invención.

10 La presión a la que se efectúa la preparación de los complejos catalíticos, la velocidad de adición de los reactivos y la duración de su contacto no son factores críticos. Por razones de comodidad, se trabaja generalmente a la presión atmosférica; la velocidad se elige en general de tal manera que no se provoque un calentamiento brusco del medio de reacción debido a una autoaceleración eventual de la

15 reacción; la duración puede variar generalmente entre 5 minutos y 12 horas. Se agita generalmente el medio de reacción de tal manera que se favorezca su homogenización durante toda la duración de la reacción. La reacción puede realizarse de modo continuo o discontinuo.

20 La temperatura a la que se ponen en presencia el reactivo (1) y el reactivo (2) no es crítica. Por razones de comodidad, se selecciona generalmente entre 200 y -50°C, con preferencia entre 150°C y la temperatura ambiente (25°C). Por el contrario, cuando se procede a la preparación de los

25 complejos catalíticos haciendo reaccionar el reactivo (3)

1 con la mezcla resultante de la puesta en presencia del re-
activo (1) y el reactivo (2), se constata, de manera sor-
prendente, que la temperatura a la que se realiza esta reac-
5 ción ejerce una influencia sobre la morfología del polvo
de poliolefina obtenido finalmente. Siendo iguales todas
las restantes condiciones, es posible reforzar la acción
favorable del cloruro organoaluminico conforme a la inven-
ción sobre el grosor, la dureza y la granulometría de las
partículas de la poliolefina y sobre su peso específico apa-
10 rente, eligiendo convenientemente la temperatura a la que
se añade este reactivo (3) al producto resultante de la mez-
cla previa de los reactivos (1) y (2). Esta temperatura,
que generalmente es superior a 0°C e inferior a la tempera-
tura de ebullición a la presión ordinaria del cloruro or-
15 ganoaluminico, está comprendida con preferencia entre 30 y
65°C. Los mejores resultados se obtienen entre aproximada-
mente 45 y 60°C. La preparación de los complejos catalíti-
cos conforme a la invención puede terminarse ventajosamente
por un tratamiento de maduración efectuado a una temperatu-
20 ra generalmente equivalente o superior a aquélla a la que
tiene lugar la reacción con el reactivo (3) durante un pe-
ríodo de tiempo no crítico que va de 5 minutos a 12 horas
en general, con preferencia durante al menos 1 hora.

La cantidad de compuesto (M), de compuesto (T) y de
25 cloruro organoaluminico (A) a utilizar con preferencia, se

1 precisan a continuación.

5 La cantidad del o de los compuestos (T) a utilizar se define con relación a la cantidad total del o de los compuestos (M) utilizados. Dicha cantidad puede variar en gran medida. En general, aquélla está comprendida entre 0,01 y 10 átomos-gramo (at-g) de metal presente en el compuesto (T) por at-g de magnesio presente en el compuesto (M). Se ha observado que los comportamientos de los complejos catalíticos de la invención son óptimos cuando se utiliza una relación comprendida entre 0,025 y 5 at-g de titanio por 10 at-g de magnesio. El mejor compromiso entre la productividad (es decir, la cantidad de polímero producida referida a la cantidad de complejo catalítico utilizada), y la actividad específica (es decir, la cantidad de polímero producida referida a la cantidad de titanio y/o de zirconio utilizada) de los complejos catalíticos, por una parte, y la morfología de la poliolefina obtenida, por otra parte, se alcanza cuando esta relación varía entre aproximadamente 15 0,10 y 2 at-g por at-g.

20 La cantidad de cloruro organoaluminico a utilizar se define igualmente con relación a la cantidad total del o de los compuestos (M) utilizada. Dicha cantidad puede variar igualmente en gran medida. En general, está comprendida entre 1 y 100 moles de cloruro organoaluminico por mol de compuesto (M). Con preferencia, esta cantidad está com- 25

1 prendida entre 1 y 20 moles por mol. El mejor compromiso
(tal como se define más arriba) se obtiene cuando esta rela-
ción está comprendida entre 2 y 10 moles por mol.

5 Los complejos catalíticos de acuerdo con la invención
son sólidos. Son insolubles en los alcanos y los cicloalca-
nos utilizables como diluyentes. Pueden utilizarse en poli-
merización tal como se obtienen, sin ser separados del medio
de la reacción de preparación. Se pueden, sin embargo, se-
parar de este medio de reacción, en particular cuando se
10 preparan en presencia de un disolvente polar, por cualquier
medio conocido. Cuando el medio de reacción es líquido, se
puede utilizar por ejemplo la filtración, la decantación o
la centrifugación.

15 Después de la separación, los complejos catalíticos
pueden lavarse para eliminar los reactivos en exceso de los
que podrían estar impregnados todavía. Para este lavado, se
puede utilizar cualquier diluyente inerte, y por ejemplo
los que son utilizables como constituyentes del medio de
reacción tales como los alcanos y los cicloalcanos. Después
20 del lavado, los complejos catalíticos pueden secarse, por
ejemplo por barrido mediante una corriente de nitrógeno seco,
o a vacío.

25 El mecanismo de la reacción de formación de los com-
plejos catalíticos de la invención no se conoce. El análi-
sis elemental de los complejos catalíticos, después de su

1 separación y lavado, demuestra que se trata con toda segu-
ridad de complejos químicamente enlazados, producidos por
reacciones químicas, y no del resultado de mezclas o de fe-
nómenos de adsorción. En efecto, es imposible disociar el
5 uno o el otro de los constituyentes de estos complejos uti-
lizando métodos de separación puramente físicos.

Los sistemas catalíticos de acuerdo con la invención
comprenden igualmente un compuesto organometálico que sir-
ve de activador. Se utilizan los compuestos organometálicos
10 de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la
Tabla Periódica, tales como los compuestos organometálicos
del litio, del magnesio, del zinc, del aluminio o del esta-
ño. Los mejores resultados se obtienen con los compuestos
organoalumínicos.

15 Se pueden utilizar compuestos totalmente alcoholados
cuyas cadenas alcoholadas comprenden de 1 a 20 átomos de
carbono y son rectas o ramificadas tales como por ejemplo
el n-butil-litio, el dietilmagnesio, el dietilzinc, el te-
traetilestaño, el tetrabutilestaño y los trialcoholalumi-
20 nios.

Se pueden utilizar igualmente los hidruros de alco-
hilmetales en los cuales los radicales alcoholo comprenden
igualmente de 1 a 20 átomos de carbono tales como el hidru-
ro de diisobutilaluminio y el hidruro de trimetilestaño. Son
25 igualmente convenientes los alcoholhalogenuros de metales

1 en los cuales los radicales alcohilo comprenden también de
1 a 20 átomos de carbono tales como el sesquicloruro de etil
aluminio, el cloruro de dietilaluminio y el cloruro de dii-
sobutilaluminio.

5 Se pueden utilizar igualmente compuestos organoalumí-
nicos obtenidos haciendo reaccionar trialcoholaluminios o
hidruros de dialcoholaluminios cuyos radicales comprenden
de 1 a 20 átomos de carbono con diolefinas que comprenden
de 4 a 20 átomos de carbono, y más particularmente los com-
10 puestos denominados isoprenilaluminios.

Para la fabricación de ciertas calidades de poliole-
finas, se prefiere utilizar los trialcoholaluminios cuyas
cadenas de alcohilo son rectas y comprenden de 1 a 18 áto-
mos de carbono. Se constata en efecto, de manera totalmen-
15 te sorprendente, que cuando estos compuestos sirven como
activadores para los complejos catalíticos preparados con-
forme a la invención, es decir haciendo intervenir un reac-
tivo (3) que es un cloruro organoalumínico tal como se de-
fine más arriba, las distribuciones de los pesos molecula-
20 res de las poliolefinas obtenidas son más amplias, permane-
ciendo iguales todas las condiciones restantes, que las de
las poliolefinas obtenidas en presencia de complejos cata-
líticos preparados haciendo uso de los reactivos (3) habi-
tuales (dicloruro de etilaluminio).

25 Este resultado inesperado (distribución ensanchada

1 de los pesos moleculares) es particularmente ventajoso cuando la poliolefina está destinada a la fabricación de objetos de grandes dimensiones tales como tonesles y grandes recipientes por medio de técnicas de extrusión-soplado.

5 El procedimiento de la invención se aplica a la polimerización de las olefinas con insaturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 20, y con preferencia de 2 a 6 átomos de carbono, tales como el etileno, el propileno, el buteno-1, el 4-metilpenteno-1 y el hexeno-1. El procedimiento se aplica igualmente a la copolimerización de estas olefinas entre sí, así como con diolefinas que comprenden de 4 a 10 20 átomos de carbono con preferencia. Estas diolefinas pueden ser diolefinas alifáticas no conjugadas tales como el hexadieno-1,4, diolefinas monocíclicas tales como el 4-vinilciclohexeno, el 1,3-divinilciclohexano, el ciclopentadieno o el ciclooctadieno-1,5, diolefinas alicíclicas que tienen un puente endocíclico tales como el dicitlopentadieno o el norbornadieno y las diolefinas alifáticas conjugadas 15 tales como el butadieno y el isopreno.

20 El procedimiento de la invención se aplica particularmente bien a la fabricación de homopolímeros del etileno y de copolímeros que contienen al menos 90% en moles y con preferencia 95% en moles de etileno.

25 La polimerización puede efectuarse según cualquier procedimiento conocido: en solución o en suspensión en un

1 disolvente o un diluyente hidrocarbonado o incluso en fase
gaseosa. Para los procedimientos en solución o en suspensión,
se utilizan disolventes o diluyentes análogos a los emplea-
dos para la preparación del complejo catalítico; éstos son
5 con preferencia alcanos o cicloalcanos tales como el isobu-
tano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el
metilciclohexano o sus mezclas. Se puede conducir igualmen-
te la polimerización en el monómero o uno de los monómeros
mantenido en estado líquido. Es particularmente ventajoso
10 utilizar procedimientos de polimerización en los cuales los
polímeros se generan directamente en forma de partículas.
Entre estos procedimientos se prefieren los procedimientos
de polimerización en suspensión en un diluyente hidrocarbo-
nado líquido en las condiciones de polimerización que, des-
pués de la separación del monómero que no ha reaccionado y
15 del diluyente, proporcionan, en presencia de los sistemas
catalíticos de la invención, partículas de polímero que tie-
nen las características morfológicas de los polvos utiliza-
dos en los procedimientos de transformación mencionados an-
teriormente.

20 La presión de polimerización está comprendida en gene-
ral entre la presión atmosférica y 100 kg/cm^2 , con prefe-
rencia 50 kg/cm^2 . La temperatura se selecciona generalmen-
te entre 20 y 200°C . Dicha temperatura está comprendida,
25 con preferencia, entre 60 y 120°C , a fin de obtener direc-

1 tamente el polímero en forma sólida. No se observa degrada-
ción alguna de la morfología de las partículas de poliole-
fina obtenidas en presencia de los sistemas catalíticos de
5 la invención cuando se baja la temperatura de polimerización
en esta zona preferida. Por el contrario, cuando los comple-
jos catalíticos sólidos se preparan a partir de los reacti-
vos (3) habituales de la técnica anterior, se constata que
la disminución de la temperatura de polimerización ejerce
un efecto nefasto sobre la morfología de la poliolefina ob-
10 tenida (las partículas son más finas y menos duras).

La polimerización puede efectuarse en continuo o
en discontinuo.

El compuesto organometálico y el complejo catalítico
pueden añadirse por separado al medio de polimerización.
15 Igualmente, pueden ponerse en contacto, a una temperatura
comprendida entre -40 y 80°C , durante un período de tiempo
que puede alcanzar hasta 2 horas, antes de introducirlos en
el reactor de polimerización. Se pueden poner también en
contacto en varias etapas o incluso añadir una parte del com-
20 puesto organometálico antes del reactor o aun añadir varios
compuestos organometálicos diferentes.

La cantidad total de compuesto organometálico utili-
zada puede variar en gran medida. Dicha cantidad está com-
prendida en general entre 0,02 y 50 milimoles por dm^3 de
25 disolvente, de diluyente o de volumen del reactor, y con

1 preferencia entre 0,5 y 2,5 milimoles por dm^3 .

5 La cantidad de complejo catalítico utilizada se determina en función del contenido en titanio del complejo catalítico. Dicha cantidad se selecciona en general de tal manera que la concentración esté comprendida entre 0,001 y 2,5 y con preferencia entre 0,01 y 0,25 mat-g de titanio o de zirconio por dm^3 de disolvente, de diluyente o de volumen del reactor (mat-g = miliátomos-gramo).

10 La relación de las cantidades de compuesto organometálico y de complejo catalítico no es tampoco crítica. Dicha relación se selecciona en general de tal manera que la relación compuesto organometálico/titanio expresada en moles/at-g sea superior a 1 y con preferencia superior a 10.

15 El peso molecular medio, y por tanto el índice de fluidez (melt index) de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención puede regularse por la adición al medio de polimerización de uno o de varios agentes de modificación del peso molecular como el hidrógeno, el zinc o el cadmio-diétilo, los alcoholes o el anhídrido carbónico.

20 El peso específico de los homopolímeros fabricados según el procedimiento de la invención puede regularse igualmente por la adición al medio de polimerización de un alcóxido de un metal de los grupos IVa y Va de la Tabla Periódica. Así, es posible fabricar polietilenos de peso específico intermedio entre el de los polietilenos de alta densidad

25

1 clásicos y el de los polietilenos preparados según un procedimiento a alta presión.

Entre los alcóxidos que son adecuados para esta regulación, son particularmente eficaces los de titanio y vanadio cuyos radicales contienen de 1 a 20 átomos de carbono cada uno. Se pueden citar entre ellos $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti[\overline{OCH_2CH(CH_3)_2}]_4$, $Ti(OC_8H_{17})_4$ y $Ti(OC_{16}H_{33})_4$.

El procedimiento de la invención permite fabricar poliolefinas con productividades muy elevadas. Así, en la homopolimerización del etileno, la productividad expresada en gramos de polietileno por gramo de complejo catalítico utilizado sobrepasa regularmente 10.000 y en ciertos casos 20.000. La actividad referida a la cantidad de metales de transición presente en el complejo catalítico es igualmente muy elevada. En la homopolimerización del etileno, igualmente expresada en gramos de polietileno por at-g de titanio utilizado, aquélla sobrepasa regularmente 200.000. En los casos más favorables, aquélla es superior a 500.000. En todos los casos, aquélla está al menos al nivel de las actividades conferidas a los sistemas catalíticos sólidos preferidos de la técnica anterior, que comprenden los complejos catalíticos sólidos preparados a partir de dicloruro de etilaluminio como reactivo (3), y aquélla es incluso superior a menudo a estas actividades.

25

Por esta causa, el contenido en residuos catalíticos

160578

1 de los polímeros fabricados según el procedimiento de la in
vención es extremadamente bajo. Más particularmente, el con
tenido de metales de transición residual es excesivamente
pequeño. Ahora bien, son los derivados de los metales de
5 transición los que resultan especialmente molestos en los
residuos catalíticos debido a los complejos coloreados que
forman con los antioxidantes fenólicos habitualmente utili-
zados en las poliolefinas y al carácter tóxico de dichos me
tales.

10 En el procedimiento de la invención, el contenido de
los polímeros en residuos perjudiciales es tan pequeño que
se puede ahorrar el tratamiento de purificación (por ejem-
plo un tratamiento con alcohol), que es obligado cuando el
contenido en residuos catalíticos es elevado y que es una
15 operación costosa en materias primas y en energía y requie-
re inmobilizaciones considerables.

Los polvos de poliolefina fabricados de acuerdo con
la invención se caracterizan, así pues, por una morfología
notable y pueden ser utilizados en esta forma. Es el caso,
20 en particular, de los polvos de polímeros de etileno. Las
poliolefinas obtenidas según la invención pueden, sin em-
bargo, ser granuladas y utilizarse en forma de gránulos se-
gún las técnicas de moldeo convencionales: por inyección,
por extrusión, por extrusión-soplado, por calandrado, etc.

25 Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar

1 la invención y no limitan el alcance de la misma.

Ejemplos 1 a 4 y ejemplo comparativo 5R

Se utilizan los reactivos siguientes:

- 5 (1) etilato de magnesio $Mg(OC_2H_5)_2$, vendido por Dynamit Nobel,
- (2) tetrabutolato de titanio $Ti(OC_4H_9)_4$, vendido por Dynamit Nobel,
- (3) diferentes cloruros organoalumínicos definidos a continuación.

10 Se prepara una solución madre (S) calentando juntamente, a $150^\circ C$, bajo agitación y durante 2 horas, 9 moles del reactivo (2) y 4,5 moles del reactivo (1). En esta mezcla, la relación atómica Ti/Mg tiene por tanto un valor de aproximadamente 2 at-g/at-g. A 500 ml de la solución madre (S),

15 en la que se ha producido una disolución casi completa del reactivo (1) y que se ha enfriado previamente, se añaden 1000 ml de hexano, a fin de obtener una solución de aproximadamente 500 g/litro.

20 Los diferentes cloruros organoalumínicos utilizados son:

- en el ejemplo 1, dicloruro de isobutilaluminio, $Al(iC_4H_9)_2Cl_2$;
- en el ejemplo 2, dicloruro de n-butilaluminio, $Al(nC_4H_9)_2Cl_2$;
- 25 - en el ejemplo 3, dicloruro de n-octilaluminio, $Al(nC_8H_{17})_2Cl_2$;
- 160578

- 1 - en el ejemplo 4, dicloruro de n-octadecilaluminio,
 $\text{Al}(\text{nC}_{18}\text{H}_{37})\text{Cl}_2$;
- en el ejemplo comparativo 5R, dicloruro de etilaluminio,
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$.

5 Los cloruros organoalumínicos utilizados según los ejemplos 1 y 5R son productos comerciales vendidos por Sche ring.

Los cloruros organoalumínicos utilizados según los ejemplos 2, 3 y 4 se han preparado, de modo conocido, por
10 reacción del trialcoholaluminio correspondiente con tricloruro de aluminio.

Estos cloruros organoalumínicos se utilizan en forma de soluciones en hexano de 400 g/litro. Dichos compuestos se añaden progresivamente a fracciones de soluciones madre
15 (S), diluidas como se indica más arriba, a una temperatura de aproximadamente 50°C y bajo agitación, durante aproximadamente 90 minutos. Al final de esta adición, la mezcla de reacción se somete a una maduración durante 1 hora a 60°C. La cantidad de cloruro organoalumínico utilizada en cada
20 uno de los ejemplos es tal que la relación molar cloruro organoalumínico/etilato de magnesio vale aproximadamente 10.

Los complejos catalíticos así formados se utilizan como tales, sin separarse de su medio de reacción, en ensa-
25 yos de polimerización cuyas condiciones generales se definen

1 a continuación.

5 Se introducen cantidades determinadas de complejo catalítico y 0,5 milimoles de trietilaluminio en un autoclave de 1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano. La temperatura del autoclave se lleva a continuación a aproximadamente 85°C. Se introduce etileno a una presión parcial de 10 kg/cm² e hidrógeno a una presión parcial de 4 kg/cm².

10 Se prosigue la polimerización durante 1 hora bajo agitación manteniendo la presión total constante por adición continua de etileno. Después de 1 hora, se desgasifica el autoclave y se recoge el polietileno así producido.

En la Tabla I se indican las condiciones particulares de cada ensayo, los resultados obtenidos y las características morfológicas de los polietilenos fabricados.

15 En esta Tabla, y en los ejemplos que siguen:

- PSA significa "peso específico aparente" del polímero, y se expresa en kg/dm³;
- D significa "dureza" del polímero, y se expresa en porcentaje. Esta dureza se aprecia midiendo el PSA del polímero, de modo conocido, por vertido, antes y después de una trituración de 6 segundos de duración en un triturador de láminas que gira a más de 20.000 revoluciones por minuto. La dureza está dada por la fórmula empírica

20
$$\frac{\text{PSA antes de la trituración}}{\text{PSA después de la trituración}} \times 100 (\%)$$

25

160578

- 1 Cuanto más alto es el valor obtenido, más duras son las partículas de polímero;
- 5 - La distribución granulométrica G del polímero se expresa también en porcentaje y se mide después de trituración en las condiciones definidas antes.
- 10 - MI representa el índice de fluidez del polietileno, expresado en g/10 min, y medido según la norma ASTM-D 1238-70.
- 15 - La cantidad de suspensión de complejo catalítico utilizada se expresa indirectamente por el peso, en mg, de titanio que contiene la misma.
- HLMI representa el índice de fluidez del polietileno bajo carga elevada, expresado en g/10 min, y medido según la norma ASTM-D 1238-70.
- La relación HLMI/MI es representativa de la extensión de la distribución de los pesos moleculares. Es tanto más elevada cuanto más amplia es la distribución.

20

25

160578

160578 25 20 15 10 5 1

TABLA I

Ejemplo Nº	1	2	3	4	5 R
Naturaleza del cloruro organoaluminico (reactivo (3))	Al(iC ₄ H ₉)Cl ₂	Al(nc ₄ H ₉)Cl ₂	Al(nc ₈ H ₁₇)Cl ₂	Al(nc ₁₈ H ₃₇)Cl ₂	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂
Cantidad de complejo catalitico utilizada (mg Ti) (+ 10 % aproximadamente)	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5
Cantidad de polietileno (PE) recogida (g)	83	113	70	96	62
Actividad especifica (g PE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	13800	18800	14500	16000	12900
MI	0,88	3,76	3,06	3,18	0,62
PSA antes de la trituración (kg/dm ³)	0,33	0,35	0,37	0,31	0,31
PSA después de la trituración "	0,35	0,35	0,36	0,33	0,33
D (%)	94	100	aproximadamente 100	94	94

(continúa)

1

5

10

15

20

25

160578

Tabla I (continuación)

Ejemplo N°	1	2	3	4	5 R
G, porcentajes acumulados de partículas de diámetro medio:					
inferior a 44 micras	0	0	0	0	0
" a 100 micras	2	1	2	0,5	2
" a 125 micras	3,5	2	5	1,5	7
" a 250 micras	20	36	19	37	60
superior a 500 micras	58	33	55	16	6
Diámetro medio de las partículas (mm)	0,54	0,33	0,51	0,30	0,22

1 La tabla I demuestra que la utilización de los clo-
ruros organoalumínicos que responden a la definición de la
invención como reactivos (3), (ejemplos 1 a 4) conduce, con
5 actividades catalíticas mejoradas, a polietilenos que con-
tienen una proporción de partículas gruesas netamente su-
perior a la presente en los polietilenos obtenidos con el
reactivo (3) habitual de la técnica anterior (ejemplo 5R).

Ejemplos 6 y 7R

El ejemplo 7R se da a título comparativo.

10 Se preparan complejos catalíticos conforme a los
ejemplos anteriores, excepto que los reactivos (2) y (1)
se mezclan de tal manera que la relación atómica Ti/Mg
sea aproximadamente 1,2 at-g/at-g, que la cantidad de clo-
ruro organoalumínico utilizada es tal que la relación molar
15 cloruro organoalumínico/etilato de magnesio vale aproxima-
damente 3,5, y que el cloruro organoalumínico se añade a
una temperatura de aproximadamente 30°C.

20 En el ejemplo 6, el complejo catalítico se prepa-
ra haciendo uso de dicloruro de isobutilaluminio como clo-
ruro organoalumínico.

En el ejemplo 7R, el complejo catalítico se prepa-
ra haciendo uso de dicloruro de etilaluminio como cloruro
organoalumínico.

25 Los complejos catalíticos obtenidos se utilizan en
forma de suspensiones en el medio que ha servido para prepa

1 rarlos para efectuar ensayos de polimerización del etileno en condiciones generales absolutamente idénticas a las descritas en los ejemplos precedentes.

5 Las características morfológicas de los polietilenos obtenidos se recogen en la Tabla II.

TABLA II

Ejemplo Nº	6	7 R
10 Naturaleza del cloruro organoaluminico (reactivo (3))	$Al(iC_4H_9)Cl_2$	$Al(C_2H_5)Cl_2$
PSA del polietileno - antes de la trituración (kg/dm ³)	0,35	0,34
- después de la trituración "	0,37	0,38
15 D (%)	94	89
G porcentajes acumulados de partículas de diámetro medio:		
inferior a 44 micras	0	0
" a 100 "	2	7
" a 125 "	8	20
" a 250 "	27	77
20 superior a 500 "	46	5
diámetro medio de las partículas (mm)	0,41	0,17

Se constata, por tanto, que los resultados ventajosos de la utilización de cloruros organoaluminicos (reactivos (3)) que responden a la definición de la invención se mantienen a pesar de las modificaciones importantes de

1 las relaciones molares entre los reactivos.

Ejemplos 8 a 12

5 Se preparan complejos catalíticos conforme a los ejemplos 1 a 5R haciendo uso de dicloruro de isobutilaluminio como cloruro organoaluminico.

Sin embargo, la solución en hexano de este reactivo se añade a la solución madre (S) a temperaturas variables.

10 Se efectúan ensayos de polimerización del etileno con los complejos catalíticos así preparados en las condiciones generales descritas en los ejemplos 1 a 5R.

Las condiciones particulares de cada ensayo, los resultados obtenidos y las características morfológicas de los polietilenos fabricados se recogen en la Tabla III.

15

20

25

160578

TABLA III

Ejemplo N°	8	9	10	11	12
Temperatura a la que se añade el cloruro organoaluminico (reactivo (3)) (°C)	0	30	45 ⁺	60	a reflujo
Cantidad de complejo catalítico utilizada (mg Ti) (\pm 10 % aproximadamente)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7
Cantidad de polietileno (PE) recogida (g)	62	82	66	95	97
Actividad específica (g PE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	9700	12800	10300	14800	13500
MI	0,57	0,73	0,64	3,8	1,25
PSA antes de la trituración (kg/dm ³)	0,24	0,29	0,32	0,31	0,32
PSA después de la trituración	0,32	0,32	0,33	0,33	0,34
D (%)	75	91	97	94	94

TABLA III (continuación)

Ejemplo Nº	8	9	10	11	12
G porcentajes acumulados de partículas de diámetro medio:					
inferior a 44 micras	0	0	0	0	0
" a 100 "	0	0	0	0	1
" a 125 "	1	0,5	0,5	0,5	3
" a 250 "	52	15	13	5	20
superior a 500 "	1	30	42	65	42
Diámetro medio de las partículas (mm)	0,25	0,40	0,45	0,60	0,41

(+) La maduración subsiguiente se efectúa a 45°C en lugar de 60°C.

1 Se constata, así pues, que en el caso particular de
la utilización de dicloruro de isobutilaluminio como reac-
tivo (3), los resultados relativos a la morfología del po-
límero y los compartimientos del catalizador son superiores
5 cuando la temperatura a la que se utiliza este compuesto es
superior a 30°C. Además, el aumento de la temperatura a la
que se añade este compuesto no entraña disminución alguna
del PSA ni ampliación de la distribución granulométrica.

Ejemplos 13 a 15 y ejemplos comparativos 16R a 18R

10 Se preparan complejos catalíticos conforme a los
ejemplos 1 a 5R haciendo uso de dicloruro de isobutilalumi-
nio, utilizado a 50°C, como compuesto organoaluminico en
los ejemplos 13 a 15, y de dicloruro de etilaluminio, uti-
lizado a 30°C, en los ejemplos 16R a 18R.

15 Se efectúan ensayos de polimerización del etileno
con los complejos catalíticos así preparados en las condi-
ciones generales descritas en los ejemplos 1 a 5R, pero ha-
ciendo uso de los compuestos organoaluminicos siguientes co-
mo activadores de los sistemas catalíticos:

- 20 - trietilaluminio, $Al(C_2H_5)_3$ en los ejemplos 13 y 16R;
- trioctilaluminio, $Al(C_8H_{17})_3$ en los ejemplos 14 y 17R;
- trioctadecilaluminio, $Al(C_{18}H_{37})_3$ en los ejemplos 15 y 18R.

Las condiciones particulares de cada ensayo, los
resultados obtenidos y las características de los polieti-
lenos fabricados, se recogen en la Tabla IV.

25

160578

TABLA IV

Ejemplo N°	13	14	15	16R	17R	18R
Naturaleza del cloruro organoaluminico (reactivo (3))	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂					
Naturaleza del compuesto organoaluminico (activador)	Al(C ₂ H ₅) ₃	Al(C ₈ H ₁₇) ₃	Al(C ₁₈ H ₃₇) ₃	id.13	id.14	id.15
Cantidad de complejo catalitico utilizado (mg Ti)	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
Cantidad de PE recogida (g)	55	142	79	78	90	116
Actividad especifica (g PE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄)	9800	25400	14100	11500	26500	17000
MI	0,52	0,78	0,11	0,79	0,54	0,20
HLMI	17,52	32,72	5,40	24,32	19,35	8
Relación HLMI/MI	33	42	49	30	35	38
PSA antes de la trituración (kg/dm ³)	0,33	0,20	0,31	0,32	0,25	0,27
PSA después de la trituración	0,35	0,26	0,31	0,35	0,31	0,32
D (%)	94	77	100	91	80	84

(continúa)

TABLA IV (continuación)

Ejemplo N°	13	14	15	16R	17R	18R
G porcentajes acumulados de partículas de diámetro medio:						
inferior a 44 micras	0	0	0	0	0	0
" a 100 "	1,5	1	1	2	1	0,5
" a 125 "	4,5	3	3,5	5,5	2,5	1,5
" a 250 "	15	20	20	71	56	43
superior a 500 "	65	65	44	7	2,5	5
Diámetro medio de las partículas (mm)	0,56	0,40	0,46	0,22	0,22	0,25

1

El exámen de esta Tabla permite llegar a la conclusión de que cuando se hace uso de cloruros organoalumínicos (reactivos (3)) conformes con la invención, se obtienen, en condiciones de polimerización estrictamente idénticas, polietilenos que, además de su morfología más ventajosa, presentan distribuciones de pesos moleculares más amplias que cuando los complejos catalíticos se preparan con el reactivo (3) preferido de la técnica anterior.

5

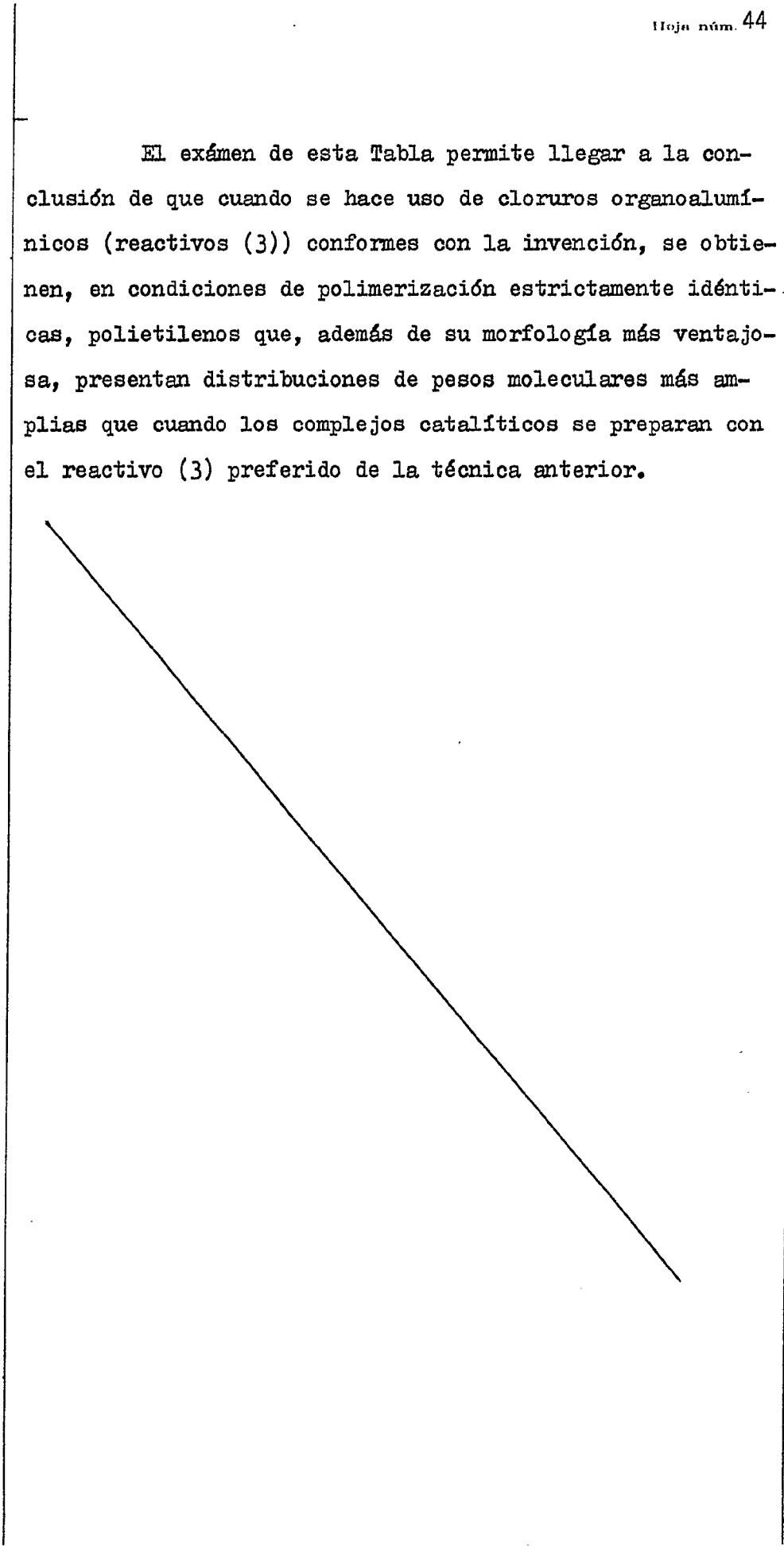
10

15

20

25

160578



1

REIVINDICACIONES

5

10

1ª.- Un procedimiento para la polimerización de las alfa-olefinas efectuado en presencia de un compuesto organometálico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla periódica y un complejo catalítico sólido preparado haciendo reaccionar entre sí: (1) al menos un compuesto (M) seleccionado entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de magnesio; (2) al menos un compuesto (T) seleccionado entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados de titanio; (3) al menos un halogenuro de aluminio(A) caracterizado por el hecho de que éste último se selecciona entre los cloruros organoaluminicos de fórmula general AlR_nCl_{3-n} en la cual R es un radical alcohilo que comprende al menos 4 átomos de carbono y n es un número tal que $1 \leq n \leq 2$.

15

20

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque R es un radical alcohilo que comprende de 4 a 18 átomos de carbono y n vale de 1 a 1,5.

25

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque R es un radical alcohilo

160578

1 que comprende de 4 a 8 átomos de carbono y n vale 1.

4^a.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3^a, caracterizado porque el cloruro organoaluminico es el dicloruro de isobutilaluminio.

5 5^a.— Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el compuesto (M) se selecciona entre los dialcóxidos de magnesio.

10 6^a.— Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el compuesto (M) se selecciona entre los dicloruros de magnesio.

15 7^a.— Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque el compuesto (T) se selecciona entre los compuestos del titanio que comprenden únicamente secuencias de enlaces metal-oxígeno-radical orgánico.

20 8^a.— Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque el complejo catalítico sólido se prepara haciendo reaccionar entre sí, además del compuesto (M), el compuesto (T) y el halogenuro de aluminio (A), un compuesto (Z) seleccionado entre los compuestos oxigenados orgánicos y los compuestos halogenados del zirconio.

25 9^a.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-

1 cación 8ª, caracterizado porque el compuesto (Z) se selecciona entre los tetraalcóxidos y el tetracloruro de zirconio.

5 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el complejo catalítico sólido se prepara utilizando el halogenuro de aluminio (A) al final de la preparación.

10 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado porque el halogenuro de aluminio (A) se utiliza después que el compuesto (M) y el compuesto (T) se han puesto en presencia en su totalidad.

15 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la temperatura del medio de reacción mientras que se utiliza el cloruro organoaluminico es superior a 0°C e inferior a su temperatura de ebullición a la presión atmosférica.

20 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque el hecho de que la temperatura del medio de reacción está comprendida entre 30 y 65°C.

25 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque las cantidades de compuestos (T) y (M) utilizadas para preparar el complejo catalítico sólido son tales que la relación entre la cantidad de titanio y la cantidad de magnesio está comprendida entre 0,025 y 5 at-g/at-g.

1 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque las cantidades de compuesto (M) y de cloruro organoaluminico (A) utilizadas para preparar el complejo catalítico sólido son tales que la relación entre la cantidad de cloruro organoaluminico y la cantidad de compuesto (M) está comprendida entre 1 y 20 moles por mol.

5
10 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado porque el compuesto organometálico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica se selecciona entre los compuestos organoaluminicos.

15 17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, caracterizado porque el compuesto organoaluminico es un trialcoholaluminio cuyas cadenas de alcoholilo son rectas y comprenden de 1 a 18 átomos de carbono.

20 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea un procedimiento de polimerización en el que el polímero se genera directamente en forma de partículas.

25 19ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18ª, caracterizado porque el procedimiento de polimerización es un procedimiento de polimerización en suspensión en un diluyente hidrocarbonado líquido en las condiciones de polimerización.

