

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES

11

12

22

NUMERO	473786
FECHA DE PRESENTACION	29 SET. 1978

10 A 1

5 MAR. 1979

(Case 28/77)

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
28133-A/77	30 Septiembre 1977	Italia

37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	

34 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN SISTEMA CATALITICO PARA LA HOMO- Y CO-POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS"

71 SOLICITANTE (S)
EUTECO, S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Via Galiani, 11 MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)
Renzo INVERNIZZI - Ferdinando LIGORATI - Maurizio FONTANESI

73 TITULAR (ES)
EUTECO, S.p.A.

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a sistemas catalíticos Ziegler particularmente apropiados para la homopolimerización y co-polimerización a baja presión, de alfa-olefinas,

5 Se conoce que en procedimientos similares el sistema catalítico está constituido, generalmente, por un sistema catalítico Ziegler formado por la combinación de un compuesto de metal de transición y un compuesto organo-metálico.

10 Se conoce también que el compuesto de metal de transición puede fijarse a un soporte, tal como por ejemplo Al_2O_3 , un aluminosilicato, SiO_2 , MgO , $MgCO_3$ o $Mg(OH)_2$. Sin embargo, los procedimientos de este tipo tienen la considerable desventaja de requerir, generalmente, un lavado final de los polímeros para purificar los productos obtenidos de residuos nocivos del sistema catalítico.

15 Se conoce también que la halogenación (generalmente fluoración) de soportes tal como por ejemplo Al_2O_3 , SO_2 , MgO o SiO_2 . Al_2O_3 resulta en un aumento considerable en la actividad del sistema catalítico, de modo que es posible evitar la operación costosa del lavado final del polímero, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes británicas nº 1.314.784 y 1.315.770.

20 Sin embargo, estos catalizadores no permiten una simple regulación del peso molecular medio del polímero. Los polímeros tienen, por lo general, un peso molecular medio muy elevado y un índice de fusión (medido según el método ASTM D1238, con un peso de 2,16 kg) muy próximo a cero. Por consiguiente son con frecuencia de difícil elaboración.

30 Se ha descubierto ahora un soporte para

el compuesto de metal de transición del sistema catalítico Ziegler, que permite el acoplamiento de las ventajas, y la eliminación de las desventajas, de ambos tipos de catalizadores que se han indicado antes; de este modo se obtiene:

5

a) una elevada actividad catalítica en la polimerización a bajas presiones (alrededor de 5 kg/cm²) y por tanto una productividad tal que es posible evitar cualquier lavado de los polímeros obtenidos;

10

b) fácil controlabilidad del peso molecular medio y del índice de fusión de los polímeros, y también de su cristalinidad y densidad.

15

Además el procedimiento para la obtención del complejo activo que se utilizará como el soporte es muy simple y eficaz y resulta en un soporte que no requiere estos tratamientos de activación convencionales que se llevan a cabo usualmente antes de poner en contacto el soporte con el compuesto de metal de transición.

20

Este soporte permite también, merced a su acentuada actividad y a su excelente estado de subdivisión utilizar solo la cantidad estrictamente estequiométrica del compuesto de un metal pesado del grupo IV hasta el grupo VI en la preparación del componente catalítico, mientras que en el arte conocido se utiliza usualmente un exceso de este compuesto.

25

30

El invento proporciona un sistema catalítico Ziegler formado por la combinación de un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de los Elementos según Mendeleef y un compuesto de un metal pesado del grupo IV, V o VI de dicho Sistema Periódico soportado sobre un vehículo, que

se caracteriza porque el vehículo es un complejo activo obtenido haciendo reaccionar una o mas aleaciones metálicas constituida cada una por dos o mas metales elegidos de entre Mg, Fe, Al, Ni, Cr y Zn, cloruro de hidrógeno gaseoso y uno o mas alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o alquilaromáticos en estado líquido o gaseoso, a una temperatura comprendida entre 60° y 300°C, comprendiendo dicho complejo activo:

5

10

15

20

25

30

(a) un contenido de grupos hidroxílicos alcohólicos libres del 1 al 2% en peso;

(b) un contenido de cloro del 15 al 70% en peso;

(c) un contenido de metal del 5 al 35% en peso;

(d) una porosidad de 0,1 a 1 cc/g; y

(e) un área superficial de 1 a 200 m²/g.

Las aleaciones metálicas pueden utilizarse en forma de un polvo, limaduras, doladuras, etc. El cloruro de hidrógeno puede ser puro o mezclarse con gases inertes tal como H₂, N₂ y He. Los alcoholes pueden hallarse en estado líquido o en forma de vapores. Los distintos tipos de aleaciones metálicas antes citadas proporcionan resultados completamente satisfactorios. Sin embargo, se prefieren, por lo general, las aleaciones de aluminio-magnesio.

Debe destacarse que la presencia simultánea de dos (o mas) metales favorece la obtención de propiedades óptimas en el complejo producido, merced a un efecto sinérgico.

Se apreciará también que para la reacción puede utilizarse una amplia gama de alcoholes. Se han obte

nido buenos resultados, por ejemplo, con alcoholes metílico, etílico, propílico, amílico y bencílico o con fenoles y cresoles. Se prefiere alcohol etílico y los alcoholes alifáticos ramificados, en particular alcohol isopropílico.

5

Además se apreciara que con una elección apropiada del alcohol puede favorecerse la obtención de valores óptimos de la porosidad de los complejos producidos.

10

La reacción entre los reactivos antes citados se produce rápidamente y puede llevarse a cabo asimismo en fase líquida como en fase gaseosa (o seca) (o sea, utilizando los vapores de alcohol).

15

Cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida, puede adicionarse un diluyente inerte tal como, por ejemplo, un hidrocarburo anhidro alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático (inferior a 5 ppm de agua) con un punto de ebullición superior o igual al del alcohol utilizado. Ejemplos de estos hidrocarburos son hexano, heptano, ciclohexano, tolueno, xileno, etc. Se prefiere el heptano y el ciclohexano.

20

Debe destacarse que eligiendo los parámetros de la reacción de forma apropiada pueden obtenerse complejos activos con las características deseadas, o sea el porcentaje en peso desecado de los grupos OH alcohólicos libres, de cloro, de metales y la porosidad y área superficial desecada.

25

Debido a que tanto la actividad específica del sistema catalítico final (expresada como kg de polímero obtenido/gramo de metal de transición/hora/atmósfera de olefina) como también las propiedades de los po-

30

límeros producidos, (tal como peso molecular medio, índice de fusión, cristalinidad, densidad específica, etc.), depende del total de las características del soporte es evidente que las condiciones de la reacción para la preparación del soporte se eligirá, de vez en cuando, en dependencia de las características que se desean para obtener los productos finales.

Los mejores valores para las características químicas y físicas del complejo activo están comprendidos dentro de los intervalos siguientes:

- contenido de grupo hidroxílico alcohólico libre entre 1 y 20% en peso (y de preferencia entre 3 y 10% en peso);
- contenido de cloro entre 15% y 70% en peso (y de preferencia entre 30% y 60% en peso);
- contenido de metal entre 5% y 35% en peso (y de preferencia entre 10% y 25% en peso);
- porosidad entre 0,1 y 1 cc/g (y de preferencia entre 0,3 a 0,7 cc/g);
- área superficial entre 1 y 200 m²/g (y de preferencia entre 5 y 100 m²/g).

De cuanto antecede se desprende que los valores utilizables para los parámetros de la reacción principal se encuentran también dentro de gamas relativamente amplias. La relación entre equivalentes de metal y moles de alcohol está comprendida, generalmente, entre 1:0,5 a 1:20, y de preferencia entre 1:1 y 1:10.

Cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida la cantidad de cloruro de hidrógeno utilizada es de preferencia tal que sature la fase de reacción líquida.

Cuando la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa la relación molar cloruro de hidrógeno/alcohol (en

forma de vapor) está comprendida por lo general entre 0,5:1 y 10:1, y de preferencia entre 1:1 y 5:1.

5 La gama de valores de los tiempos de reacción utilizable es relativamente amplia. Estos pueden variar entre 15 y 250 minutos y, de preferencia, entre 30 y 100 minutos.

10 Las temperaturas de la reacción son muy importantes por cuanto influyen las características básicas del complejo activo que se obtiene, tal como el porcentaje de grupos alcohólicos libres, la porosidad y el área superficial, así como la estructura cristalina.

15 Asimismo, dependiendo del tipo de alcohol utilizado la temperatura puede variar entre 60° y 300°C, y de preferencia entre 80° y 200°C.

Temperaturas de reacción superiores a 200°C resultan, por lo general, en concentraciones excesivamente bajas de los grupos de alcohol libres en los complejos activos obtenidos, que tienen, por consiguiente, una baja actividad catalítica.

20 Las presiones de la reacción no constituyen un factor crítico, aún cuando la reacción se lleve a cabo en fase gaseosa.

25 Por último debe indicarse que, mientras en la preparación en fase gaseosa, las condiciones de reacción se eligen de modo que se obtenga el complejo cristalino activo directamente en su estado final (sólido y seco), en la preparación bajo "condiciones húmedas", las condiciones operativas elegidas para aislar el complejo activo producido en el estado final (sólido y seco) tienen una influencia considerable sobre sus características químicas y físicas.

30

En particular, el tiempo, la presión y la temperatura de evaporación de los componentes volátiles determina, de forma sustancial, la estructura cristalina, la granulometría, la porosidad y el área superficial del complejo activo.

5

Por consiguiente, en la preparación bajo condiciones en húmedo, la separación del complejo activo producido del alcohol en exceso y diluyentes eventuales se lleva a cabo, ventajosamente, utilizando una temperatura de evaporación comprendida entre 100° y 200° y, de preferencia, entre 130° y 180°C, una presión comprendida entre 1 atmosferas y 100 mm de Hg y un tiempo comprendido entre 1 y 10 horas, y de preferencia entre 4 y 8 horas .

10

15

Luego se prepara el sistema catalítico mediante reacción del soporte antes descrito con un compuesto de un metal pesado del grupo VI del sistema periódico, y mediante activación subsiguiente del componente catalítico así formado por tratamiento con un compuesto organometálico de un metal del grupo I al grupo III del sistema periódico.

20

25

Los compuestos de los metales pesados se eligen, de preferencia entre los haluros, los oxihaluros, los alcoxi-haluros y los alcoholatos. Los metales pesados preferidos son titanio, vanadio y cromo.

De aquí que, por ejemplo, los compuestos apropiados son $TiCl_4$, $TiBr_4$, VCl_4 , $VOCl_3$, $VOBr_3$, CrO_2Cl_2 , $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O\ isoc_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $(Ti(O\ isoc_4H_9)_4)$, etc. Los mejores estuados se obtienen con $TiCl_4$.

30

La reacción entre el soporte y el compuesto de metal pesado se lleva a cabo bajo las condicio-

nes usuales descritas en el arte. Se apreciará que, como ya se ha indicado, el soporte permite el empleo de la cantidad estrictamente estequiométrica del compuesto de metal pesado con respecto a dicho soporte.

5 Por último los compuestos organometálicos pueden elegirse entre los metal-alquilos, los haluros o los hidruros de metal-alquilos, o aún los compuestos de Grignard. Estos metales pueden elegirse por ejemplo, entre Al, Zn, Mg, Na y Li.

10 Así pues los compuestos apropiados son, por ejemplo, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9)$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $(\text{Al}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{H})_2$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{MgBr}$, etc.

15 Los mejores resultados se obtienen, generalmente, con los aluminio-alquilos y los haluros o los hidruros de aluminio-alquilos y especialmente con aluminio-trietilo y aluminio-tri-isobutilo.

20 El sistema catalítico que constituye el objeto del presente invento es aplicable a la homopolimerización de las alfa-olefinas, y especialmente de etileno o propileno. La homopolimerización de las olefinas puede llevarse a cabo siguiendo cualquiera de los métodos usuales, tanto en fase gaseosa como en solución.

25 La regulación del peso molecular medio del polímero que se desea obtener puede lograrse, tanto por medio de la elección apropiada del soporte, preparado según el invento, como por medio de la adición de uno o más de los agentes de terminación de cadena usuales, tal como hidrógeno, alcoholes, CO_2 , zinc-alquilos y cadmio-alquilos.

30

Los polímeros obtenidos, y especialmente el polietileno producido, son sustancialmente lineales y típicamente tiene un índice de fusión comprendido entre 0,1 y 20, una cristalinidad comprendida entre el 50% y el 84% y una densidad comprendida entre 0,95 y 0,97. Debido a que el índice de fusión puede variar dentro de una gama de valores extremadamente amplia estos productos son prácticamente apropiados para cualquier tipo de elaboración, tal como, por ejemplo, extrusión, moldeo por soplado, etc.

A continuación se expondrán diversos ejemplos puramente con fines ilustrativos. Estos no deben considerarse como una limitación del invento. En los ejemplos el índice de fusión se determinó siguiendo el método ASTM D1238, con un peso de 2,16 kg, de no indicarse de otro modo.

EJEMPLO 1

En un reactor de vidrio tubular (con camisa y provisto de agitador) con un tabique poroso en el fondo se cargan 10 g de una aleación de Mg-Al en polvo, conteniendo 90% en peso de Mg y 8,5% en peso de Al (asi como impurezas de Mn (0,2%) y Zn (0,5%)). El reactor se seca primero a 140°C con nitrógeno anhidro y luego se mantiene esta temperatura durante la reacción.

Se introduce luego en el fondo, a través del tabique poroso, una mezcla gaseosa de HCl/alcohol etílico en una relación molar de 1:1 y con una relación de alimentación de HCl de 20 l/h.

Al cabo de 4 horas se obtiene un polvo con una granulometría comprendida entre 10 y 100 micras, un área superficial de 50 m²/g, una porosidad de 0,53 cc/g y un contenido de grupos de C₂H₅OH del 19% en peso.

Se trataron 10 g de este polvo con 100 cc de n-heptano anhidro conteniendo 2 cc de $TiCl_4$ durante 4 horas a la temperatura del ambiente. Luego se filtra y se seca durante 1 hora a 136°C.

5 Se obtiene un componente catalítico con-
teniendo 3,5% en peso de Ti, 64% en peso de Cl_2 , 21% en
peso de Mg y 2% en peso de Al.

Se dispersan 45 mg de este componente
catalítico en dos litros de n-heptano anhidro conteniendo
10 do 0,2 cc de aluminio-trietilo y se vierte el conjunto en
una autoclave de acero de 4 litros equipada con agitador.
Luego se lleva a cabo la polimerización de etileno a una
temperatura de 90°C y a una presión total de 5 kg/cm^2 (4
 kg/cm^2 de etileno y 1 kg/cm^2 de hidrógeno) durante un pe-
riodo de 30 minutos.
15

Se obtienen 500 gramos de polímero.
El rendimiento es de 5555 gramos de polietileno/g de cata-
lizador/hora/atmósfera de etileno. La actividad especifi-
ca del catalizador es de 158,5 kg de polietileno/g de Ti/
h/atmósfera de etileno.
20

El polímero obtenido tiene un índice
de fusión de 0,2 y una cristalinidad del 70%.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se lleva a cabo la pre-
paración del soporte catalítico siguiendo un proceso "hu-
medo", en vez de un proceso "en seco".
25

En un reactor de vidrio, equipado con
agitador y deshidratado a temperatura elevada se tratan
10 g de polvo de la misma aleación del ejemplo 1 con N_2
anhidro, con 100 cc de alcohol etílico anhidro y con HCl
gaseoso (caudal de alimentación 20 l/h) a una temperatu-
30

ra de reflujo durante 60 minutos. Luego se lleva a cabo la evaporación durante 4 horas, a 130°C y presión atmosférica, obteniéndose así un polvo con una granulometría comprendida entre 30 y 80 micras y con un contenido de grupos C_2H_5OH del 24% en peso.

5

Se tratan 10 g de este polvo con 100 cc de n-heptano anhidro conteniendo 1 cc de $TiCl_4$ durante 4 horas a la temperatura de reflujo y luego se efectúa el secado como en el ejemplo 1. Se obtiene un componente catalítico conteniendo 3% en peso de Ti, 61% en peso de Cl_2 , 22% en peso de Mg y 2% en peso de Al.

10

Se dispersan 80 mg de este componente catalítico en dos litros de n-heptano anhidro conteniendo 0,2 cc de aluminio-trietilo y la polimerización de etileno se lleva a cabo como en el ejemplo 1.

15

Se obtienen 720 g de polímero. El rendimiento es de 4.500 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno. La actividad específica del catalizador es de 150,0 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

20

El polímero obtenido tiene un índice de fusión de 0,21 y una cristalinidad del 71%.

EJEMPLO 3.

Esta muestra de control se ofrece para demostrar que operando bajo condiciones tales que se obtenga un complejo activo casi libre de OH alcohólico se reduce en gran manera la actividad del catalizador final obtenido.

25

El soporte se prepara como en el ejemplo 1 pero utilizando una temperatura de 310°C. Después de 4 horas de reacción se obtiene un polvo que tiene un contenido de grupos C_2H_5OH inferior al 1% en peso.

30

Se tratan 10 g de este polvo con TiCl_4 tal como se ha descrito en el ejemplo 1, obteniéndose así un componente catalítico conteniendo 0,8% en peso de Ti, 74% en peso de Cl_2 , 23% en peso de Mg y 2,1% en peso de Al.

5

Se dispersan 50 mg de este componente catalítico en dos litros de n-heptano anhidro conteniendo 0,2 cc de trietil-aluminio y la polimerización de etileno se lleva a cabo como en el ejemplo 1, pero con un tiempo de reacción de 1 hora.

10

Se obtienen 45 g de polímero. El rendimiento es de 225 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno y la actividad específica del catalizador es 28,1 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

15

El polímero obtenido tiene un índice de fusión de 0,04 y una cristalinidad del 55%.

EJEMPLO 4

Esta prueba se lleva a cabo como en el ejemplo 2 a excepción de que, en la preparación del complejo activo, la evaporación se lleva a cabo a 180°C (todavía durante 4 horas y a la presión atmosférica). El polvo así obtenido tiene un contenido de grupos $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ del 13% en peso.

20

Se tratan 10 g de este polvo con TiCl_4 como en el ejemplo 2, obteniéndose así un componente catalítico que contiene 1,5% en peso de Ti, 70% en peso de Cl_2 , 22% en peso de Mg y 2% en peso de Al.

25

Se dispersan 70 mg de este componente catalítico en dos litros de n-heptano anhidro conteniendo 0,2 cc de aluminio-trietilo y la polimerización del etileno

30

no se lleva a cabo como en el ejemplo 1.

Se obtienen 300 g de polímero. El rendimiento es de 2143 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno. La actividad específica del catalizador es de 142,8 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

El polímero obtenido tiene un índice de fusión de 0,1 y una cristalinidad del 69%.

EJEMPLO 5

10 10 gramos de polvo de aleación de Mg-Al conteniendo 88,9% en peso de Mg y 10% en peso de Al (así como impurezas de Mn (0,1%) y Zn (1%) se tratan como en el ejemplo 1 pero utilizando una mezcla gaseosa ternaria de HCl/alcohol etílico/H₂ en una relación molar de 1:1:1 y un caudal de alimentación de HCl de 20 l/h.

El polvo así obtenido tiene una granulometría de 10 a 110 micras, una porosidad de 0,6 cc/g y un contenido de grupos C₂H₅OH del 15% en peso.

20 Se tratan 10 g de este polvo con TiCl₄ como en el ejemplo 1, obteniéndose así un componente catalítico que contiene 2% en peso de Ti y 58% en peso de Cl₂.

25 Se dispersan 40 mg de este componente catalítico en dos litros de n-heptano anhidro conteniendo 0,2 cc de triisobutil-aluminio y la polimerización de etileno se lleva a cabo como en el ejemplo 1.

30 El rendimiento es de 3422 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno, y la actividad específica del catalizador es de 171,1 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

El polímero obtenido tiene un índice

de fusión de alrededor de 0,1 y una cristalinidad del 65%.

EJEMPLO 6

5 Se utilizan 100 mg del componente catalítico preparado en el ejemplo 5, junto con 0,2 cc de $AlClEt_2$, para polimerizar 2 litros de propileno líquido en la autoclave del ejemplo 1.

10 La reacción se lleva a cabo a 60°C, durante un período de 1 hora. Se obtienen 213 gramos de polímero. El rendimiento es de 2130 g de polipropileno/g de catalizador/hora. La actividad específica del catali- zador es de 106,5 kg de polipropileno/gramo de Ti/hora.

15 El polímero obtenido tiene un índice de flujo en fusión de 0,7 y un módulo G 60' a 100°C de 850.

EJEMPLO 7

Se trata, como en el ejemplo 1, 10 gramos de polvo de una aleación conteniendo 30% de Mg y 70% de Al.

20 Se obtiene un complejo activo, en forma de polvo, que tiene un contenido de grupos C_2H_5OH del 14% en peso y una porosidad de 1,0 cc/g.

25 Se tratan 10 g de este polvo con $TiCl_4$ como en el ejemplo 1, obteniéndose así un componen- te catalítico conteniendo 1% en peso de Ti.

30 Se dispersan 60 mg de este componente catalítico en dos litros de n-heptano anhidro conteniendo 0,2 cc de trietil-aluminio y la polimerización de etileno se lleva a cabo como en el ejemplo 1, pero con un - tiempo de reacción de 1 hora.

Se obtienen 180 g de polímero. El

rendimiento es de 750 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno. La actividad específica del catalizador es de 75 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

5 El polímero obtenido tiene un índice de fusión de 4 (medido según el método ASTM D1238, con un peso de 21,6 kg).

EJEMPLO 8.

10 Se llevan a cabo dos pruebas como en el ejemplo 1 a excepción de que, en vez de utilizar 0,2 cc de trietil-aluminio, se utiliza, respectivamente:

En el caso A: 0,2 cc de monocloruro de dietilaluminio;

En el caso B: 0,2 cc de triisobutil-aluminio.

15 Los resultados así obtenidos son respectivamente:

En el caso A:

- rendimiento de 3828 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmosfera de etileno;

20 - actividad específica de 109,3 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

En el caso B:

- rendimiento de 6380 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno.

25 - actividad específica de 182,2 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

Los polímeros obtenidos tienen, respectivamente, un índice de fusión de 0,1 (caso A) y 0,19 (caso B).

EJEMPLO 9

30 Se llevan a cabo tres pruebas como en el ejemplo 1 a excepción de que, en vez de utilizarse 2 cc

de $TiCl_4$ en 100 cc de n-heptano anhidro, se utiliza, respectivamente:

En el caso A: 100 cc de una solución conteniendo 25% en peso de $TiCl_2 (OC_4H_9)_2$ en n-heptano anhidro;

5 En el caso B: 100 cc de una solución conteniendo 25% en peso de $VOCl_3$ en n-heptano anhidro;

En el caso C: 100 cc de una solución conteniendo 25% en peso de CrO_2Cl_2 en CCl_4 .

10 Los tres componentes catalíticos obtenidos contienen, respectivamente:

En el caso A: 2,1% en peso de Ti;

En el caso B: 2,7% en peso de V;

En el caso C: 1,4% en peso de Cr.

15 Los tres catalizadores finales, obtenidos mediante activación con trietil-aluminio según el procedimiento del ejemplo 1, dan los resultados siguientes:

En el caso A:

- 20 - rendimiento de 1841 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno;
- actividad específica de 87,6 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno;

En el caso B:

- 25 - rendimiento de 2215 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno;
- actividad específica de 82,0 kg de polietileno/g de V/h/atmósfera de etileno;

En el caso C:

- 30 - rendimiento de 1495 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno;
- actividad específica de 106,7 kg de polietileno/g de

Cr/h/atmósfera de etileno.

EJEMPLO 10

5 Esta prueba se lleva a cabo como en el ejemplo 1, a excepción de que la polimerización se lleva a cabo a la misma presión total pero con diferente presión parcial del etileno (2 kg/cm²) y del hidrógeno (3 kg/cm²).

10 Se obtienen 205 g de polímero. El rendimiento es de 4555 g de polietileno/g de catalizador/hora/atmósfera de etileno y la actividad específica del catalizador es de 130,1 kg de polietileno/g de Ti/hora/atmósfera de etileno.

El polímero obtenido tiene un índice de fusión de 10.

15 = . =

REIVINDICACIONES

20 Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1.- Procedimiento para preparar un sistema catalítico para la homo-y co-polimerización de alfa-olefinas, del tipo sistema catalítico Ziegler formada por la composición de un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de Elementos según Mendeleef y un compuesto de un metal pesado del grupo IV, V o VI de dicho Sistema Periódico soportado sobre un vehículo, caracterizado porque en una primera fase se obtiene el citado vehículo, esencialmente
25 constituido por un complejo activo, haciendo reaccionar una o mas aleaciones metálicas, formada cada una de ellas por dos o mas metales elegidos entre Mg, Fe, Al, Ni, Cr
30

y Zn, con cloruro de hidrógeno gaseoso y uno o mas alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o alquil aromáticos en estado líquido o gaseoso, a una temperatura comprendida entre 60° y 300°C de donde resulta dicho complejo activo que presenta:

5

(a) un contenido de grupos hidroxílicos alcohólicos libres de 1 al 20% en peso;

(b) un contenido de cloro del 15 al 70% en peso;

(c) un contenido de metal del 5 al 35% en peso,

10

(d) una porosidad de 0,1 a 1 cc/g; y

(e) un área superficial de 1 a 200 m²/g, el cual a su vez, se hace reaccionar con el compuesto de metal pesado de los grupos IV, V o VI del sistema Periódico y se activa por tratamiento con el citado compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III de dicho Sistema Periódico.

15

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de realización se obtiene en la primera fase el vehículo con un contenido de grupos hidroxílicos alcohólicos libres del 3 al 10% en peso, un contenido de cloro del 30 al 60% en peso, un contenido de metal del 10 al 25% en peso, una porosidad de 0,3 a 0,7 cc/g y un área superficial de 5 a 100 m²/g, conduciendo la reacción con una relación de 1:0,5 a 1:20 entre los equivalentes de dichos metales y los moles de alcohol, y mas especialmente con una relación de 1:1 a 1:10.

20

25

3.- Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque en una modalidad de su realización la obtención del complejo activo en la primera fase del proceso se conduce en fase gaseosa manteniendo una relación mo-

30

lar de 0,5:1 a 10:1 entre cloruro de hidrógeno y alcohol gaseoso, de preferencia entre 1:1 y 5:1.

5 4.- Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en otra modalidad de su realización la obtención del complejo activo en la primera fase del proceso se verifica en fase líquida con una cantidad de cloruro de hidrógeno tal que se sature dicha fase líquida la cual contiene a su vez un diluyente líquido inerte elegido entre hidrocarburos 10 alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y alquilarómicos, mas especialmente heptano ó ciclohexano.

15 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4 caracterizado porque en su realización el complejo activo obtenido en la modalidad especificada se separa de la fase líquida por evaporación de ésta a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, a una presión comprendida entre 1 atmosfera y 100 mm de Hg y durante un periodo de 1 a 10 horas.

20 6.- Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos alcoholes participantes en la reacción de obtención del complejo activo, se eligen entre alcoholes, metílico, etílico, propílico, isopropílico, amílico, bencílico y fenoles y cresoles.

25 7.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho cloruro de hidrógeno gaseoso participa en la reacción de obtención del complejo activo en forma de una mezcla con uno o mas gases inertes, de preferencia en 30 mezcla con hidrógeno como gas inerte.

8.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

en su realización proque se conduce la reacción de obtención de dicho complejo activo a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C.

5 9.- Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la citada reacción entre dichas aleaciones, cloruro de hidrógeno y alcoholes se verifica durante un periodo de 15 a 250 minutos.

10 10.- Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque dicho compuesto de un metal pesado que se hace reaccionar con el complejo activo soporte obtenido en la primera fase, es un haluro, un oxihaluro, un alcoxihaluro o un alcoholato, de un metal pesado elegido entre titanio vanadio y cromo, y en especial es tetracloruro de titanio.

20 11.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque dicho compuesto organometálico con el que se trata para activar el sistema catalítico finalmente es un alquil-aluminio, un haluro de un alquil-aluminio o un hidruro de un alquil-aluminio, de preferencia trietil-aluminio o triisobutil-aluminio.

25 12.- Procedimiento para preparar un sistema catalítico para la homo- y co-polimerización de alfa-olefina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Septiembre de 1978

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JOSE F. NIETO

mc.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....