



ESPAÑA

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

480458  
ES (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)

NUMERO	480458
FECHA DE PRESENTACION	10-5-78

PATENTE DE INVENCION

(60) PRIORIDADES: (31) NUMERO 55323/1978	(32) FECHA 10-5-78	(33) PAIS JAPON
--	-----------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F4/42, C08F 210/04, 210/14	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
--------------------------	---	-------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCION  
UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZACION DE ETILENO

(71) SOLICITANTE (S)  
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
7-1. 3-chome, Kanda-Nishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo.- JAPON

(72) INVENTOR (ES)  
Kazuei Tsubaki; Hiroshi Morinaga; Yoshiho Matsuo y Takeshi Iwabuchi  
todos de nacionalidad japonesa, los cuales han cedido sus derechos a la firma solicitante.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR  
QUALITY

1

MEMORIA DESCRIPTIVA

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO

5

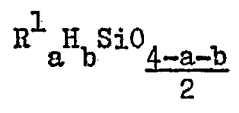
RESUMEN DE LA INVENCION

10

15

Se polimeriza etileno o una mezcla de etileno y una pequeña cantidad de otra  $\alpha$ -olefina en dos pasos sucesivos, bajo presiones parciales de hidrógeno diferentes, que consisten en la polimerización de 30 a 70%, en peso, de etileno o de mezcla de etileno a monómero total con una razón molar de etileno a hidrógeno de 1:1-8 para el primer paso y en la polimerización de etileno residual o de la mezcla de etileno con una razón molar de etileno a hidrógeno de 1:0-0,3 para el segundo paso, en presencia de un sistema catalítico específico, que contiene un compuesto organometálico (C) y un componente catalítico sólido (B), obtenido por reacción de un compuesto de titanio o de vanadio, que contiene halógeno con un producto (A) obtenido por reacción de un reactivo de Grignard con un hidropolisiloxano de fórmula:

20



25

(R<sup>1</sup> representa un grupo orgánico monovalente, tal como alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, o ariloxi; a es 1, 2 ; b es 1, 2 ó 3; y a + b ≤ 3) o un derivado de silicio unido a un grupo orgánico y a un grupo hidroxilo en presencia o en ausencia de un alcóxido de aluminio, un haluro de alcoxialuminio o un producto obtenido por la reacción del derivado de aluminio con agua.

30

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

ALCANCE DE LA INVENCION

1 La presente invención se refiere a un procedimiento  
mejorado para la polimerización de etileno o una mezcla de  
etileno y una pequeña cantidad de otra  $\alpha$ -olefina (que de  
aquí en adelante se denomina simplemente, etileno) en dos pa-  
5 sos sucesivos, utilizando un catalizador que tiene actividad  
catalítica.

Más particularmente, se refiere a un procedimiento  
para la producción de polietileno, que tiene unas caracte-  
rísticas excelentes para el moldeo por extrusión, tal como  
el moldeo hueco, y es de una elevada productividad para el  
10 control del peso molecular medio y de la distribución de pe-  
sos moleculares.

#### DESCRIPCION DE TECNICAS ANTERIORES

15 Recientemente, se ha propuesto la preparación de un  
sistema catalítico para la polimerización de etileno, que  
tiene una elevada actividad catalítica, que consiste en la  
combinación de un derivado organometálico con un componente  
catalítico sólido obtenido por reacción de un haluro de me-  
tal de transición con varios transportadores con el fin de  
20 aumentar la eficiencia del sistema catalítico para obtener  
ventajas económicas en el sistema catalítico de tipo Ziegler  
para la polimerización de etileno, que contiene un haluro  
de metal de transición y un derivado organometalico.

Los inventores han propuesto en las publicaciones de  
Patentes Japonesas números 19308/1975, 19309/1975, 154/1976  
25 y 13232/1977 sistemas catalíticos que tienen una elevada  
actividad catalítica, que contienen un componente catalíti-  
co sólido que es un producto obtenido por la reacción de un  
compuesto organico-silícico específico con un compuesto or-  
gánico-magnésico.

30 En estas invenciones anteriores para la polimerización

1 de etileno utilizando sistemas catalíticos, las actividades  
catalíticas de los componentes de metales de transición o  
del componente catalítico sólido son notablemente elevadas  
debido a que puede eliminarse un paso de descomposición y de  
5 eliminación del catalizador, y a que puede simplificarse un  
paso de purificación del disolvente, lo que contribuye nota-  
blemente a reducir el costo de producción.

Sin embargo, la distribución de pesos moleculares  
del polietileno producido mediante dicho sistema catalítico  
es demasiado estrecha, por ello, el polietileno se utiliza,  
10 preferiblemente, en campos especiales, tales como moldeo por  
inyección y moldeo rotatorio. Sin embargo, el polietileno  
no es adecuado para ser utilizado en campos típicos, tales  
como el moldeo por extrusión y el moldeo hueco.

Normalmente, cuando un polietileno que tiene una  
15 distribución de pesos moleculares estrecha se utiliza para  
ser moldeado por extrusión o en hueco, no puede esperarse  
una velocidad de extrusión elevada en dicha operación de mol-  
deado, lo que da lugar a una productividad baja, produciéndose,  
además, una textura áspera, tal como el levantamiento de la  
superficie, rayas y hoyos en la textura y un espesor variable.  
20 Para su aplicación práctica estas desventajas son importan-  
tes.

El fenómeno de la textura áspera de la superficie  
del producto moldeado está muy relacionado con la distribu-  
ción de pesos moleculares del polietileno. La textura áspe-  
ra del producto moldeado puede mejorarse aumentando la dis-  
25 tribución de pesos moleculares.

Para indicar el grado de distribución de pesos mo-  
leculares, se utiliza como indicador práctico la razón de  
flujo (FR). La razón de flujo (FR) se indica como  $FR = \frac{MI_{10}}{MI_2}$ ,  
30 donde  $MI_2$  y  $MI_{10}$  representa, respectivamente, índices  
de fusión a 190°C, bajo una carga de 2,16 Kg. y 10,0 Kg.,

1 según el método de ASTM-D 1233-57T.

De entre los polímeros que tienen  $MI_2$  similares, los que tienen FR mayores son los que tienen una distribución de pesos moleculares más ancha.

5 La distribución de pesos moleculares puede ensancharse ligeramente, variando el tipo de compuesto organometálico utilizado como co-catalizador o la concentración del regulador de pesos moleculares en los casos que utilizan dichos sistemas catalíticos. Sin embargo, esto no ha dado resultados satisfactorios en los procesos prácticos.

10 Los inventores han estudiado como mejorar la distribución de pesos moleculares de un polímero que era problemático según las técnicas conocidas. La presente invención se refiere a dichos estudios.

#### 15 SUMARIO DE LA INVENCION

Uno de los objetos de la presente invención es la producción de polietileno con distribución de pesos moleculares más amplia, que tiene unas características de moldeo excelentes en procesos de moldeo por extrusión o en procesos de moldeo hueco, que puede ser utilizado en varios campos.

20 Otro de los objetos de la presente invención es un proceso para la polimerización de etileno para la producción de un polietileno de alta calidad con buen rendimiento, sin un paso de eliminación del residuo de catalizador después de la polimerización, utilizando un sistema catalítico altamente activo.

25 Los anteriores y otros objetos de la presente invención se dejen a un procedimiento para la polimerización de etileno en presencia o ausencia de una pequeña cantidad de otra  $\alpha$ -olefina, en dos pasos sucesivos bajo presiones parciales de hidrogeno diferentes, que consiste en la polimerización de 30 a 70% en peso de etileno o de una mezcla de

30

1 etileno a monómero total con una razón molar de etileno a  
hidrógeno de 1:1-8 para el primer paso y en la polimeriza-  
ción del etileno residual o de la mezcla de etileno con una  
razón molar de etileno a hidrógeno de 1:0-0,3 para el segun-  
do paso, en presencia de un sistema catalítico específico,  
5 que contiene un compuesto organometálico (C) y un componen-  
te catalítico sólido (B) obtenido por reacción de un compues-  
to de titanio o de vanadio que contiene halógeno con un pro-  
ducto (A) obtenido por reacción de un reactivo de Grignard  
con un hidropolisiloxano de fórmula:



(R<sup>1</sup> representa un grupo orgánico monovalente, tal como alqui-  
lo, arilo, aralquilo, alcoxi o ariloxi; a es 1 ó 2; b es  
1, 2 ó 3; y a + b = 3) o un derivado de silicio unido a un  
grupo orgánico y a un grupo hidroxilo en presencia o en au-  
sencia de un alcoxido de aluminio, un haluro de alcoxialumi-  
nio o un producto obtenido por la reacción del derivado de  
15 aluminio con agua.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS INCORPORACIONES PREFERIDAS

20 Se sabe que los métodos de polimerización de dos o  
más pasos son uno de los medios de controlar, a voluntad,  
la distribución de pesos moleculares de polímeros sin nece-  
sidad de cambiar el sistema catalítico, según se especifica  
en la Patente Británica n<sup>o</sup> 1.057.728, las Patentes Japone-  
sas números 11349/1971, 9089/1964 y 42716/1973; y las Paten-  
tes Japonesas no examinadas n<sup>o</sup> 5941/1974 y 47079/1976. En  
25 las dos últimas publicaciones se utilizan catalizadores de  
tipo transportador como sistema catalítico con el fin de me-  
jorar el rendimiento de los polímeros. Sin embargo, en la  
Patente Japonesa no examinada n<sup>o</sup> 47079/1976 la disolución

1 de polimerización debe llevarse a una temperatura relativa-  
mente alta, bajo una presión relativamente elevada. El calor  
de polimerización puede ser utilizado efectivamente, pero el  
costo del aparato es, por el contrario, elevado. Además,  
5 la disolución de polimerización es difícil de agitar cuando  
la concentración del polímero es elevada, por lo que es di-  
fícil el control de la polimerización. Por tanto, la concen-  
tración del polímero debe ser claramente inferior que la de  
la dispersión de polimerización.

10 La productividad por unidad de volumen del reac-  
tor es, por tanto, desventajosa. En la Patente Japonesa no  
examinada nº 5941/1972, el rendimiento de polímero es sola-  
mente de 1 a 2 Kg, aproximadamente, de polietileno por 1 mmol  
de Ti. Este rendimiento es claramente inferior al de la pre-  
sente invención.

15 En la Patente Japonesa nº 42716/1973 se utilizan,  
como componentes catalíticos, compuestos de aluminio y de  
vanadio especiales como compuestos de métodos de transición  
y su actividad catalítica es relativamente elevada. Sin em-  
bargo, de acuerdo con los experimentos, la vida del catali-  
zador es corta y la reproducibilidad no es satisfactoria.  
20 Además, los polímeros resultantes se obtienen en forma de  
polvo extremadamente fino, cuyo filtrado y secado no es sen-  
cillo. Por ello, este proceso no es adecuado desde el pun-  
to de vista práctico.

25 Los inventores han descubierto un proceso de poli-  
merización a una temperatura relativamente baja y a una pre-  
sión relativamente baja, utilizando un catalizador especí-  
fico que tiene características parecidas, especiales, parti-  
cularmente, una elevada actividad catalítica que permite un  
control sencillo de la reacción.

30 Las características del sistema catalítico utiliza-  
do en la presente invención son las siguientes:

1 (1) La actividad catalítica es notablemente elevada, lo que permite mantener una productividad de polímero elevada, aunque se use un alto contenido del regulador del peso molecular.

5 (2) El sistema catalítico es sensible a un regulador del peso molecular, tal como hidrógeno, por lo que el peso molecular del polímero puede variarse ampliamente desde pesos moleculares elevados, hasta pesos moleculares bajos.

(3) La formación de ceras es pequeña.

10 (4) La densidad del polvo del polímero es elevada y el tamaño de partícula, uniforme. Las características anteriores son ventajosas y adecuadas para procesos de polimerización en dos pasos.

A continuación se ilustran brevemente las incorporaciones preferidas de la presente invención.

15 La polimerización de etileno se realiza, sucesivamente, en dos zonas de polímero que son, sustancialmente, estados estacionarios.

20 El polietileno producido en la primera zona de polimerización se introduce en una segunda zona de polimerización, junto con un catalizador, un disolvente y el etileno sin reaccionar, etc., se añade el etileno y, si es necesario, una pequeña cantidad de otra  $\alpha$ -olefina para llevar a cabo la polimerización en la segunda zona de polimerización, obteniéndose el polímero deseado en la segunda zona de polimerización.

25 El polietileno resultante tiene unas propiedades excelentes para fabricar por moldeo y tiene una apariencia igualmente excelente, sin levantamientos de la superficie, ojos de pez u otras asperezas en su textura. Estos efectos no puede obtenerse únicamente mediante la mezcla mecánica o física de polímeros de pesos moleculares notablemente diferentes.

30

1                    Esto no se comprende fácilmente. Por tanto, se con-  
sidera que las moléculas de polímero, que tienen diferentes  
longitudes de cadena, se forman sucesivamente sobre la su-  
perficie de las partículas de catalizador. El resultado es  
5                    que la uniformidad de la mezcla de las cadenas poliméricas  
es notablemente superior a la que se obtiene por mezcla me-  
cánica de dos tipos de polvo de polímero. Esto da lugar a que  
el polímero tenga unas mejores propiedades para su moldeo  
y mejores propiedades físicas.

10                    La polimerización de la presente invención se rea-  
liza como el proceso convencional de polimerización de eti-  
leno en presencia de un catalizador de tipo Ziegler en cada  
paso.

15                    Por ejemplo, el sistema catalítico se dispersa  
en un medio de hidrocarburo inerte, tal como hexano, hepta-  
no y queroseno, y luego se introduce etileno (u otra  $\alpha$ -ole-  
fina) para comenzar la polimerización.

20                    La polimerización en el primer paso se realiza de  
50 a 110°C, preferiblemente de 60 a 90°C, en condiciones ta-  
les que el polímero precipita del medio. La presión de po-  
límero es relativamente baja y, normalmente, está comprendi-  
da en el intervalo de 1 a 50 Kg./cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 1 a  
20 Kg./cm<sup>2</sup>.

25                    El control del peso molecular puede realizarse  
en cierto modo, variando la temperatura de polimerización.  
Sin embargo, el hidrógeno se utiliza en la práctica como re-  
gulador del peso molecular. El contenido de hidrógeno en el  
sistema de polimerización es, normalmente, de 1 a 8 moles por  
mol de etileno ( $\alpha$ -olefina) en la fase gaseosa.

30                    El índice de fusión  $MI_2$  (cuya relación con el peso  
molecular del polímero es que a mayor peso molecular corres-  
ponde un menor valor del índice de fusión) del polímero re-  
sultante está comprendido, normalmente, dentro del intervalo

1 de 1 a 5.000 g./10 minutos. En el primer paso se polimeri-  
za de 30 a 70%, en peso, de etileno ( $\alpha$ -olefina) con respec-  
to a polietileno final resultante.

5 La polimerización en el segundo paso se realiza  
sustancialmente, a la misma temperatura y, sustancialmente,  
a la misma presión empleadas en el primer paso. Sin embargo,  
el contenido de hidrógeno está comprendido, normalmente, en  
el intervalo de 0 a 0,3 moles por 1 mol de etileno ( $\alpha$ -ole-  
fina). En el segundo paso, se forma un polímero que tiene  
MI<sub>2</sub> de 0,0001 a 0,2 gr./10 minutos.

10 La razón de polímero producido en el primer paso  
al producido en el segundo paso es especialmente importante  
puesto que el peso molecular medio y la distribución de peso  
molecular de los polímeros finales resultantes dependen de  
los pesos moleculares y de la razón de polímeros formados  
en el primero y segundo paso.

15 La razón de polímero formado en el primer paso al  
producido en el segundo paso se determina de forma que se  
obtengan las características físicas adecuadas, especial-  
mente el peso molecular medio y la distribución de peso mo-  
lecular y la densidad de los polímeros finales resultantes.

20 La razón puede determinarse seleccionando las pre-  
siones de polimerización y los tiempos de residencia en el  
primero y segundo paso.

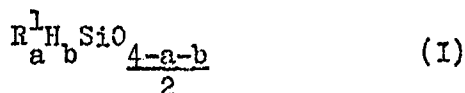
25 Las condiciones de polimerización pueden determi-  
narse fácilmente en la práctica, a partir de los datos medi-  
dos de las condiciones de operación de los reactores en una  
planta particular.

30 La polimerización de etileno no se refiere solamen-  
te a la homopolimerización de etileno, sino también a la co-  
polimerización de etileno con cantidades inferiores a 10  
moles % de otra  $\alpha$ -olefina, tal como propileno, buteni-1,  
hexeno-1, 4-metil-penteno-1 y butadieno o una diolefina con-

1 jugada.

Con el fin de controlar la densidad del polímero final resultante, puede introducirse una pequeña cantidad de otra  $\alpha$ -olefina o diolefina conjugada en el primer paso y/o en el segundo paso.

5 El hidropolisiloxano utilizado en la preparación del producto de reacción (A) es un hidrosiloxano cíclico o de cadena, cuya unidad es



10

(R<sup>1</sup> es un grupo orgánico monovalente seleccionado del grupo formado por alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi y ariloxi; a es 1, ó 2; b es 1, 2 ó 3 y a + b ≤ 3) que es un compuesto que tiene un grado de polimerización adecuado o una mezcla de ellos, y puede ser, desde un líquido de baja viscosidad, que tiene un grado de polimerización bajo, a una grasa o cera que tiene un grado de polimerización elevado y una viscosidad de 100.000 c.s. a 25°C y puede ser sólido.

15

Los grupos terminales del hidropolisiloxano no afectan grandemente a la actividad y pueden ser cualquier grupo inerte, tal como trialquilo o sililo.

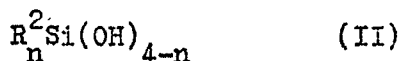
20

Los hidropolisiloxanos incluyen tetrametildisiloxano, difenilsiloxano, trimetilciclotrisiloxano, tetrametilciclotetrasiloxano, metilhidropolisiloxano, fenilhidropolisiloxano, etoxihidropolisiloxano, ciclooctilhidropolisiloxano y clorofenilhidropolisiloxano.

25

Los otros compuestos de silicio utilizados para la preparación del producto de reacción (A) usado en el proceso de la presente invención son compuestos que llevan unido un grupo orgánico y un grupo hidroxilo al átomo de Si, y son silano derivados de fórmula

30



1 donde  $R^2$  representa un resto de hidrocarburo monovalente  $C_1-C_{18}$ ; n es 1, 2 ó 3 y  $R^2$  puede ser igual o diferente; y polisiloxanos, que son compuestos de condensación de los derivados de silano.

5 En la fórmula (II),  $R^2$  puede ser un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo y alquilarilo, que puede tener cadena de tipo lineal, ramificado, saturado, insaturado o cíclico.

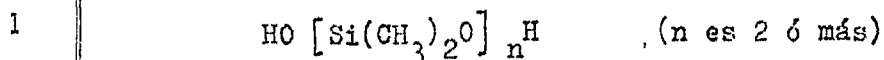
10 Compuestos de silano adecuados, de fórmula (II) incluyen: trimetilhidroxisilano, trietilhidroxisilano, trifenilhidroxisilano, metildifenilhidroxisilano y bencildifetilhidroxisilano (n=3) dietilhidroxisilano, dipropilhidroxisilano, dialildihidroxisilano, dicitclohexildihidroxisilano y difenildihidroxisilano (n=2) y butiltrihidroxisilano y feniltrihidroxisilano (n=1).

15 Los compuestos de polisiloxano adecuados o condensados del derivado de silano de fórmula (II) incluyen compuestos de condensación de siloxano de cadena lineal, ramificada o de estructura neta, que tienen el grupo Si-O-Si. El grado de polimerización no es crítico y puede ser, desde un polisiloxano de bajo grado de polimerización y viscosidad de varias c.s. a 25°C, hasta una grasa o cera con una viscosidad de 1.000.000 c.s., que puede ser un polisiloxano sólido.

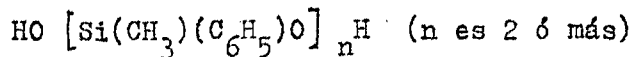
20 El polisiloxano puede ser cualquier tipo de compuesto que tenga uno o más grupos hidroxilo por 1 molécula, como se indica en la fórmula (II). Sin embargo, los polisiloxanos con menor número de grupos hidroxilo no son adecuados en la práctica. El contenido de grupo hidroxilo en el polisiloxano debe ser mayor que 0,1% en peso.

25 Los derivados de polisiloxano adecuados utilizados en la presente invención incluyen  $\alpha, \omega$ -dihidroxidimetilpolisiloxanos de fórmula

30

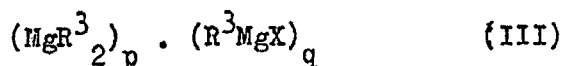


y  $\alpha, \omega$ -dihidroximetilfenil polisiloxanos de fórmula



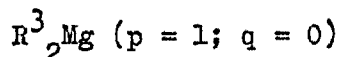
5 Los compuestos orgánicos de magnesio usados para su reacción con el compuesto orgánico silícico específico pueden ser varios compuestos organomagnesianos.

Los compuestos típicos tienen la fórmula



10 ( $\text{R}^3$  es un resto hidrocarburo; X es un átomo de halógeno; p y q son, respectivamente, 0 a 1 y  $p + q = 1$ ) o un complejo etereo correspondiente o una mezcla correspondiente, que puede obtenerse por reacción de un compuesto orgánico halogenado con magnesio metálico.

15 Los reactivos de Grignard adecuados incluyen  $\text{R}^3\text{MgX}$  ( $p = 0$  y  $q = 1$ ) que es el reactivo de Grignard típico; un dihidrocarbilo magnesio de fórmula:



y otros haluros de magnesio de fórmula:



y complejos etereos correspondientes y mezclas correspondientes.

25 Los compuestos organomagnésicos pueden producirse mediante procesos conocidos, por ejemplo, en un disolvente típico etereo, tal como dietil eter, dibutil eter, tetrahidrofurano o de tipo hidrocarburo, tal como heptano, octano, benceno y tolueno, en presencia de una cantidad adecuada de un agente quelante, tal como éteres y aminas.

30 Los procedimientos para la reacción de un compuesto orgánico de silicio con un compuesto orgánico de magnesio

1 pueden ser como sigue:

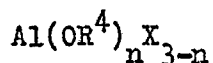
Es decir, el reactivo de Grignard preparado en un disolvente adecuado se añade, gradualmente, al compuesto orgánico de silicio, con agitación en una atmósfera inerte.

5 Después de la adición, la mezcla se agita durante cierto tiempo hasta completar la reacción. El compuesto orgánico de silicio puede usarse sin diluirlo. Sin embargo, algunas veces es preferible diluirlo con un disolvente de tipo hidrocarburo. La reacción puede llevarse a cabo a -50-100°C, preferiblemente a una temperatura superior a la ambiente. El tiempo de reacción está, normalmente, comprendido en el intervalo de 30 minutos a 5 horas.

10 El medio de reacción puede ser un disolvente inerte de tipo hidrocarburo, tal como hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los medios de reacción adecuados incluyen hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno. Pueden usarse también los disolventes de tipo etereo usados para la preparación del reactivo de Grignard.

15 La razón del compuesto orgánico de silicio al compuesto orgánico de magnesio empleado, puede seleccionarse entre el intervalo de  $\text{OH}:\text{MgR}^3$  de 1:0,5 a 1, como razón molar de grupo hidroxilo en el compuesto orgánico que tiene grupo hidroxilo a compuesto hidrocarburo-magnesio. La razón es  $\text{Si}:\text{MgR}^3$  de 1:0,05 a 1, como razón molar del hidropolisiloxano a compuesto hidrocarburo-magnesio.

20 Los compuestos organoaluminicos usados en la presente invención son compuestos de fórmula:



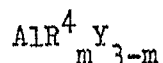
25 donde  $\text{R}^4$  representa un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  y  $0 < n \leq 3$ ; y X representa un átomo de halógeno.

Los compuestos organoaluminicos adecuados incluyen trimetóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, tri-n-

30

propóxido de aluminio, tri-isopropóxido de aluminio, mono-sec-butoxidíisopropóxido de aluminio, tri-t-butóxido de aluminio, monoetoxidicloruro de aluminio, dietoximonocloruro de aluminio, monoisopropoxidicloruro de aluminio y diisopropoximonocloruro de aluminio.

Estos compuestos pueden obtenerse por reacción de un alcohol correspondiente con un compuesto organoaluminico, de fórmula:



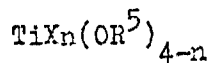
donde  $\text{R}^4$  representa un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ; Y representa un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y un grupo alcoxi.

También se pueden obtener estos compuestos por reacción de un compuesto de fórmula  $\text{Al}(\text{OR}^4)_3$  con un compuesto de fórmula  $\text{AlX}_3$ , en una razón molar adecuada.

El producto de reacción del compuesto organoaluminico de fórmula (IV) con agua puede obtenerse disolviendo o suspendiendo el compuesto organoaluminico (IV) en un medio de tipo hidrocarburo inerte y haciéndolo reaccionar con agua.

La razón molar del agua al compuesto organoaluminico (IV) está, normalmente, en el intervalo de 0,1 a 3, preferiblemente de 0,1 a 2,5.

La temperatura de reacción está, normalmente, comprendida entre 10 a 200°C. El tiempo de reacción está comprendido, normalmente, entre 5 minutos y 10 horas. Los haluros de titanio usados para la preparación de componentes catalíticos sólidos (B) en la presente invención son compuestos de fórmula:



donde X representa un átomo de halógeno;  $\text{R}^5$  un resto hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; y n es de 1 a 4.

1

Los haluros de titanio adecuados incluyen:

$Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  
y  $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$ .

5

Los haluros de vanadio usados para la preparación de componentes catalíticos sólidos (B) en la presente invención pueden ser  $VCl_4$  y  $VOCl_3$ .

10

La reacción del producto de reacción (A) con el haluro de titanio o el haluro de vanadio debería llevarse a cabo en unas condiciones especiales, con vistas a obtener un polímero que tenga un tamaño uniforme de partículas y una densidad bruta elevada.

15

La reacción se lleva a cabo, preferiblemente, en un disolvente inerte, especialmente disolventes aromáticos o haloaromáticos, tales como benceno, tolueno y clorobenceno.

20

Después de la reacción, la fase sólida se separa y se lava con un hidrocarburo inerte, tal como hexano, heptano y queroseno, para eliminar los haluros de metal de transición y recuperar el componente catalítico sólido (B).

El contenido de componente de metal de transición en el componente catalítico sólido (B) obtenido por tal procedimiento, puede controlarse seleccionando las condiciones de reacción, como temperatura, tiempo y medio, para la reacción del producto (A) con el haluro de metal de transición.

25

El contenido de metal de transición está comprendido, preferiblemente, en el intervalo de 1 a 120 mg. por 1 gr. del componente catalítico sólido (B).

30

El sistema catalítico, que comprende el componente catalítico sólido (B), que tiene dicho intervalo de contenido de metal de transición, tiene una alta actividad catalítica.

Se ha estudiado la reacción del producto de reac-

1 ción (A) con el haluro de titanio o el haluro de vanadio en presencia del compuesto de aluminio (IV) o del producto de reacción del compuesto organoaluminico con agua.

5 Este sistema catalítico pueda formar un polímero que tiene una distribución de peso molecular más amplia que la obtenida a partir del sistema catalítico, preparado por reacción en ausencia del compuesto organoaluminico.

10 En un ejemplo de la reacción, el compuesto organoaluminico (IV) o el producto de reacción del compuesto organoaluminico con agua y el producto de reacción se mezclan en un medio de tipo hidrocarburo, inerte, desde -10 hasta 150°C, durante 5 minutos a 10 horas y entonces se añade el haluro de titanio o de vanadio para reaccionar desde -50 hasta 200°C.

La razón de los componentes es la siguiente:

15 El compuesto organoaluminico (IV) o el producto de reacción del compuesto organoaluminico con agua está en el intervalo de 0,1 a 10 moles por 1 átomo-gr. de Mg en el producto de reacción (A).

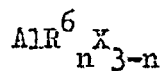
20 La cantidad de haluro de titanio o de vanadio está comprendida en el intervalo de 1 a 30 moles por 1-átomo-gr. del total de Mg en el producto de reacción (A) y Al en el compuesto organoaluminico o el producto de reacción del compuesto organoaluminico con agua.

25 El contenido de Ti o V en el componente catalítico sólido (B) está comprendido, preferiblemente, en el intervalo de 20 a 250 mg. por 1 gr. del componente catalítico sólido (B).

El compuesto organometálico (C), usado para la preparación de la polimerización catalítica en la presente invención, es un compuesto usado para la preparación del catalizador tipo Ziegler.

30 Los compuestos típicos incluyen organo compuestos

1 de fórmula



5 donde R<sup>6</sup> representa un resto hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; X representa un átomo de halógeno o de hidrógeno o un grupo alcoxi; y n es 1, 2 ó 3; y organo compuestos de fórmula ZnR<sup>7</sup><sub>2</sub> donde R<sup>7</sup> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

10 Los compuestos organoaluminicos adecuados incluyen: trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, dietilaluminio cloruro, cloruro de dibutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dibutilaluminio y etoxido de dietilaluminio. Pueden usarse uno o más compuestos organoaluminicos.

Los compuestos organozincicos adecuados incluyen dietilzinc y dibutilzinc.

15 El sistema catalítico para la polimerización de etileno en la presente invención, puede prepararse poniendo en contacto el componente catalítico sólido (B) con el compuesto organoaluminico (C), en presencia o en ausencia de un disolvente inerte. Por ejemplo, ambos componentes se vierten en un recipiente para preparación de un catalizador o en un reactor para una polimerización en presencia del medio y se agitan para preparar, facilmente, el sistema catalítico.

20 La razón de estos componentes para la preparación del sistema catalítico está comprendida en el intervalo de 1 a 1.000 átomos-gr. de Al y/o Zn por 1 átomo-gr. de Ti y/o V, en el catalizador.

25 El sistema catalítico se usa en la razón siguiente

30 En el primer paso de la polimerización, la cantidad del componente catalítico sólido (B) está comprendida en el intervalo de 0,001-lgr. por litro del medio o 1 litro de la capacidad del reactor, y la cantidad del compuesto organoaluminico (C) está comprendida entre 0,1-50 mmoles,

1 especialmente, 0,2-5 mmoles por 1 litro del medio o 1 litro  
de la capacidad del reactor.

Según el procedimiento de la presente invención,  
la distribución del peso molecular del polietileno puede  
5 controlarse a voluntad, y se puede obtener un polietileno  
que tiene una amplia distribución del peso molecular.

El polietileno resultante es adecuado para prepa-  
rar productos moldeados por extrusión, de productos huecos  
y películas, tales como contenedores para productos quími-  
cos industriales y para detergentes.

10 En estos moldeados por extrusión, los productos  
moldeados tienen un aspecto excelente y resultan resisten-  
tes incluso a altas velocidades de extrusión.

El sistema catalítico usado en la presente inven-  
ción tiene una actividad catalítica notablemente alta, para  
15 dar una elevada productividad de polietileno.

El paso de eliminación del catalizador puede sim-  
plificarse o eliminarse, sin que el catalizador residual  
produzca efectos adversos a las propiedades del polietile-  
no. El polietileno resultante tiene un color excelente.

20 La presente invención se ilustra mediante algu-  
nos ejemplos y referencias, que se han de considerar ilus-  
trativos, pero no limitativos de la presente invención.

Cada polietileno resultante se mezcla, respecti-  
vamente, con un estabilizador y se granula mediante un ex-  
trusor. Las propiedades físicas correspondientes se miden.  
25 Las medidas son las siguientes:

MI<sub>2</sub>: mencionado anteriormente.

FR : mencionado anteriormente.

Densidad bruta: JIS-K6721-1966

Densidad: ASTM-D-1505

30 En los ejemplos, las presiones son manométricas.

1 EJEMPLO 1:

(a) Preparación del producto de reacción (A):

5 En un reactor de vidrio seco y purgado con nitrógeno se vierten 75 ml. de una disolución de cloruro de n-butilmagnesio en tetrahidrofurano (0,167 moles de cloruro de n-butilmagnesio) y se añaden, gota a gota, gradualmente, 10,5 ml. de metilhidropolisiloxano, que tiene grupos trimetilsililo terminales (viscosidad 30 e.s., aproximadamente, a 25°C) (0,175 moles de Si). Debido a que la reacción es exotérmica, el reactor se enfría. Después de la adición, el reactor se mantiene a 70°C durante 1 hora, y entonces, se enfría a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución transparente marrón oscuro. Para eliminar el exceso de tetrahidrofurano, la disolución se diluye con 100 ml. de tolueno, y entonces, se destilan 120 ml. de una mezcla de tetrahidrofurano y tolueno a una presión de 160 a 170 mm Hg. Entonces, se añaden al residuo 120 ml. de tolueno y se destilan, de la misma manera, 120 ml. de una mezcla de tetrahidrofurano y tolueno.

15 La disolución resultante se diluye con tolueno, obteniéndose 334 ml. de una disolución de tolueno, que tiene un contenido de Mg de 0,5 moles/litro.

20 (b) Preparación de un componente catalítico sólido (B)

25 Se añaden, gota a gota, 20 ml. (0,182 moles) de tetracloruro de titanio, enfriado a 0°C, a 200 ml. de una disolución de tolueno del producto de reacción (A), obtenido en el paso (a) (0,1 moles de Mg) de forma que se mantenga por debajo de 2°C. Después de la adición, la reacción se lleva a cabo a 0°C, durante 2 horas.

30

1 El producto de reacción se mezcla con 800 ml. de  
n-hexano. Los componentes solubles se separan por decanta-  
ción y filtración, La operación se repite.5 veces obtenien-  
dose 1 litro de una dispersión de n-hexano, que contiene  
5 un componente catalítico sólido (B) de 18,5 gr./litro.

El componente catalítico sólido (B) contiene 88  
mg. de Ti por 1 gr.

(c) Polimerización de etileno en dos pasos:

10 En un autoclave de 1 m<sup>3</sup>, equipado con un agitador  
y purgado con nitrógeno se vierten, sucesivamente, 600 ml.  
de n-hexano, 480 mmoles de trietilaluminio y 2,5 gr. de un  
componente catalítico sólido (B).

15 El autoclave se calienta a 85°C y entonces, se con-  
tinua la polimerización, introduciendo etileno e hidrógeno  
durante 3,5 horas, manteniéndose una razón molar de 1:1,4  
de etileno:hidrógeno en la fase gaseosa y una presión de  
6 Kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente. La cantidad total de etileno in-  
troducido alcanza 60 Kg. La temperatura se hace descender  
a 60°C y se purgan el etileno y el hidrógeno.

20 La temperatura se eleva a 80°C y la polimerización  
se comienza otra vez y se continua durante 4 horas, introdu-  
ciendo etileno e hidrógeno para mantener una razón molar de  
1:0,10 de etileno:hidrógeno en la fase gaseosa y una pre-  
sión de 3 Kg./cm<sup>2</sup>, aproximadamente. La temperatura se hace  
descender a 60°C y se trata una dispersión polimérica con  
25 separador centrífugo para separar el polímero del disolven-  
te. El polímero se seca, obteniéndose 116 Kg. de polietile-  
no blanco en polvo, que tiene una densidad bruta de 0,410  
MI<sub>2</sub> de 0,28, FR de 17,1 y una densidad de 0,9609. La pro-  
ductividad en polímero del catalizador es de 46,4 Kg/gr.cat.  
y 527 Kg. PE/gr. Ti (Kg.Pe/gr.cat. significa el rendimiento

1 de polietileno por 1 gr. de componente catalítico sólido,  
Kg.PE/gr.Ti significa rendimiento de polietileno por 1 gr.  
de Ti).

5 El polietileno resultante se extrude de una máquina  
de moldeo hueco, que tiene un diámetro de 55 mm. y una  
temperatura de cilindro de 170 a 190°C, y una temperatura  
muerta de 180°C en un ciclo de moldeo de 70 segundos/pieza  
para moldear cilindros. La apariencia del producto moldeado  
tiene una textura suave y es excelente.

10 REFERENCIA 1:

(a) Polimerización de etileno en un paso:

15 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, excepto  
que se varia la temperatura de polimerización a 80°C  
y la razón molar de etileno:hidrógeno a 1:0,34, la polimeri-  
zación de etileno se lleva a cabo en las mismas condiciones  
que en el primer paso. El polietileno resultante tiene  $MI_2$   
de 0,33 y FR de 10,2.

20 En comparación con los resultados del Ejemplo 1,  
FR es más pequeño y la distribución del peso molecular es  
notablemente más estrecha.

25 La fabricación de cilindros mediante molde se lleva  
a cabo de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, excep-  
to que se usa el polietileno resultante. Se producen levanta-  
mientos, tanto en la cara interna, como en la externa del  
cilindro (especialmente en la superficie interna).

El cilindro no puede, practicamente, usarse como  
producto comercial.

30 EJEMPLO 2:

1

(c) Polimerización de etileno en dos pasos:

5

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se vierten, sucesivamente, 550 litros de n-hexano, 400 mmoles de trietilaluminio y 10 gr. del componente catalítico sólido (B), usado en el Ejemplo 1.

El autoclave se calienta a 85°C y la polimerización se lleva a cabo durante 4 horas, manteniendo una razón molar de etileno a hidrógeno de 1:3,6 y una presión de 6 a 7 Kg./cm<sup>2</sup>. El rendimiento de polietileno es de 86 Kg.

10

Según el procedimiento del Ejemplo 1, el autoclave se enfría y se purga con nitrógeno gaseoso después de liberar la presión. El autoclave se calienta, otra vez, a 85°C. La polimerización de etileno se lleva a cabo introduciendo 80 mmoles de trietilaluminio, 50 litros de trietilaluminio y 50 litros de n-hexano durante 1 hora. La polimerización se lleva a cabo durante 3 horas, manteniendo una razón molar de etileno:hidrógeno de 1:0,004 y una presión de 2,5 Kg./cm<sup>2</sup>, aproximadamente.

15

El rendimiento total de polietileno es de 146 Kg. El polietileno tiene una densidad bruta de 0,364; MI<sub>2</sub> de 0,058; FR de 36,5 y una densidad de 0,9627.

20

El polietileno resultante se extruye por una máquina de moldear de película de 50 mm. Esto se realiza a 200-210°C, con una razón de burbujeo de 3 y un promedio de espesor de 10 $\mu$ , moldeando el polietileno mediante una máquina de moldeo de película.

25

La fuerza de impacto por dardo (método A) de la película es de 13,2 Kg./cm.

30

La fuerza de la película fabricada por el polietileno moldeado en un paso es 6 a 7 Kg. Así se obtiene una película de alta resistencia, que es, aproximadamente, 2 veces más resistente que la película de referencia.

1 REFERENCIA 2:

(c) Polimerización de etileno en dos pasos:

5 En un reactor de vidrio equipado con un agitador y un condensador de reflujo, que se purga con nitrógeno seco, se vierten 21,2 gr. de  $Mg(O_2H_5)$ , comercial.

Entonces, se añaden, sucesivamente, 210 ml. de n-heptano y 40 ml. de tetracloruro de titanio.

10 El reactor se calienta para elevar la temperatura. La reacción se lleva a cabo durante 8 horas a reflujo. Después de la reacción, el producto catalítico sólido se lava con n-hexano, según el procedimiento del Ejemplo 1(b).

De acuerdo con el análisis del componente catalítico sólido, el polímero contiene 132 mg. de Ti por 1 gr. del componente catalítico sólido.

15 (c) Polimerización de etileno en dos pasos:

Según el procedimiento del Ejemplo 1(c), se añaden, gradualmente, 550 litros de n-hexano, 1 mol de trietilaluminio y 30 gr. del componente catalítico sólido.

20 La mezcla se calienta a 85°C y la polimerización de etileno se lleva a cabo manteniendo una razón molar de etileno:hidrógeno de 1:5,5 a una presión de 6-7 Kg./cm<sup>2</sup>, durante 4 horas. Se obtienen 43 Kg. de polietileno.

25 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, el autoclave se enfría y purga con nitrógeno después de liberar la presión.

30 El autoclave se calienta, otra vez, a 75°C. La polimerización de etileno se lleva a cabo introduciendo etileno e hidrógeno y 200 mmoles de trietilaluminio con 50 litros de n-hexano, durante 1 hora. La polimerización se lleva a cabo durante 2,0 horas, manteniendo una razón molar

1 de etileno:hidrógeno de 1:0,06 y una presión de 3 Kg./cm<sup>2</sup>, aproximadamente.

El peso total de polietileno es de 78 Kg. El polietileno tiene una densidad bruta de 0,256; MI<sub>2</sub> de 0,095; FR de 38,2.

5 La productividad del catalizador es de 2,6 Kg. PE/g. catalizador, que es marcadamente inferior que la del Ejemplo 2, mientras que MI<sub>2</sub> y FR son, sustancialmente, los mismos.

10 La densidad bruta del polímero es demasiado baja y las partículas de polímero ásperas, que tienen un diámetro de mas de 500μ, son un 35%, aproximadamente, y las características del polvo del polímero son marcadamente inferiores.

15 REFERENCIA 3:

(b) Preparación del componente catalítico sólido:

20 Se mezclan 2 litros de tetracloruro de titanio con 600 gr. de hidróxido de magnesio, comercial, que se seca a 80°C durante 8 horas. La mezcla se refluje, reaccionando entonces durante 1,5 horas.

Después de la reacción, la mezcla de reacción se trata a continuación mediante el procedimiento del Ejemplo 1(b), obteniéndose un componente catalítico sólido, que contiene 68,7 de Ti por 1 gr.

25 (c) Polimerización de etileno en dos pasas:

30 La polimerización en la primera etapa se lleva a cabo según el procedimiento de la Referencia 2(b), excepto que se usan 1,5 moles de trietilaluminio y 300 gr. del componente catalítico sólido resultante y que se varia la ra-

1 zón molar de etileno:hidrógeno a 1:14,5. El rendimiento de polietileno es de 28 Kg.

5 Después de liberar la presión, para eliminar etileno e hidrógeno, se lleva a cabo la polimerización en el segundo paso, durante 3 horas, según el procedimiento de la Referencia 2(b), excepto que se usan 300 mmoles de trietilaluminio y se varia la razón molar de etileno:hidrógeno a 1:0,16.

10 El rendimiento total del polímero es 54 Kg. El polietileno tiene una densidad bruta de 0,246;  $MI_2$  de 0,050 FR de 39,0.

La productividad del catalizador es 0,18 Kg.PE/gr. cat., que es marcadamente baja. La densidad bruta del polímero es demasiado baja y el tamaño de partícula del polímero es marcadamente n-uniforme.

15 EJEMPLO 3:

(c) Polimerización de etileno y propileno en dos pasos:

20 La polimerización de etileno se lleva a cabo durante 6 horas, según el primer paso del Ejemplo 2, excepto que se usan 8 gr. del componente catalítico sólido (B) y se varia la razón molar de etileno:hidrógeno a 1:4,5-5,0. La cantidad de polietileno resultante es de 70 Kg.

25 En el segundo paso, la mezcla de reacción se calienta a 80°C y se introducen 80 mmoles de trietilaluminio y 50 litros de n-hexano bajo introducción de etileno, hidrógeno y propileno.

30 La polimerización se continua manteniendo una razón molar de etileno:hidrógeno de 1:0,006 y una razón molar de etileno:propileno de 1:0,09 y una presión de 2,5 Kg./cm<sup>2</sup>,

1 aproximadamente, durante 4,5 horas, obteniéndose 142 Kg.  
del total de polietileno, que tiene una densidad bruta de  
0,372 y  $MI_2$  de 0,063 g./10 minutos; FR de 38,9 y una densi-  
dad de 0,9515.

5 EJEMPLO 4:

(a) Preparación del producto de reacción (A):

10 En el aparato usado en el Ejemplo 1(a), se vierten  
54 ml. de  $\alpha, \omega$ -dihidroximetilpolisiloxano, que tiene un  
grado de polimerización medio de 9 (con un contenido de  
146 mmoles de SiOH) y 100 ml. de tolueno. La mezcla se agi-  
ta a temperatura ambiente y se añaden, gota a gota, 57 ml.  
de cloruro de n-butil magnesio (146 mmoles), formado en  
tetrahidrofurano. Esto se añade durante 1 hora, y entonces,  
15 la mezcla se agita durante 1 hora, obteniéndose una disolu-  
ción turbia.

La disolución resultante (200 ml., 140 mmoles de  
Mg) se vierte y se diluye con 400 ml. de tolueno. Entonces,  
se calienta a 80°C para destilar, aproximadamente, la mitad  
de la fase líquida. El exceso de tetrahidrofurano se elimi-  
na y la disolución viscosa resultante se diluye con 300 ml.  
de tolueno.

(b) Preparación del componente catalítico sólido(B)

25 Se añaden, gota a gota, 200 ml. de tetracloruro de  
titania a una disolución del producto de reacción (A). La  
reacción se lleva a cabo a 70°C durante 1 hora. Después de  
la reacción, según el procedimiento del Ejemplo 1(b), se  
lleva a cabo el tratamiento posterior, obteniéndose una  
dispersión del componente catalítico sólido, (B), en n-hexano.

1 El componente catalítico sólido (B) contiene 452 mg. de componente Ti por 1 gr.

5 EJEMPLO 5:

(b) Preparación del componente catalítico sólido(B):

10 Se añaden 80 ml. de la disolución del producto de reacción (A) en tolueno (0,08 moles de Mg) obtenido en el Ejemplo 1(a), a una disolución obtenido disolviendo 16,3 gr. de triisopropóxido de aluminio en 100 ml. de tolueno. La mezcla se agita a 0°C durante 30 minutos y se añaden, gota a gota, 35 ml. de tetracloruro de titanio a 0°C. Después de la adición, la mezcla se calienta a 95°C para reaccionar, entonces, durante 2 horas.

15 Según el procedimiento del Ejemplo 1(b), se lleva a cabo el tratamiento posterior, obteniéndose un componente catalítico sólido (B).

Según el análisis, el componente catalítico sólido (B) contiene 160 mg. de componente Ti por 1 gr.

20 (c) Polimerización de etileno en dos pasos:

25 En un autoclave de acero inoxidable, de 2,5 litros purgado con nitrógeno, se vierten 1,2 litros de n-hexano, entonces se añaden 1,0 mmoles de triisobutilaluminio y 40 mg. del componente catalítico sólido (B). Se introduce hidrógeno a una presión de 5Kg./cm<sup>2</sup> y el autoclave se calienta a 85°C y se introduce, continuamente, etileno a una presión total de 9Kg./cm<sup>2</sup> y se lleva a cabo la polimerización de etileno durante 1,5 horas. Entonces, la temperatura en el sistema se enfría a temperatura ambiente. Se eliminan el etileno y el hidrógeno y, entonces, se introduce hidrógeno a una presión de 1,5 Kg./cm<sup>2</sup>,

30

1 El autoclave se calienta a 75°C y se introduce,  
 continuamente, etileno a una presión total de 9 Kg./cm<sup>2</sup> y se  
 lleva a cabo la polimerización de etileno durante 1,5 ho-  
 5 ras, obteniéndose 534 gr. de polietileno blanco en polvo,  
 que tiene una densidad bruta de 0,351; MI<sub>2</sub> de 0,045 y FR  
 de 32,8. La razón de polietileno obtenido en el primer paso  
 y del obtenido en el segundo es 47:53, en peso.

REFERENCIA 4:

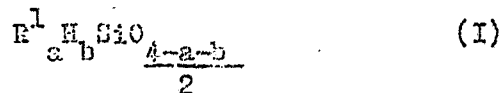
10 (c) Polimerización de etileno en un paso:

La polimerización de etileno se lleva a cabo duran-  
 te una hora, según el primer paso del Ejemplo 5(b), excep-  
 to que se usan 20 mg. del componente catalítico sólido (B)  
 del Ejemplo 5(b), introduciendo hidrógeno a una presión de  
 15 3 Kg./cm<sup>2</sup>, a una temperatura de polimerización de 80°C,  
 obteniéndose 230 gr. de polietileno, que tiene una densi-  
 dad bruta de 0,302; MI<sub>2</sub> de 0,31 gr./10 minutos y FR de 15,6.

REIVINDICACIONES:

20 1) Un procedimiento para polimerización de etileno  
 con o sin una pequeña cantidad de otra α-olefina en dos pa-  
 sos sucesivos, con una mejora, caracterizada por la polime-  
 rización de 30 a 70%, en peso, de etileno, o de mezcla de  
 etileno a monómero total, con una razón molar de etileno a  
 25 hidrógeno de 1:1-8 para el primer paso y polimerización de  
 etileno residual o de la mezcla de etileno con una razón  
 molar de etileno a hidrógeno de 1:0-0,3 en el segundo paso,  
 en presencia de un sistema catalítico que contiene un com-  
 puesto organometálico (C) y un componente catalítico sólido  
 (B) específico, obtenido por reacción de un compuesto  
 30 de titanio o de vanadio, que contiene halógeno, con un pro-

1 ducto (A) obtenido por reacción de un reactivo de Grignard con un hidropolisiloxano, de fórmula:

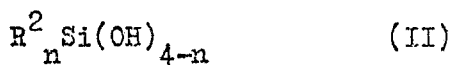


5 (R<sup>1</sup> representa un grupo organico monovalente, tal como alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, o ariloxi; a es 1 ó 2; b es 1, 2, ó 3 y a + b ≤ 3) o un derivado de silicio unido a un grupo orgánico y a un grupo hidroxilo en presencia o en ausencia de un alcóxido de aluminio, un haluro de alcóxialuminio o un producto obtenido por la reacción del derivado de aluminio con agua.

15 2) Un procedimiento, según la reivindicación 1, donde la polimerización en el primer paso se lleva a cabo de 50 a 110°C, a una presión total de 1 a 50 Kg/cm<sup>2</sup>, en un disolvente inerte para formar una dispersión de un polímero y la polimerización en el segundo paso se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 110°C, a una presión total de 1 a 50 Kg./cm<sup>2</sup> en un disolvente inerte bajo presiones parciales de hidrógeno diferentes.

20 3) Un procedimiento, según la reivindicación 1, donde el etileno y menos de 10 moles% de otra olefina, están seleccionados del grupo formado por propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, butadieno y diolefinas conjugadas.

25 4) Un procedimiento, según la reivindicación 1, donde el compuesto de silicio, unido a un grupo orgánico y un grupo hidroxilo es un silano de fórmula:



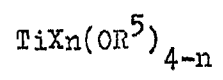
30 donde R<sup>2</sup> representa un resto de hidrocarburo monovalente

1

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; n es 1, 2 ó 3 o un polisiloxano de un condensado del siloxano (II).

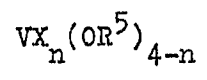
5

5) Un procedimiento, según la reivindicación 1, donde el compuesto de titanio que contiene halógeno es un compuesto de fórmula:



donde X representa un átomo de halógeno; R<sup>5</sup> representa un resto de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; y n es de 1 a 4, y el compuesto de vanadio, que contiene halógeno es un compuesto de fórmula:

10



donde X, R<sup>5</sup> y n son como se han definido anteriormente.

15

6) Se reivindica por último y como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZACION DE ETILENO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la Presente Memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 10 de Mayo de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P



25

30