



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	684308	10 A1
		22	FECHA DE PRESENTACION	
		23	CON- 21 SET. 1978	

Concedido el Registro de la Propiedad Industrial a la solicitud de patente de invención contenida en el escrito de solicitud y en el modelo de memoria adjunta.

## PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
No. 78 27168	22 de Septiembre 1.978	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F 10/02, C08F 4/64	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIOLEFINAS.		
71 SOLICITANTE (S)		
NAPHTACHIMIE, Société Anonyme.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
20, Place de Seine, Tour NEPTUNE, LA DEFENSE 1 92400 COURBEVOIE.		
72 INVENTOR (ES)		
Dominique LASSALLE, Laszle HAVAS.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de poliolefinas, por polimerización del etileno solo ó acompañado de otras olefinas por medio de sistemas catalíticos muy activos, que conducen a la formación de polímeros de amplia repartición de las masas moleculares.

Ya se ha propuesto polimerizar el etileno en el seno de un disolvente líquido, tal como un hidrocarburo saturado y en presencia de sistemas catalíticos constituidos por un compuesto del titanio, en general el tetracloruro de titanio, de un compuesto organoaluminico y de un hidrocarburo halogenado, teniendo por efecto este último compuesto mantener el sistema catalítico en estado disuelto en el disolvente de polimerización. La utilización de este hidrocarburo halogenado permite obtener polímeros de masas moleculares suficientemente débiles para que puedan transformarse a continuación por inyección ó por extrusión. A fin de obtener un efecto suficiente, sin embargo es necesario utilizar cantidades relativamente importantes de hidrocarburo halogenado, lo que presenta el inconveniente de disminuir sensiblemente la actividad del sistema catalítico.

Igualmente se ha propuesto polimerizar el etileno en presencia de hidrógeno y de un sistema catalítico constituido por un compuesto del magnesio y del titanio ó de un compuesto del magnesio y del vanadio, de un compuesto organoaluminico y de un hidrocarburo clorado saturado. A fin de obtener polietilenos cuya amplitud de repartición de las masas moleculares sea suficiente, es necesario utilizar proporciones importantes de hidrocarburo clorado saturado pero ello disminuye considerablemente la actividad del sistema catalítico y conduce a la formación de polímeros dotados de malas propiedades reológicas y, por este motivo, difíciles de utilizar.

Ahora se ha encontrado un procedimiento de polimerización del etileno solo ó acompañado de otros monómeros olefinicos, por medio de un sistema catalítico de elevada actividad, que permite obtener polímeros que poseen una amplia repartición de las masas moleculares y un parámetro de deslizamiento elevado. La amplitud de repartición de las masas moleculares mencionada más arriba es igual a la relación de la masa molecular en peso  $M_w$  a la masa molecular en número  $M_n$ , siendo comúnmente medidas estas dos magnitudes por permeación de gel. El parámetro de deslizamiento  $n$  es igual a la relación:

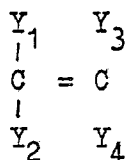
$\log (IF_{21,6}/IF_5)$ , en la que  $IF_{21,6}$  y  $IF_5$  representan los índices de fluidez del polímero medidos a 190°C, respectivamente con cargas de 21,6 kg y de 5 kg.

Los polímeros obtenidos conforme a la presente invención poseen corrientemente una amplitud de repartición de las masas moleculares comprendida entre 8 y 12 y un parámetro de deslizamiento comprendido entre 1,9 y 2,5, lo que les hace particularmente aptos para ser transformados por extrusión-insuflado.

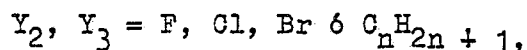
La invención tiene por objeto un procedimiento de polimerización del etileno, eventualmente acompañado de una ó varias olefinas de fórmula  $CH_2 = CHA$  en la que A es un radical alquilo que contiene 1 a 8 átomos de carbono, en contacto con un sistema catalítico que comprende:

- a) un catalizador constituido por un compuesto sólido de titanio, del magnesio y de un halógeno tal como cloro ó bromo,
  - b) uno ó varios compuesto organometálicos de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica y
  - c) uno ó varios hidrocarburos halogenados,
- caracterizándose el procedimiento porque él ó los hidrocarburos

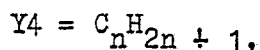
halogenados se eligen entre compuestos de fórmula:



en la que:  $Y_1 = F, Cl \text{ ó } Br$



siendo n un número entero comprendido entre 0 y 6



siendo n un número entero comprendido entre 0 y 6.

y porque la relación molar del ó de los hidrocarburos halogenados designados en c) a los compuestos organometálicos designados en b), está comprendida entre 0,01 y 1 y, preferentemente entre 0,05 y 0,15.

En la fórmula que antecede, el número "n" del radical  $C_nH_{2n+1}$  es preferentemente igual a 0 ó a 1; por este motivo, el radical  $C_nH_{2n+1}$  está constituido preferentemente por un átomo de hidrógeno ó por el radical  $CH_3$ .

El ó los hidrocarburos halogenados se eligen ventajosamente entre el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, 1-2 cis-tricloroetileno, 1-2 trans-tircloroetileno, 1-cloropropeno y 1-2 dicloropropeno.

El catalizador puede obtenerse por reacción, entre - 20 y 150°C, y, preferentemente, entre 60 y 90°C, de uno ó varios compuestos del titanio tetravalente, de fórmula  $TiX_{(4-n)}(OR)_n$  en la que X es un átomo de cloro ó de bromo, pudiendo contener R un radical alquilo de 2 a 8 átomos de carbono y n un número entero ó fraccionario que puede tomar cualquier valor entre 0 y 4, y preferentemente, entre 0 y 2, y de un compuesto organomagnesiano de fórmula  $MgXR$  ó de fórmula  $MgR_2$  en las que X y R

responden a las mismas definiciones que anteriormente. La reacción entre él ó los compuestos del titanio tetravalente y el compuesto organomagnesiano se efectúa ventajosamente en presencia de un halogenuro de alquilo de fórmula RX, en las que R y X

5 responden a las mismas definiciones que anteriormente, siendo utilizados estos diversos compuestos en relaciones molares tales como:

$$0,1 \leq \text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n / \text{RMgX} \leq 0,5$$

$$\text{y } 1 \leq \text{RX} / \text{RMgX} \leq 2$$

10 ó bién  $0,1 \leq \text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n / \text{MgR}_2 \leq 0,5$

$$\text{y } 2 \leq \text{RX} / \text{MgR}_2 \leq 4$$

Eventualmente, los compuestos organomagnesianos pueden ser utilizados bajo la forma de complejos con compuestos donadores de electrones tales como éteres-óxidos.

15 El catalizador puede obtenerse igualmente por reacción, entre -20 y 150°C y, preferentemente, entre 60 y 90°C, del magnesio metal, de uno ó varios compuestos del titanio tetravalente y de un halogenuro de alquilo, respondiendo estos últimos compuestos respectivamente a las fórmulas  $\text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n$

20 y RX definidas más arriba. En este caso, los reactivos son utilizados preferentemente en relaciones molares tales como:

$$0,1 \leq \text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n / \text{Mg} \leq 0,5$$

$$\text{y } 0,5 \leq \text{RX} / \text{Mg} \leq 10 \text{ ó, preferentemente } 1, \text{RX} / \text{Mg} \leq 2.$$

25 El ó los compuestos organometálicos de un metal de los grupos II y III de la clasificación periódica están constituidos preferentemente de compuestos organoaluminicos de fórmula media  $\text{AlR}'_x\text{Z}_{(3-x)}$ , en la que R' representa un grupo alquilo que contiene 1 a 16 átomos de carbono y, preferentemente, dos a 12 átomos de carbono, Z un átomo de hidrógeno ó de un halógeno,

30 no, tal como cloro ó bromo, y x un número entero ó fraccionario

que puede adquirir cualquier valor de 1 a 3. Preferentemente, estos compuestos se eligen entre los trialquilaluminio de fórmula  $AlR'_3$ , en la que R' es un grupo alquilo tal como definido más arriba.

5                    Estos compuestos son ventajosamente utilizados en cantidades tales que la relación atómica:

                  Metales de los grupos II y III de los catalizadores / titanio de los catalizadores, esté comprendida entre 0,5 y 50.

                  La polimerización generalmente se efectúa bajo una -  
10                   presión inferior a 40 bares y a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C. Esta operación puede realizarse por introducción de los monómeros constituidos del etileno y eventualmente, de otras olefinas, en un diluyente líquido tal como un hidrocarburo alifático saturado ó en ausencia de diluyente, por puesta  
15                   en contacto directa de los monómeros en estado gaseoso con los constituyentes del sistema catalítico. La polimerización se realiza en presencia de un limitador de desarrollo de cadenas, generalmente constituido por hidrógeno, cuya proporción en volúmenes, con respecto a las olefinas introducidas en el medio de  
20                   polimerización se elige entre 1 y 80 %, a fin de obtener un polímero que posee el índice de fluidez deseado.

                  Los constituyentes del sistema catalítico pueden ser utilizados de diferentes formas:

                  El catalizador puede ser introducido en el reactor -  
25                   de polimerización directamente ó bajo la forma de un prepolímero obtenido por medio de una polimerización previa de una ó varias olefinas en el seno de un líquido inerte tal como un hidrocarburo alifático y en presencia de un compuesto sólido de titanio, de magnesio y de un halógeno tal como definido en a) anterior.

30                   El ó los compuestos organometálicos de un metal de -

los grupos II y III de la clasificación periódica pueden introducirse igualmente de forma directa en el reactor de polimerización. Estos compuestos pueden también ser utilizados bajo la forma de un soporte poroso previamente impregnado de estos compuestos; en este caso el soporte poroso puede ser inerte, orgánico ó inorgánico, y estar constituido por el prepolímero mencionado en el párrafo anterior.

Los hidrocarburos halogenados pueden introducirse en mezcla con los compuestos organometálicos en el reactor de polimerización; pueden también introducirse separadamente en el reactor de polimerización, en dos ó varias veces, durante la polimerización.

Ejemplo A

Preparación de un catalizador (catalizador A)

En un matraz de vidrio, de un litro, provisto de un agitador mecánico y de un dispositivo de calentamiento y de enfriamiento, se introduce sucesivamente a 25°C:

- 500 ml de n-heptano
- 9,7 g de magnesio en polvo (0,40 átomo-gramo)
- 1,2 g de yodo.

Bajo agitación, se calienta el contenido del matraz a 80°C y se introduce allí:

- 18,2 g de tetracloruro de titanio (96 m.moles)
- y en 3 horas, 74,5 g de cloruro de n-butilo (0,805 moles).

El precipitado obtenido es lavado en tres veces, con decantación intermedia, por 200 ml de n-heptano. Después del secado, el catalizador A así obtenido es analizado; contiene 9,1 % en peso de titanio.

Ejemplo B

Preparación de un catalizador (catalizador B)

Se opera como en el ejemplo A anterior, sustituyendo sin embargo los 18,2 g de tetracloruro de titanio por:

- 5
- 9,1 g de tetracloruro de titanio (48m.moles)
  - 13,65 g de tetrapropiltitanato (48m.moles).

El catalizador B contiene 8,1 g en peso de titanio.

Ejemplo C

Preparación de un catalizador (catalizador C)

10 Se prepara en primer lugar cloruro de n-butilmagnesio, en un matraz de vidrio de 1 litro, provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante a reflujo y de un dispositivo de calentamiento ó de enfriamiento por circulación de un fluido en una doble envolvente. Se introduce en el matraz, bajo atmósfera

15 de nitrógeno y a la temperatura ambiente:

- 9,7 g (0,40 átomo-gramo) de magnesio en polvo
- 500 ml de n-heptano
- 37 g (0,40 moles) de cloruro de n-butilo
- un cristal de yodo.

20 El medio de reaccional es calentado a 80°C, y la reacción arranca y es mantenida en estas condiciones durante 2 horas. Se obtiene así una suspensión de 0,40 moles de cloruro de n-butilmagnesio en n- heptano.

25 Siempre bajo atmósfera de nitrógeno, se calienta a 80°C la suspensión de cloruro de n-butilmagnesio y se introduce progresivamente en 2 horas, por medio de una bomba dosificadora, una solución de 18,2 g (96 m.moles) de tetracloruro de titanio y de 37,5 g (0,405 moles) de cloruro de n-butilo en 150 ml de n-heptano. Concluida la introducción, se mantiene en medio reaccional a 80°C bajo agitación durante 1 hora.

30

El precipitado obtenido es lavado en varias veces por n-heptano. El catalizador C secado contiene 9 % en peso de titanio.

Ejemplo tipo de polimerización

5 Este ejemplo describe el método operatorio estandar utilizado para ensayar los sistemas catalíticos.

En un reactor de acero inoxidable de 3 litros, provisto de un agitador y de un dispositivo de calentamiento y de enfriamiento, previamente purgado por una corriente de nitrógeno, se introducen 1.500 ml de n-heptano que se calienta a 80°C. A continuación se añaden los constituyentes del sistema catalítico y después hidrógeno bajo una presión relativa comprendida entre 1,5 y 2 bares. A continuación se admite etileno bajo un caudal constante de 120 g/h. Exceptuado en los ejemplos 23, 24 y 25, el hidrocarburo halogenado se introduce en el reactor en dos fracciones iguales, la primera desde la admisión del etileno y la segunda después de 2 horas y media.

Después de 6 horas de polimerización, se aísla en polímero formado que es pesado y analizado. La actividad del catalizador se deduce del peso de polímero formado; se expresa en gramos de polímero obtenido por gramos de titanio del catalizador por hora y por bar de presión relativa de etileno medida. Por lo demás, se mide, según la norma ASTM D 1238, condiciones P y F, los índices de fluidez del polímero bajo 5 kg y bajo 21,6 kg, lo que permite calcular el parámetro de deslizamiento n =

$$\frac{\log (IF_{21,6} / IF_5)}{\log (21,6 / 5)}$$

Por lo demás, se mide por permeación de gel la masa molecular media en masa  $M_w$  y la masa molecular media en número  $M_n$ , de los polímeros obtenidos, de donde se deduce la relación

$M_w/M_n$ .

Ejemplos 1 a 18

5 En esta serie de ejemplos, se polimeriza etileno conforme al método operatorio estandar descrito en el ejemplo tipo de polimerización, en presencia de una cantidad de catalizador A que corresponde a 0,375 m.at.g de titanio y de 3 m.moles de tri-n-octilaluminio. Los resultados obtenidos con diversos hidrocarburos insaturados se presentan en el cuadro I, enfrente de dos ensayos comparativos  $C_1$  y  $C_2$  efectuados en las mismas -  
10 condiciones, pero en ausencia de cualquier hidrocarburo halogenado.

Se observa que los hidrocarburos halogenados etilénicos utilizados, incluso en muy pequeñas proporciones, traen consigo un aumento muy sensible del parámetro de deslizamiento así como de la amplitud de repartición de las masas moleculares -  
15

$M_w / M_n$ .

Ejemplos 19 a 22

Se opera en esta serie de ejemplos como en el ejemplo 1, cambiando la naturaleza del compuesto organometálico utilizado. Los resultados, que están presente en el cuadro II, muestran la influencia de los compuestos organometálicos sobre los índices de fluidez y sobre el parámetro de deslizamiento.  
20

Ejemplos 23 a 25

Esta serie de ejemplos, cuyo resultado figuran en el cuadro II, trata de ilustrar diferentes formas de utilización -  
25 de los hidrocarburos halogenados.

En el ejemplo 23, se opera como en el ejemplo 2, a diferencia de que la totalidad del dicloretileno se introduce en el reactor desde la admisión del etileno.  
30

En el ejemplo 24, se opera como en el ejemplo 2, a di-

ferencia de que la totalidad del dicloretileno se introduce en el reactor, bajo la forma de una mezcla con tri-n-octilaluminio, previamente mantenida 1 hora a 80°C, antes de la adición del catalizador.

5                    En el ejemplo 25, se opera como en el ejemplo 2, a diferencia de que la totalidad del dicloretileno se introduce en el reactor bajo la forma de una mezcla con 3 m.moles de tri-isobutilaluminio previamente mantenida 1 hora a 80°C, antes de la adición del catalizador.

10                    Ejemplos C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>

                    Estos ejemplos, cuyos resultados figuran en el cuadro II, son ejemplos comparativos que ilustran la utilización de hidrocarburos halogenados saturados, en lugar de los hidrocarburos insaturados de la invención. Se opera como en el ejemplo 15                    2, sustituyendo el cloruro de vinilideno por 1-2 dicloreetano (ejemplo C<sub>3</sub>), 1-2-2' tricloroetano (ejemplo C<sub>4</sub>) y 1-1', 2-2' tetracloroetano (ejemplo C<sub>5</sub>). Se observa que la actividad catalítica por una parte, así como los índices de fluidez del polímero, por otra, son fuertemente disminuídos, frente a los resultados obtenidos en los ejemplos anteriores.

20                    Ejemplos 26 a 28 y ejemplos comparativos C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>

                    En los ejemplos 26, 27 y 28, se polimeriza etileno según el método operatorio estandar descrito en el ejemplo tipo de polimerización, en presencia de una cantidad del catalizador 25                    B que corresponde a 0,375 m.at.g. de titanio, de 3 m.moles de un compuesto organoaluminico y de cloruro de vinilideno. La naturaleza de los compuestos utilizados, sus cantidades, así como los resultados obtenidos, figuran en el cuadro III, frente a resultados obtenidos en los ensayos comparativos C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub>, 30                    realizados en las mismas condiciones pero en ausencia de cloruro

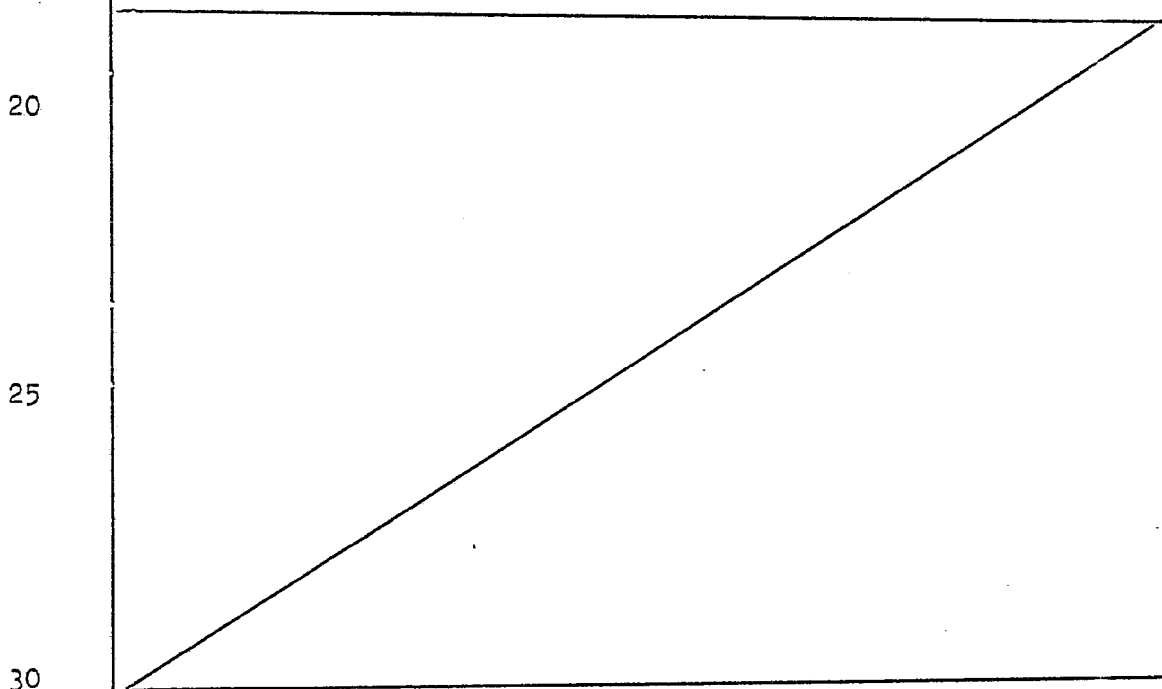
de vinilideno.

Se observa que la adición de cloruro de vinilideno -  
traé consigo un aumento sensible del parámetro de deslizamiento,  
sin provocar disminución de la actividad catalítica.

5 Ejemplo 29 y ejemplo comparativo C<sub>9</sub>

En el ejemplo 29, se polimeriza etileno conforme al  
método operatorio estandard descrito en el ejemplo tipo de poli-  
merización, en presencia de una cantidad de catalizador C que  
corresponde a 0,375 m.at.g de titanio, de 3 m.moles de tri-octil  
10 aluminio y de 0,3 m.moles de cloruro de vinilideno. Los resulta-  
dos obtenidos en el ejemplo 29 se presentan en el cuadro IV, -  
frente a los resultados de un ensayo comparativo C<sub>9</sub> efectúado  
en las mismas condiciones, pero en ausencia de todo hidrocarbu-  
ro halogenado.

15 Se observa igualmente que en presencia del cataliza-  
dor C, el cloruro de vinilideno tiende a aumentar de un modo  
muy claro el parámetro de deslizamiento del polietileno obteni-  
do.



GU A D R C I -

Ejemplo	Hidrocarburo halogenado		Presión relativa (bares)	Actividad catalítica g/g Ti/h/bar	Indices de flujo		Parámetro de deslizamiento "n"	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	Naturaleza	Cantidad (m. moles)			de 5 kg	de 21,6 kg		
C1	-	0	1,6	6.670	3,1	39	1,73	5
C2	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	2,6	5.550	2,4	29,9	1,72	6,1
1	id	0,3	2,6	5.210	2,8	52	1,99	8,2
2	id	0,3	2,6	6.040	2,4	47	2,03	8,7
3	id	0,3	1,8	5.520	2,2	44	2,05	9,4
4	id	0,3	1,2	5.130	0,7	25	2,44	-
5	id	0,6	2	5.520	1,9	34,4	1,58	11,3
6	id	0,9	2,2	5.520	1,45	26,8	1,99	9,2
7	id	0,9	2,2	4.790	1,9	37,8	2,04	10,2
8	CH <sub>2</sub> =CHCl	0,06	2	4.790	1,9	28	1,84	8
9	id	0,12	2	5.520	2,3	36	1,88	8,2
10	id	0,15	1,5	7.810	2,3	47,2	1,98	9,3
11	id	0,21	1,5	5.560	0,5	9,8	2,08	-
12	id	0,24	1,8	5.100	1,6	26	1,90	9,5
13	CH <sub>3</sub> -CH=CHCl	0,3	1,5	5.630	2	36,3	1,98	-
14	id	0,6	1,5	5.600	0,7	15,1	2,11	8,7
15	CH <sub>3</sub> -CH=CCl <sub>2</sub>	0,21	1,5	5.130	2,8	56,2	2,05	8,2
16	id	1,2	1,5	6.060	1,9	35,8	2,04	7,7
17	trans CHCl=CHCl	0,15	1,5	7.410	2	34,4	1,94	8,7
18	id	2,5	2	4.550	1,25	22,2	1,96	8,7

C U A D R O I -

Ejemplo	Hidrocarburo halogenado		Presión relativa (bares)	Actividad catalítica g/g Ti/
	Naturaleza	Cantidad (m.moles)		
C <sub>1</sub>	-	0	1,6	6.670
C <sub>2</sub>	-	0	2	5.550
1	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	2,6	5.210
2	id	0,3	2	6.040
3	id	0,3	1,8	5.520
4	id	0,3	1,2	5.130
5	id	0,6	2	5.520
6	id	0,9	2	5.520
7	id	0,9	2,2	4.790
8	CH <sub>2</sub> = CHCl	0,06	2	4.790
9	id	0,12	2	5.520
10	id	0,15	1,5	7.810
11	id	0,21	1,5	5.560
12	id	0,24	1,8	5.100
13	CH <sub>3</sub> - CH = CHCl	0,3	1,5	5.630
14	id	0,6	1,5	5.600
15	CH <sub>3</sub> - CH = CCl <sub>2</sub>	0,21	1,5	5.130
16	id	1,2	1,5	6.060
17	trans CHCl=CHCl	0,15	1,5	7.410
18	id	2,5	2	4.550

R G I -

Actividad atalítica g/g Ti/h/bar	Indices de flui dez a 190°C bajo		Parámetro de desliza miento "n"	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	5 kg	21,6 kg		
6.670	3,1	39	1,73	5
5.550	2,4	29,9	1,72	6,1
5.210	2,8	52	1,99	8,2
6.040	2,4	47	2,03	8,7
5.520	2,2	44	2,05	9,4
5.130	0,7	25	2,44	-
5.520	1,9	34,4	1,98	11,3
5.520	1,45	26,8	1,99	9,2
4.790	1,9	37,8	2,04	10,2
4.790	1,9	28	1,84	8
5.520	2,3	36	1,88	8,2
7.810	2,6	47,2	1,98	9,3
5.560	0,5	9,8	2,08	-
5.100	1,6	26	1,90	9,5
5.630	2	36,3	1,98	-
5.600	0,7	15,1	2,11	-
5.130	2,8	56,2	2,05	8,7
6.060	1,9	35,8	2,04	8,2
7.410	2	34,4	1,94	7,7
4.550	1,25	22,2	1,96	8,7

CUADRO - I -

Ejemplo	Compuesto organometálico		Hidrocarburo halogenado		Presión relativa de H <sub>2</sub> (bars)	Actividad catalítica (g/gTi/h/bar)	Indices de flujo		Parámetro de deslizamiento "n"
	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	Naturaleza	Cantidad (m. moles)			de 5 Kg	de 21,6 kg	
19	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	2,5	4 450	1	17,5	1,95
20	Al <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	id	0,3	2,5	5 630	4	59	1,84
21	Al(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3	id	0,3	2,5	5 560	4,9	69	1,81
22	Al <sub>2</sub> (iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	id	0,3	2,5	5 560	3	42	1,80
23	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	1,6	5 210	0,9	17,5	2,03
24	id	3	id	0,3	2	4 400	0,6	11,3	2,00
25	Al(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3	id	0,3	2	4 440	0,7	12,9	1,99
C <sub>3</sub>	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl	3	1,5	3 200	0,5	9,0	1,97
C <sub>4</sub>	id	3	CHCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	1,5	1,5	1 670	< 0,1	< 1	-
C <sub>5</sub>	id	3	CHCl <sub>2</sub> -CHCl <sub>2</sub>	0,4	1,5	3 140	0,15	2,7	1,97

CUADRO - I -

Ejemplo	Compuesto organometálico		Hidrocarburo halogenado		Presión relativa de H <sub>2</sub> (1)
	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	
19	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	2,5
20	Al <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	id	0,3	2,5
21	Al(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3	id	0,3	2,5
22	Al <sub>2</sub> (iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	id	0,3	2,5
23	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	1,6
24	id	3	id	0,3	2
25	Al(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3	id	0,3	2
C <sub>3</sub>	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl	3	1,5
C <sub>4</sub>	id	3	CHCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	1,5	1,5
C <sub>5</sub>	id	3	CHCl <sub>2</sub> -CHCl <sub>2</sub>	0,4	1,5

I -

Presión relativa de H <sub>2</sub> (bars)	Actividad catalítica (g/gTi/h/bar)	Indices de flui dez a 190°C sous		Paráme- tro de desliza miento "n"
		5 Kg	21,6 kg	
2,5	4 450	1	17,5	1,95
2,5	5 630	4	59	1,84
2,5	5 560	4,9	69	1,81
2,5	5 560	3	42	1,80
1,6	5 210	0,9	17,5	2,03
2	4 400	0,6	11,3	2,00
2	4 440	0,7	12,9	1,99
1,5	3 200	0,5	9,0	1,97
1,5	1 670	< 0,1	< 1	-
1,5	3 140	0,15	2,7	1,97

C U A D R O - I I I -

Ejemplo	Compuesto organometálico Naturaleza	Cantidad (m. moles)	Hidrocarburo Naturaleza	halogenado Cantidad (m. moles)	presión relativa de H <sub>2</sub> (bars)	Actividad catalítica (g/gTi/h/bar)	Indíces de flujo de a 190°C 5 kg	Indíces de flujo de a 190°C 21,6 kg	Paráme- tro de desliza miento "H"
C <sub>6</sub>	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	-	-	1,5	4 170	14,9	137,5	1,52
26	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	1,5	4 050	6,2	69,5	1,65
C <sub>7</sub>	Al(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3	-	-	1,5	3 180	8,4	80	1,54
27	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,6	1,5	3 030	4,8	49,8	1,60
C <sub>8</sub>	Al <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	-	-	1,5	4 450	16,5	151	1,51
28	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,9	1,5	4 320	10	120,5	1,70

C U A D R O - I V

Ejemplo	Compuesto organometálico Naturaleza	Cantidad (m. moles)	Hidrocarburo Naturaleza	halogenado Cantidad (m. moles)	presión relativa de H <sub>2</sub> (bars)	Actividad catalítica (g/gTi/h/bar)	Indíces de flujo de a 190°C 5 kg	Indíces de flujo de a 190°C 21,6 kg	Paráme- tro de desliza miento "H"
C <sub>9</sub>	Al/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	-	-	1,5	6 710	4,5	54,4	1,70
29	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	1,5	5 430	2,0	34	1,93

C U A D R O - I I I .

Ejemplo	Compuesto organometálico		Hidrocarburo halogenado		Presión relativa de H <sub>2</sub> (bar)
	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	
C <sub>6</sub>	Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	-	-	1,5
26	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	1,5
C <sub>7</sub>	Al(iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3	-	-	1,5
27	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,6	1,5
C <sub>8</sub>	Al <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3	-	-	1,5
28	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,9	1,5

C U A D R O - I V .

Ejemplo	Compuesto organometálico		Hidrocarburo halogenado		Presión relativa de H <sub>2</sub> (bar)
	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	Naturaleza	Cantidad (m. moles)	
C <sub>9</sub>	Al/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	3	-	-	1,5
29	id	3	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0,3	1,5

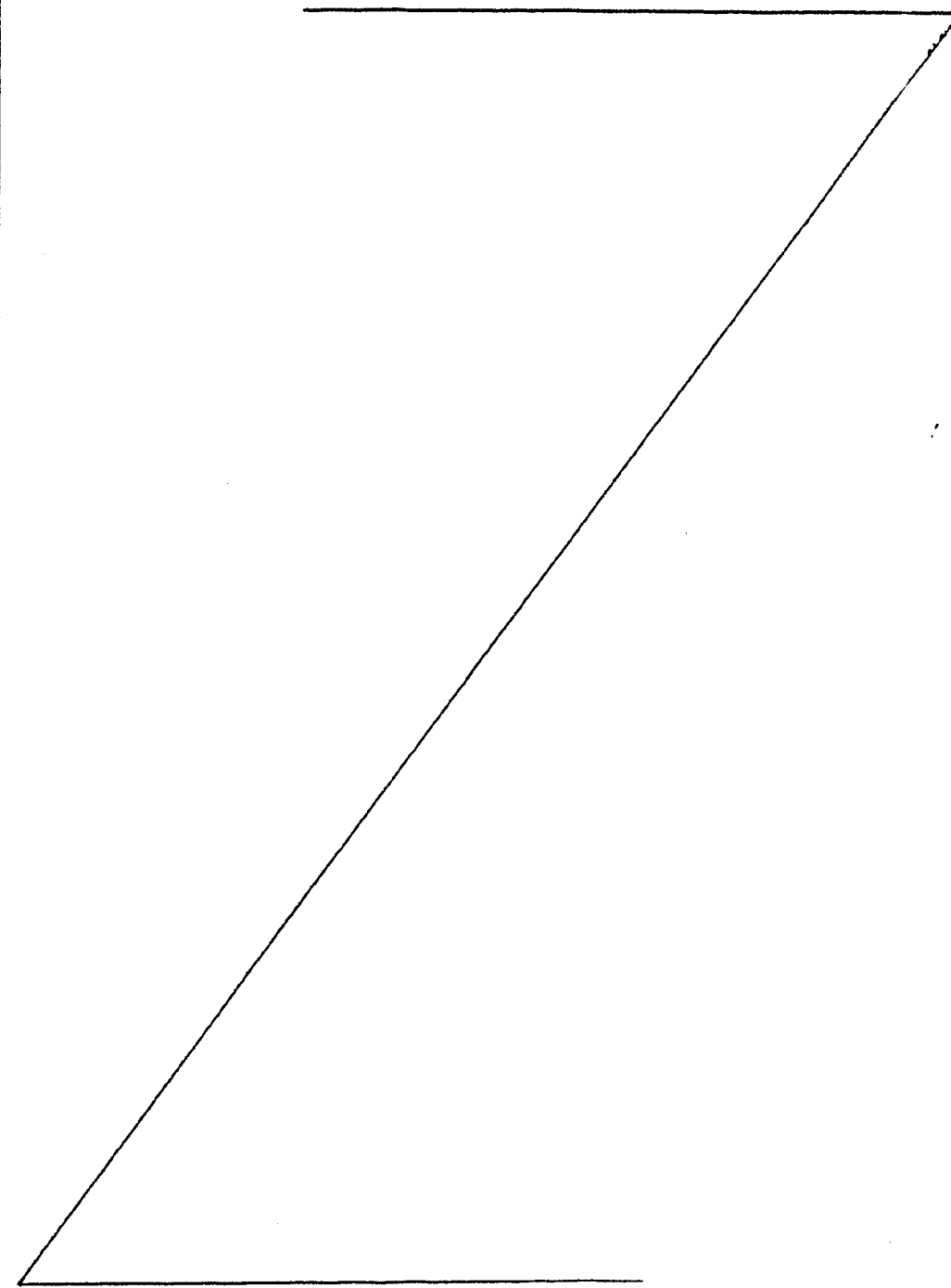
R C I I I -

Cada da es)	Presión relativa de H <sub>2</sub> (bars)	Actividad catalítica (g/gTi/h/bar)	Indices de flui dez a 190°Csous		Paráme- tro de desliza miento "n"
			5 kg	21,6 kg	
	1,5	4 170	14,9	137,5	1,52
	1,5	4 050	6,2	69,5	1,65
	1,5	3 180	8,4	80	1,54
	1,5	3 030	4,8	49,8	1,60
	1,5	4 450	16,5	151	1,51
	1,5	4 320	10	120,5	1,70

I V.

Cada da es)	Presión relativa de H <sub>2</sub> (bars)	Actividad catalítica (g/gTi/h/bar)	Indices de flui dez a 190°Csous		Paráme- tro de desliza miento "n"
			5 Kg	21,6 kg	
	1,5	6 710	4,5	54,4	1,70
	1,5	5 430	2,0	34	1,93

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



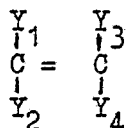
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de poliolefinas, -  
 de amplia repartición de las masas moleculares, por polimeriza-  
 ción del etileno, eventualmente acompañado de una ó varias ole-  
 finas de fórmula  $CH_2 = CHA$ , en la que A es un radical alquilo -  
 que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, en contacto con un sis-  
 tema catalítico que comprende:

a) un catalizador constituido por un compuesto sólido de titanio,  
 del magnesio y de un halógeno tal como cloro ó bromo;

b) uno ó varios compuestos organometálicos de un metal de los -  
 grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos,

c) uno ó varios hidrocarburos halogenados,  
 caracterizado porque el ó los hidrocarburos halogenados se eli-  
 gen entre compuestos de fórmula:



en la que:

$$Y_1 = F, Cl \text{ ó } Br$$

$$Y_2, Y_3 = F, Cl, Br \text{ ó } C_nH_{2n+1},$$

siendo n un número entero comprendido entre 0 y 6

$$Y_4 = C_nH_{2n+1},$$

siendo n un número entero comprendido entre 0 y 6

y porque la relación molar del ó de los hidrocarburos halogena-  
 dos designados en c) a los compuestos organometálicos designados  
 en b), está comprendida entre 0,01 y 1 y, preferentemente, entre  
 0,05 y 0,15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-  
 zado porque él ó los hidrocarburos halogenados se eligen entre  
 compuestos en los que el radical  $C_nH_{2n+1}$  está constituido por

un átomo de hidrógeno ó por el radical  $\text{CH}_3$ .

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque él ó los hidrocarburos halogenados se eligen entre el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1-2 cis-tricloretileno, 1-2 trans-tricloretileno, 1-cloropropeno y 1-2 dicloropropeno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por un compuesto obtenido por reacción, entre  $-20$  y  $150^\circ\text{C}$  y, preferentemente, entre  $60$  y  $90^\circ\text{C}$ ,

a) de uno ó varios compuestos del titanio tetravalente de fórmula  $\text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n$ , en la que X es un átomo de cloro ó de bromo, R, un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, y n un número entero ó fraccionario que puede adquirir, cualquier valor entre 0 y 4 y, preferentemente, entre 0 y 2,

b) de un compuesto organomagnesiano de fórmula  $\text{RMgX}$ , en la que X y R satisfacen las definiciones anteriores, siendo utilizados estos diversos compuestos en relaciones molares tales como:

$$0,1 \leq \text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n / \text{RMgX} \leq 0,5$$

y

$$1 \leq \text{RX} / \text{RMgX} \leq 2$$

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por un compuesto obtenido por reacción, entre  $-20$  y  $150^\circ\text{C}$  y, preferentemente, entre  $60$  y  $90^\circ\text{C}$ ,

a) de uno ó varios compuestos del titanio tetravalente de fórmula  $\text{TiX}_{(4-n)}(\text{OR})_n$ , en la que X es un átomo de cloro ó de bromo, R es un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, y n un número entero ó fraccionario que puede adquirir cualquier valor entre 0 y 4 y, preferentemente entre 0 y 2,

b) de un compuesto organomagnesiano de fórmula  $MgR_2$ , en la que R respónde a la misma definición que anteriormente y

c) de un halogenuro de alquilo de fórmula  $RX$ , en la que R y X satisfacen las definiciones anteriores, siendo utilizados estos diversos compuestos en las relaciones molares tales como:

$$0,1 \leq TiX_{(4-n)}(OR)_n / MgR_2 \leq 0,5$$

$$y \quad 2 \leq RX / MgR_2 \leq 4$$

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por un compuesto obtenido por reacción, entre  $-20$  y  $150^\circ C$  y, preferentemente, entre  $60$  y  $80^\circ C$ ,

a) de magnesio metal,

b) de un compuesto del titanio trivalente de fórmula  $TiX_{(4-n)}(OR)_n$ , en la que X es un átomo de cloro ó de bromo, R un radical alquilo que puede contener 2 a 8 átomos de carbono y n un número entero ó fraccionario que puede adquirir cualquier valor entre 0 y 4, y, preferentemente, entre 0 y 2,

c) de un halogenuro de alquilo de fórmula  $RX$ , en la que R y X satisfacen las definiciones anteriores, siendo utilizados estos diversos compuestos en relaciones molares tales como:

$$0,1 \leq TiX_{(4-n)}(OR)_n / Mg \leq 0,5$$

$$y \quad 0,5 \leq RX / Mg \leq 10 \text{ ó preferentemente } 1, RX / Mg \leq 2.$$

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es preparado a partir del tetracloruro de titanio, en tanto como compuesto del titanio tetravalente.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es preparado conjuntamente a partir de tetracloruro de titanio y de tetrapropiltitana- to, en tanto como compuesto del titanio tetravalente.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-  
zado porque él ó los compuestos organometálicos de un metal de  
los grupos II y III de la clasificación periódica de los elemen-  
tos, están constituidos de compuestos organoaluminicos de fórmula  
la media  $AlR'xZ(3-x)$ , en la que R' representa un grupo alquilo  
que contiene de 1 a 16 átomos de carbono y, preferentemente 2 a  
12 átomos de carbono, Z un átomo de hidrógeno ó de un halógeno,  
tal como cloro ó bromo, y x un número entero ó fraccionario que  
puede adquirir cualquier valor de 1 a 3.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque él ó los compuestos organometálicos de un metal  
de los grupos II y III de la clasificación periódica de los ele-  
mentos están constituidos de tri-alquilaluminio de fórmula  $AlR'_3$ ,  
en la que R' representa un grupo alquilo que contiene de 2 a 12  
15 átomos de carbono.

11.- Procedimiento de fabricación de poliolefinas; tal  
y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por  
una sola cara.

20 Madrid,  
21 SET. 1970  
NAPHTACHIMIE, Société A.

J. M. GARCÍA ABEJO Y PUMBO  
Firmador J. García Abejo

25

30