

270585



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 18 de Septiembre de 1961, con el nº 270.585

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE, entidad belga, establecida en 33
Prince Albert, Izelles, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y LA COPOLIMERIZACION
DE LAS OLEFINAS"

El presente invento se refiere a un procedimiento
de polimerización y de copolimerización de las olefinas en
presencia de catalizadores nuevos a base de un compuesto de
un metal de transición y de un compuesto organometálico.

5 Es bien conocido efectuar la polimerización de las
olefinas en presencia de catalizadores preparados por reacción
de un halogenuro, de un halógeno-alcoxido o de un alcoxido de
un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Clasificación Pe-
riódica de los Elementos, con un compuesto organometálico de
lo un metal de los grupos I, II, III y IV de la misma Clasifica-

270585



ción .

Es igualmente conocido utilizar como catalizadores para la polimerización de las olefinas, óxidos metálicos tales como el óxido de cromo, el óxido de níquel o el óxido de molibdeno, depositados sobre soportes porosos constituidos por sílice, alúmina y óxidos de torio o circonio.

Más recientemente, se ha descrito la polimerización del etileno en presencia de catalizadores sólidos preparados impregnando un óxido metálico calcinado tal como el bióxido de titanio, con el producto de la reacción de un halogenuro de titanio, de vanadio o de circonio con un hidruro o un compuesto organometálico (patente de los Estados Unidos 2.909.512).

Finalmente, se ha propuesto polimerizar el propileno al contacto con catalizadores constituidos por un compuesto organometálico de un metal de los grupos II ó III de la Clasificación Periódica y de un soporte de sílice o de alúmina sobre el cual es absorbido un compuesto de un metal de transición (Gazetta Chimica Italiana-1957,87, p.570).

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas en presencia de un sistema catalítico nuevo obtenido asociando químicamente algunos elementos de los catalizadores de polimerización conocidos a un soporte particular. Los nuevos sistemas catalíticos utilizados según el procedimiento permiten efectuar reacciones de polimerización o de copolimerización que no son en modo alguno catalizadas por los elementos del sistema tomados aisladamente, o bien activar de una manera sensiblemente incrementada, reacciones de polimerización o de copolimerización ya activadas por uno o varios de los elemen-

270585



tos constitutivos del sistema catalítico nuevo.

5 El procedimiento consiste en efectuar la polimerización o la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador obtenido por reacción entre un compuesto organometálico y un compuesto de un metal de transición, el cual está asociado a un soporte sólido constituido por un fosfato inorgánico que contiene uno o varios grupos hidroxilos fijados sobre la molécula y/o agua de cristalización.

10 Se prepara el catalizador utilizado en el procedimiento según el invento activando el fosfato inorgánico definido más arriba por caldeo a una temperatura inferior a la temperatura de disociación de los hidratos o de los hidroxifosfatos, de preferencia a una temperatura comprendida entre 200 y 1.000°C, impregnando luego con un compuesto de un metal de transición el soporte activado y previamente enfriado. Esta
15 impregnación ha de ser efectuada al abrigo del aire húmedo, por ejemplo, llevando a la ebullición una suspensión del soporte en un hidrocarburo, tal como el hexano, que contiene el compuesto del metal de transición. Toda la operación, incluida
20 la refrigeración del soporte antes de su impregnación, ha de efectuarse al abrigo de la humedad del aire.

25 A la salida de la impregnación, se comprueba que por lo menos una parte del compuesto del metal de transición se ha fijado químicamente al soporte. No se puede eliminarlo en este momento, incluso por numerosos lavados. Durante la impregnación, se observa el desprendimiento de algunos productos de descomposición volátiles, por ejemplo cloruro de hidrógeno, cuando el compuesto del metal de transición es un cloruro. Cuando el compuesto es un alcoxido, se comprueba la liberación
30 de una cantidad mayor o menor del alcohol correspondiente.



70585

Para que la reacción química de fijación del metal de transición al soporte tenga lugar, es necesario que el fosfato inorgánico utilizado contenga, en el momento de la impregnación, o bien agua de hidratación, o bien por lo menos un grupo hidroxilo unido a la molécula de fosfato.

Aunque el mecanismo de la reacción de fijación no esté todavía claramente definido, parece muy probable que la reacción se produzca por medio de los grupos hidroxilo y/o de las moléculas de agua de hidratación.

La reacción de fijación tiene lugar durante la impregnación, generalmente a partir de la puesta en contacto del soporte con el compuesto del metal de transición, y prosigue durante el periodo del caldeo a la ebullición.

En el caso de los fosfatos hidratados, hay en el curso de la activación del soporte a temperaturas crecientes, eliminación progresiva del agua de hidratación. Cuando se hace reaccionar el compuesto del metal de transición con el soporte, durante la impregnación se comprueba que la cantidad de compuesto que se fija al soporte varía en función de la temperatura a la cual el soporte ha sido activado. Un aumento de la temperatura de activación provoca la disminución de la cantidad del compuesto fijada al soporte, proporcionalmente a la eliminación del agua de hidratación. La cantidad fijada se hace prácticamente nula más allá de la temperatura de deshidratación.

La tabla I siguiente recoge los resultados de pruebas descritas en el ejemplo I, en el curso de las cuales soportes de fosfato tricálcico hidratado han sido activados a diversas temperaturas y luego impregnados de tetracloruro de titanio. En cada uno de los casos se ha determinado la canti-

70585



dad de titanio expresada en $TiCl_4$, fijada químicamente, y se ha utilizado el catalizador, en presencia de cloruro de aluminio dietilo para la polimerización del etileno.

5

Tabla I

10

Prueba	Temperatura de activación $^{\circ}C$	Contenido en Ti fijado químicamente durante la impregnación gr $TiCl_4$ /kgr soporte	Polimerización de C_2H_4 actividad específica del catalizador gr polímero/h.gr $TiCl_4$.atm C_2H_4
1	300	98,3	19,41
2	500	60,6	19,04
3	800	9,56	103,50
4	1.000	1,0	4,76

15

Se observa que después de activación a $1.000^{\circ}C$ el soporte prácticamente deshidratado no fija más que un gr de $TiCl_4$ por kgr. de fosfato. Hay que tener cuidado de no alcanzar esta temperatura de deshidratación, que provoca la caída de la actividad del catalizador.

20

Se observará sin embargo que cuando la temperatura de activación está próxima a $800^{\circ}C$ la actividad específica del catalizador pasa por un máximo que corresponde a más de cinco veces la actividad del mismo catalizador activado a $500^{\circ}C$.

25

En el caso de la utilización como soporte de fosfato sobre la molécula de los cuales están fijados uno o varios grupos hidroxilos, la activación del soporte influye menos en la cantidad del metal de transición fijada químicamente. Los

30

270585



grupos hidroxilos que contribuyen muy probablemente a la fijación, son mucho más estables que las moléculas de agua de hidratación y no es más que cuando la temperatura de descomposición del fosfato es rebasada, cuando éste no reacciona más. Se observa igualmente en el caso de estos soportes, un máximo de actividad específica del catalizador cuando la temperatura de activación está próxima a 800°C.

Algunos fosfatos que contienen grupos hidroxilos, cristalizan también con un cierto número de moléculas de agua de hidratación. En este caso, el compuesto del metal de transición se fija probablemente a la vez por medio de los grupos OH y de las moléculas de agua de hidratación.

Entre los fosfatos inorgánicos utilizables como soporte de los catalizadores que convienen para el procedimiento según el invento, hay que citar la clase de los ortofosfatos metálicos hidratados y la de los hidrofosfatos metálicos eventualmente hidratados.

En la primera clase de estos compuestos, convienen particularmente bien los ortofosfatos trimetálicos de fórmula $[M_3(PO_4)_2]_3 \cdot 1/2H_2O$, en la cual M es un átomo de calcio, de estroncio o de bario. En la segunda clase, han sido obtenidos resultados interesantes con los hidroxifosfatos de calcio, de estroncio y de bario, respectivamente de fórmula $Ca_4(PO_4)_2(OH)_2$, $Sr_4(PO_4)_2(OH)_2$ y $Ba_4(PO_4)_2(OH)_2$, y las hidroxiapatitas cálcica, estroncica y barítica de fórmula $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Sr_5(PO_4)_3OH$ y $Ba_5(PO_4)_3OH$. Algunos compuestos tales como la isoclasa, de fórmula $Ca_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$, que contienen a la vez grupos hidroxilos y agua de cristalización, convienen igualmente como soportes para la constitución de los catalizadores conforme al invento.



35

El compuesto del metal de transición con que se impregna el soporte, es un halogenuro, un halógeno-alcoxido o un alcoxido de un metal de los grupos IVA, Va y VIa de la Clasificación Periódica y más particularmente un halogenuro un halógeno-alcoxido o un alcoxido de titanio o de vanadio, por ejemplo $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $VOCl_3$ ó $VO(OC_4H_9)_3$.

El compuesto organometalico que se pone en contacto con el soporte activado e impregnado, de preferencia inmediatamente antes de la introducción de los monómeros, es un derivado orgánico de un metal de los grupos O, II, III y IV de la Clasificación y, en particular, un derivado del aluminio, tal como el cloruro de aluminio dietilo.

El procedimiento según el invento se aplica a la polimerización y a la copolimerización de las olefinas, y más particularmente a la fabricación de polietileno y de copolímeros etileno-propileno.

En el caso de la polimerización del etileno, los catalizadores asociados a un fosfato inorgánico son mucho más activos que cuando se utilizan solos, sin soporte. Algunos sistemas catalíticos, como el obtenido por reacción de $Ti(OC_2H_5)_4$ con $Al(C_2H_5)_2Cl$, que no polimerizan el etileno cuando son utilizados solos, se hacen buenos catalizadores cuando son asociados químicamente a un fosfato inorgánico.

Igualmente, durante la copolimerización del etileno con el propileno, algunos sistemas que se revelan inactivos cuando son utilizados tal cuales, se hacen muy buenos catalizadores cuando son asociados a un fosfato inorgánico. Este es el caso, por ejemplo de los sistemas $Ti(OC_2H_5)_4-Al(C_4H_9)_2Cl$ y $VO(OC_4H_9)_3-Al(C_2H_5)_2Cl$.

Además, los copolímeros etileno-propileno obtenidos



270585

por el procedimiento según el invento se caracterizan por su estructura amorfa y sus propiedades muy buenas de elastómeros.

La polimerización y la copolimerización pueden tener lugar según técnicas conocidas: en fase gaseosa, es decir, en ausencia de todo medio líquido disolvente del monómero; en presencia de un medio de dispersión en el cual el monomero es soluble, siendo el polímero, según las condiciones operativas, soluble e insoluble en este medio. Como medio líquido de dispersión, se entiende tanto un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de la polimerización como los monómeros puros, mantenidos en estado líquido bajo su presión de saturación. Cuando la copolimerización del etileno y del propileno tiene lugar en un medio de dispersión en el cual el copolímero es insoluble en contacto con un catalizador no soportado, el copolímero se presenta bajo la forma de una masa cauchosa que es muy difícil de trocear y de sacar del autoclave. En cambio el copolímero obtenido en las mismas condiciones pero en presencia de un catalizador asociado a un fosfato inorgánico, se presenta en forma de granos no soldados, fácilmente manipulables.

Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, harán comprender mejor el espíritu y el objeto del presente invento.

Ejemplo 1

Se polimeriza etileno en presencia de un catalizador preparado haciendo reaccionar $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ sobre TiCl_4 asociado a $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Se ha realizado una serie de cuatro pruebas, efectuadas en las mismas condiciones, después de la activación del fosfato a temperaturas diferentes,

27085



respectivamente de 300, 500, 800 y 1.000°C.

a) Preparación del catalizador

5 Se activan durante 24 horas a una de las temperaturas indicadas más arriba 11,4 gr de fosfato tricálcico hidratado, de fórmula $\frac{1}{3} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. A la salida del horno el fosfato es introducido en un matraz de 200 cm³ perfectamente seco y es guardado en atmosfera seca. Se introducen en el matraz 1,729 gr de TiCl_4 contenidos en 50 cm³ de hexano seco.

10 La suspensión es calentada, llevada a ebullición y mantenida a reflujo durante 30 minutos. Después de refrigeración y decantación, el soporte impregnado es lavado seis veces con ayuda de hexano seco. Después de la última decantación, el resto del hexano es evaporado bajo vacío por un caldeo ligero.

15 Se determina luego la cantidad de titanio fijada sobre el soporte. Los contenidos en titanio, expresados en TiCl_4 , de los catalizadores obtenidos por activación del soporte a cuatro temperaturas diferentes, se recogen en la tabla I.

b) Polimerización del etileno.

20 Los cuatro catalizadores han sido utilizados para la polimerización del etileno en condiciones idénticas. Se toman por pesada 297 mgr de fosfato impregnado, que se presentan en forma de un polvo seco. Se introduce este polvo en un

25 autoclave de acero inoxidable, de una capacidad de 3 L. Se vierte luego en el autoclave 1 L de hexano depurado y seco y luego 240 mgr de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ contenidos en 3 cm³ de hexano. La relación molecular $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ es igual a 12. El autoclave es luego cerrado, calentado a 60°C y llevado a la

30 presión efectiva de 5 kgr/cm² por introducción de etileno.

2705



Se agita el medio de polimerización durante tres horas. A la salida de la reacción y después de la filtración se recoge el polietileno en forma de un polvo blanco. Las actividades específicas de los cuatro catalizadores han sido comparadas en la tabla 1.

Hay que señalar que una prueba de polimerización idéntica efectuada en presencia del sistema catalítico $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$ no soportado, no ha mostrado más que una actividad específica muy débil que es solamente de 2,2 gr polímero/h.gr $TiCl_4 \cdot atm C_2H_4$.

Ejemplo 2

Se polimeriza etileno en presencia de un catalizador preparado haciendo reaccionar $Al(C_2H_5)_2Cl$ sobre $Ti(OC_2H_5)_4$ asociado a $[Ca_3(PO_4)_2]_3 \cdot 1/2 H_2O$. Se ha realizado una serie de tres pruebas, efectuadas en las mismas condiciones, después de la activación del fosfato a diversas temperaturas, de 300, 500 y 800°C. respectivamente. La preparación del catalizador y la polimerización se efectúan según las técnicas descritas en el ejemplo 1. La relación molecular $Al(C_2H_5)_2Cl/Ti(OC_2H_5)_4$ es igual a 4,6. Los resultados de estas tres pruebas se recogen en la Tabla II.



270585

Tabla II

Prueba	Temperatura de activación. °C	Contenido en Ti fijado despues de la impregnación. gr $Ti(OC_2H_5)_4$ /kgr fosfato	Actividad específica durante la polimerización de C_2H_4 . gr polímero /h.gr $Ti(OC_2H_5)_4$ atm C_2H_4
1	300	69,7	3,33 x
2	500	47,2	1,7 x
3	800	8,0	9,81 x

x Ausencia de buteno.

Hay que señalar que, en las mismas condiciones, el sistema $Ti(OC_2H_5)_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ utilizado sin soporte no provoca más que la dimerización del etileno.

Ejemplo 3

Se copolimeriza etileno con propileno en presencia de un catalizador preparado haciendo reaccionar una mezcla de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y de $Al(C_2H_5)Cl_2$ con $Ti(OC_2H_5)_4$ asociado a hidroxapatita cálcica de fórmula $Ca_5(PO_4)_3OH$.

a) Preparación del catalizador

Se activan durante 24 horas a una temperatura de 300°C, 10 gr de hidroxapatita cálcica. A la salida del horno la hidroxapatita es introducida en un recipiente seco. Se vierten luego en el recipiente 1,92 gr de $Ti(OC_2H_5)_4$ contenido en 50 cm³ de hexano seco. La suspensión es llevada a ebullición y calentada a reflujo durante 30 minutos. Se enfría el contenido del matraz, se decanta la suspensión y se lava

270585



seis veces el soporte impregnado con hexano seco. Después de secado, se determina la cantidad de titanio expresada en $Ti(OC_2H_5)_4$ fijada a la hidroxiapatita. Se hallan 83 gr/kgr. de soporte.

5

b) Copolimerización

10

15

20

Se introducen en un autoclave de 1,5 L de capacidad 1,025 gr de la hidroxiapatita impregnada de $Ti(OC_2H_5)_4$. Se vierten igualmente 9 cm^3 de una solución en hexano de 82,29 gr. de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y 24,19 gr. de $Al(C_2H_5)Cl_2$ por litro. La relación molecular compuestos reductores/ $Ti(OC_2H_5)_4$ es igual a 3. Después de haber cerrado la autoclave, se condensan en el 335 gr. de propileno puro, se lleva la temperatura a $17^\circ C$ y se introduce etileno hasta alcanzar la presión efectiva de 16 kgr/ cm^2 . En estas condiciones de temperatura y de presión, la composición de la fase líquida en equilibrio es de 80 moléculas % de propileno y 20 moléculas % de etileno. El contenido del autoclave es agitado durante una hora manteniendo constante la presión por adición de etileno gaseoso, luego los monómeros son separados y se recoge un copolímero etileno-propileno que contiene aproximadamente 35 % de propileno y que se presenta en forma de gránulos cauchosos fácilmente manipulables. La actividad específica del catalizador es de 1,6 gr. copol./h.gr. $Ti(OC_2H_5)_4$.

25

Ejemplo 4

30

Se copolimeriza etileno con propileno, en presencia de un catalizador preparado haciendo reaccionar una mezcla de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y $Al(C_2H_5)Cl_2$ con $VO(OC_4H_9)_3$ asociada a hidroxiapatita cálcica.

270585



El catalizador ha sido preparado como en el ejemplo 3, después de activación a una temperatura de 500°C. La cantidad de VO (OC₄H₉)₃ fijada a la hidroxiapatita es de 71 gr./kgr. de soporte. Se copolimeriza el etileno con el propileno, según una técnica idéntica a la descrita en el ejemplo 3. La relación molecular compuesto reductores/VO(OC₄H₉)₃ es igual a 3. A la salida de la copolimerización, se recoge un copolímero de estructura amorfa, que se presenta bajo la forma de gránulos cauchosos fácilmente manejables. La actividad específica del catalizador es de 221 gr. copol/H. gr. VO (OC₄H₉)₃. El contenido en materia sólida de la suspensión al final de copolimerización era de 143 gr/L.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 18 de Noviembre de 1.960, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador a base de un compuesto de un metal de transición y de un compuesto organometálico, caracterizado porque se opera en presencia de un catalizador obtenido por la reacción entre un compuesto órgano-metálico y un compuesto de un metal de transición, el cual está asociado a un soporte sólido constituido por al menos un fosfato inorgánico que contiene una o varias

27 585



agrupaciones hidroxilo fijadas sobre la molécula y/o agua de cristalización.

5 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el soporte sólido es un ortofosfato metálico que contiene agua de cristalización.

3º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el soporte es un ortofosfato trimetálico hidratado de fórmula general $[M_3(PO_4)_2] \cdot 3.1/2H_2O$, en la cual M es un átomo de calcio, de bario o de estroncio.

10 4º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el soporte sólido es un hidroxifosfato de calcio, de estroncio o de bario.

15 5º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el soporte sólido es una hidroxiapatita de fórmula $M_5(PO_4)_3OH$, en la cual M es un átomo de calcio, de estroncio o de bario.

20 6º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el soporte es activado a una temperatura comprendida entre 200 y 1000°C antes de ser impregnado con el compuesto del metal de transición.

7º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el soporte es activado por caldeo a una temperatura próxima a 800°C.

25 8º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el compuesto del metal de transición es un halógeno, un halógeno-alcóxido o un alcóxido de un metal de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica y porque el compuesto organometálico es un derivado orgánico de un metal de los grupos I, II, III y IV de la misma Tabla.

30 9º.- Un procedimiento según el punto 1º caracteri-

585



zado porque el compuesto del metal de transición asociado al soporte es un halogenuro, un halogeno-alcóxido o un alcóxido de titanio o de vanadio.

5 10º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el compuesto organometálico es un derivado orgánico del aluminio y, en particular, el cloruro de aluminio dietilo.

11º.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual la olefina polimerizada es etileno.

10 12º.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual los monómeros copolimerizados son etileno y propileno.

13º.- Un procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 OCT 1934

P.A.