

P.- 32.118
Case S. 65/14



327186

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 día 26 de Mayo de 1966, nº 327.186

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY % CIE., entidad belga, establecida en
53 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COM-
PUESTO SOLIDO DE UN METAL DE TRANSICION QUE
RESULTA DE LA REACCION DE UN COMPUESTO DE UN
METAL DE TRANSICION CON EL HIDROXICLORURO DE
UN METAL DIVALENTE "

El presente invento concierne a un procedi-
miento perfeccionado para la preparación de un cataliza-
dor de polimerización de olefinas que presenta una acti-
vidad aumentada.

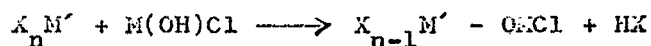
5 En la patente francesa 1.375.127 se ha des-
crito un procedimiento para la polimerización y la copoli



merización de las olefinas en presencia de un catalizador
obtenido activando, con un compuesto organometálico, el
producto de reacción entre un compuesto de un metal de tran-
sición y un soporte sólido constituido por un hidroxiclo-
5 ruro de un metal divalente.

Según este procedimiento, un hidroxiclорuro
de un metal divalente M, que responde a la fórmula $M(OH)_2$
Cl, es utilizado como soporte de reacción.

Este soporte es sometido a una reacción con
10 un compuesto de un metal de transición, cuya reacción es-
tá acompañada de la fijación química de este último sobre
el soporte, por intermedio de los grupos OH. Si M' repre-
senta un metal de transición y X un grupo reactivo monova-
lente fijado sobre M', la reacción se puede representar co-
15 mo sigue:



Se había propuesto en la patente antes cita-
da efectuar esta reacción, al abrigo de la humedad, lle-
vando a ebullición una suspensión del hidroxiclорuro en
20 un hidrocarburo tal como hexano, xileno o tetralina, en
el que está disuelto el compuesto del metal de transición.

Otro método, susceptible de utilizarse en
el caso en que el compuesto del metal de transición posee
una tensión de vapor suficiente, es el que consiste en a-
25 rrastrar el compuesto del metal de transición con una co-
rriente de gas inerte seco y en ponerlo en contacto con
el hidroxiclорuro llevado a una temperatura conveniente.

Estos métodos conducen ambos a catalizadores
muy activos, pero la solicitante ha encontrado ahora un
30 método que permite obtener catalizadores todavía mucho más

327186



activos.

Según el invento, se prepara un compuesto sólido de un metal de transición que resulta de la reacción de un compuesto de un metal de transición con un hidroxiclорuro de un metal divalente y que, activado con un compuesto organometálico, proporciona un catalizador de polimerización de olefinas, realizando la reacción entre el hidroxiclорuro de un metal divalente y el compuesto de un metal de transición por puesta en suspensión del hidroxiclорuro de un metal divalente en un líquido constituido sustancialmente por el compuesto del metal de transición y llevado a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C.

Se ha comprobado en efecto que el simple hecho de operar en el compuesto del metal de transición prácticamente puro, en estado líquido, multiplicaba, por un factor que podía pasar de 5, la actividad de los catalizadores de polimerización obtenidos.

Además, se ha encontrado que si se efectúa, después de la reacción de fijación química propiamente dicha, una extracción del sólido catalítico obtenido por medio del compuesto de metal de transición llevado a una temperatura de 80 a 180°C, se eleva todavía más la actividad catalítica de los productos obtenidos.

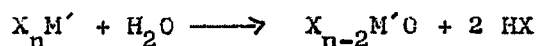
No se ha encontrado todavía ninguna explicación perfectamente satisfactoria de los procesos que se desarrollan en el curso de la reacción de fijación química, ni de la actividad catalítica excepcional de los productos obtenidos.

Sin embargo determinados hechos experimentales que han sido observados por la solicitante, sugieren

la hipótesis siguiente.

Los hidroxiclорuros de metales divalentes, y en particular el hidroxiclорuro de magnesio, que son utilizados como soportes de reacción, son compuestos relativamente difíciles de preparar y que han de ser obtenidos muy particularmente en estado totalmente anhidro.

Por esta causa, los hidroxiclорuros utilizados como productos de partida para la reacción de fijación química pueden contener por lo tanto, a pesar del secado a fondo al que son sometidos, una cantidad muy pequeña de agua. Esta, puesta en presencia del compuesto de metal de transición, puede reaccionar de la siguiente manera:



El compuesto $X_{n-2} M'O$ podría ser un veneno del catalizador o simplemente un agente que bloquea determinados centros activos para sustituirlos por otros centros menos activos.

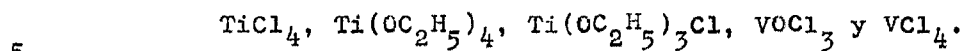
Siendo el compuesto de fórmula $X_{n-2} M'O$ generalmente soluble en el compuesto $X_n M'$ llevado a la temperatura adecuada de 80 a 180°C, se puede suponer que éste se disuelve parcialmente en aquél cuando la reacción de fijación se efectúa en el compuesto $X_n M'$ al estado líquido. El tratamiento de extracción eliminaría los últimos restos del compuesto indeseable $X_{n-2} M'O$.

Los compuestos de metales de transición utilizables para la preparación de los catalizadores, son escogidos entre los que contienen grupos X que presentan una buena reactividad frente a los grupos hidroxilo. Se pueden utilizar especialmente halogenuros, halógeno-alcóxidos

327186

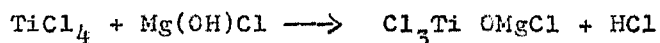


y alcóxidos de metales de los grupos IV A, V A y VI A de la Tabla periódica, y más particularmente derivados del titanio y del vanadio; por ejemplo:

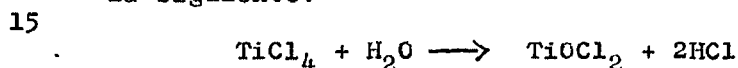


Entre los soportes de reacción que están constituidos por hidroxiclорuros de metales divalentes, se utiliza preferentemente el hidroxiclорuro de magnesio.

La reacción entre el hidroxiclорuro de magnesio y el tetracлорuro de titanio se puede escribir como sigue:



En este caso, la reacción secundaria debida a la presencia de vestigios residuales de agua, podría ser la siguiente:



La demandante ha podido verificar que el TiOCl_2 no presenta en polimerización más que una actividad despreciable con relación a los catalizadores que constituyen el objeto del invento, y que los productos obtenidos con TiOCl_2 como constituyente del catalizador presentan un conjunto de características desfavorables, especialmente un peso molecular demasiado elevado.

Estas comprobaciones refuerzan la hipótesis más arriba enunciada y muestran el interés técnico del invento.

Se observará además que es esencial, por las razones antes evocadas, que la reacción de fijación del compuesto de metal de transición sobre el soporte de reacción, igual que todas las manipulaciones de este soporte



antes y después de la reacción de fijación, se efectúen al abrigo de la humedad.

Se puede efectuar de manera muy simple la reacción llevando a la temperatura deseada, es decir entre 80 y 180°C, una suspensión del hidroxidocloruro en el compuesto del metal de transición, mantenido en estado líquido.

Se puede extraer seguidamente el producto obtenido con el compuesto de metal de transición poniendo en contacto este producto con una serie de cargas renovadas de este compuesto, llevadas a la temperatura deseada. Se puede operar también en un extractor continuo del tipo Soxhlet ó Kumagawa.

Con un buen número de compuestos de metales de transición y especialmente con $TiCl_4$, VCl_3 y VCl_4 , es posible trabajar a la presión atmosférica, en la proximidad de la temperatura de ebullición del compuesto.

Se observará, y éste es un resultado completamente inesperado, que la cantidad de compuesto del metal de transición fijado sobre el soporte es, en el procedimiento que constituye el objeto del invento, mucho menor que la fijada por los procedimientos anteriores y que a pesar de ésto la actividad de los catalizadores, expresada en gramos de polímeros producidos por gramo de hidroxidocloruro que ha reaccionado con el compuesto de un metal de transición, es mucho más elevada.

Esta comprobación justifica también la hipótesis anteriormente avanzada si se piensa que, en el caso del $TiCl_4$, por ejemplo, una parte del titanio que proviene de la reacción con el soporte, según los métodos anteriores,

327186



era en realidad $TiOCl_2$, muy poco activo en polimerización. Este $TiOCl_2$ no estaba fijado químicamente al soporte, pero no era eliminado del mismo por los tratamientos posteriores por causa de su insolubilidad en los disolventes
5 utilizados.

Después de acabada la reacción de fijación, y eventualmente la extracción el sólido catalítico es tratado para la eliminación de los restos de compuesto del metal de transición no fijados químicamente sobre el soporte. Este tratamiento se puede realizar por lavado por
10 medio de un disolvente tal como hexano o por evaporación, preferentemente bajo presión reducida, o bajo barrido con un gas inerte.

El sólido catalítico así obtenido es seguidamente activado por puesta en contacto con un compuesto organometálico escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla pe
15 ródica y en particular con un trialcoholaluminio o un halogenuro de alcohol aluminio. La activación se puede efectuar inmediatamente antes de la introducción de los monó-
20 meros; se puede también dejar madurar el catalizador durante un tiempo más o menos largo, a la temperatura ambiente o a una temperatura más elevada.

Los catalizadores así obtenidos son convenientes para la polimerización de las olefinas y para la copolimerización de las olefinas entre sí y con diolefinas no conjugadas.
25

Aplicados a la polimerización del etileno, los catalizadores preparados según la técnica que constituye el objeto del invento proporcionan, siendo iguales
30



todas las condiciones operatorias, productos con un peso molecular medio más bajo y una distribución más apretada de los pesos moleculares, en comparación con los productos obtenidos por medio de catalizadores preparados según técnicas diferentes.

E J E M P L O S

5 muestras de un mismo soporte de reacción a base de Mg (OH) Cl han sido sometidas a diferentes tratamientos de fijación de $TiCl_4$, y después utilizadas para la polimerización del etileno en condiciones idénticas.

Los ensayos 1 y 2 muestran los resultados obtenidos operando según técnicas diferentes de las que constituyen el objeto del invento, y están dados a título de referencia.

Los ensayos 3 a 5, aunque no limitativos, muestran diferentes métodos de preparación de los sólidos catalíticos que constituyen el objeto del invento.

Las características de los sólidos catalíticos y las propiedades de los polietilenos obtenidos están recogidas en la Tabla que sigue a los detalles de modos operatorios seguidamente citados.

A.- Preparación de un soporte de reacción a base de Mg(OH)Cl.

Se secan a $80^{\circ}C$ aproximadamente, 86 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ puro y después se lleva progresivamente la temperatura del sólido a $285^{\circ}C$. Se mantiene en ésta durante 3 horas aproximadamente en contacto con una corriente de aire caliente saturado de agua a la temperatura ambiente. El producto obtenido es finalmente secado durante dos horas a $285^{\circ}C$ bajo corriente de aire seco. El grado de conversión en Mg(OH)Cl es de 98%.

327186

4



B.- Preparación de los sólidos catalíticos.

Se han efectuado 5 ensayos de fijación de $TiCl_4$ en las condiciones siguientes:

5 ENSAYO 1.- 5,4 g de $Mg(OH)Cl$ preparado tal como se indica anteriormente, son puestos en suspensión en 10 ml de hexano que contienen 950 mg de $TiCl_4$ disuelto. Se lleva la mezcla a ebullición y se calienta a reflujo durante 1 hora. Se lava seguidamente el sólido separado por medio de hexano de nueva aportación hasta la desaparición completa de los iones Cl^- en el líquido de lavado. El producto obtenido es utilizado para el ensayo nº 1 de polimerización.

15 ENSAYO 2.- 30 g de $Mg(OH)Cl$ son transferidos a un recipiente cilíndrico con fondo cónico y puestos a $150^{\circ}C$. Por el extremo inferior del cono se inyecta aire que ha atravesado un barboteador con $TiCl_4$, y que contiene 25 mg/litro de vapor de $TiCl_4$. Después de 1 hora se interrumpe la inyección de gas, se recoge el sólido y se utiliza para el ensayo de polimerización nº 2.

20 ENSAYO 3.- Se ponen en suspensión 5 g de $Mg(OH)Cl$ en 25 ml de $TiCl_4$. Se lleva el conjunto a $130^{\circ}C$ y se agita durante 1 hora. Se deja enfriar y se decanta el sólido. Se lava con hexano hasta la eliminación de cualquier vestigio de $TiCl_4$ no fijado químicamente. El producto así obtenido es utilizado para la polimerización en el ensayo nº 3.

25 ENSAYO 4.- Se procede como en el ensayo 3, pero después de 1 hora de reacción se transfiere el sólido a la cesta de un extractor del tipo Kumagawa y se extrae durante 1 hora con $TiCl_4$ a ebullición. Se lava seguidamente con hexano como en el ensayo 3. El producto así obtenido

30



es utilizado para el ensayo de polimerización ~~no~~ 4.

ENSAYO 5.- Se opera exactamente como en el Ensayo 4, pero en lugar de lavar con hexano, se expulsa el exceso de $TiCl_4$, calentando el producto a $150^{\circ}C$ en una corriente de nitrógeno seco. Se emplea el producto así obtenido para el ensayo de polimerización nº 5.

C.- Polimerización

Todos los ensayos de polimerización se han efectuado en condiciones idénticas, según el modo operativo siguiente:

Una cantidad dada de sólido catalítico que ha reaccionado con $TiCl_4$ es puesta en suspensión en 1 litro de hexano, en un autoclave de 3 litros de acero inoxidable. Se introducen seguidamente en esta suspensión 572 mg de triisobutil aluminio, en solución en hexano, y después se lleva la temperatura del autoclave a $90^{\circ}C$ y se introducen en él etileno e hidrógeno. Las presiones parciales de estos dos gases son ambas de 10 kg/cm^2 .

Después de 2 horas de reacción con presión mantenida constante por adición continua de etileno, se retira el gas del autoclave y se recoge el polietileno obtenido.

Los datos relativos a los diferentes ensayos están recogidos en la Tabla siguiente:

327186



T A B L A

Nº DEL ENSAYO	1	2	3	4	5
5 Contenido en Ti fijado sobre el soporte mg/g	22	40	17	12	12
Cantidad de soporte im- pregnado utilizado, mg	230	125	300	415	415
Cantidad de polietileno obtenido g	126,5	31	250	622	580
10 Productividad g de polietileno g de soporte	550	248	835	1500	1400
Peso molecular del polietileno	37 000	46 000	36 000	29 000	30 000

El examen de la Tabla muestra que la nueva técnica de preparación de los sólidos catalíticos conduce a catalizadores que presentan a la vez una actividad catalítica aumentada y un contenido reducido en titanio.

Los polietilenos presentan por este hecho contenidos disminuidos en cenizas y sobre todo en titanio, lo que permite reducir considerablemente las operaciones de depuración y en la mayor parte de los casos, suprimirlas.

Se observará además que los polietilenos obtenidos con los catalizadores preparados según las técnicas nuevas, poseen pesos moleculares menores y por lo tanto son utilizados más fácilmente. Estos polietilenos presentan además una distribución mas apretada de los pesos moleculares.

Se han puesto de manifiesto ventajas del mismo orden efectuando la polimerización de propileno y la copolimerización de etileno y de propileno por medio de los

327186



catalizadores obtenidos según el procedimiento que consti
tuye el objeto del invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presen
tada en Francia el 25 de Junio de 1965, bajo el nº 22.396,
5 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto 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 In-
10 vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de un
compuesto sólido de un metal de transición que resulta de
la reacción de un compuesto de un metal de transición con
un hidróxicloruro de un metal divalente y que, activado
15 por un compuesto organometálico, proporciona un cataliza-
dor de polimerización de olefinas caracterizado porque se
realiza la reacción entre el hidroxicloruro de un metal di
valente y el compuesto de un metal de transición poniendo
al hidroxicloruro de un metal divalente en suspensión en un
20 líquido constituido sustancialmente por el compuesto de un
metal de transición y llevado a una temperatura compendi-
da entre 80 y 180°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

327186



caracterizado porque después de acabada la reacción, se somete el sólido obtenido a una extracción con el compuesto de un metal de transición llevado a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque después de acabada la reacción y eventualmente la extracción, se elimina el exceso de compuesto de un metal de transición por lavado del sólido obtenido por medio de un disolvente orgánico inerte

11 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque después de acabada la reacción y eventualmente la extracción, se elimina el exceso de compuesto de un metal de transición por evaporación, bajo presión reducida o por arrastre por medio de un gas inerte.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidroxocloruro de un metal divalente es el hidroxocloruro de magnesio.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición está elegido en el grupo que comprende el tetracloruro de titanio, el tetracloruro de vanadio y el oxocloruro de vanadio.

25 7.- " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO SOLIDO DE UN METAL DE TRANSICION QUE RESULTA DE LA REACCION DE UN COMPUESTO DE UN METAL DE TRANSICION

327186

8 FEB.



CON EL HIDROXICLORURO DE UN METAL DEVALENTE ".

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.,

Alberto de Euzaburu
P. A. Euzaburu

8 FEB. 1961