

346261

P - 36.290

DGRD-RVH/AD-Brevets et  
Documentation Centrale  
Cas S.66/52-67/31 combinés-  
"Procédé pour la polymé-  
risation et la copolymérisation  
des oléfines"

346261

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue Prince Albert, Ixelles, Bruselas,  
Bélgica,

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN Y LA COPOLI-  
MERIZACIÓN DE LAS OLEFINAS" (Clase Internacional  
088f)

8.11.67



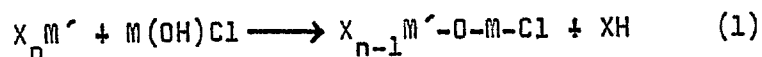
10 5 NOV

El presente invento se refiere a un procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas y en particular del etileno en presencia de catalizadores sólidos.

5 En la patente belga 650.679, se ha descrito un procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador obtenido activando con un compuesto organometálico, el producto resultante de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un compuesto solido constituido por  
10 un hidroxiclорuro de un metal bivalente. Este último es preferentemente hidroxiclорuro de magnesio, que responde a la fórmula  $Mg(OH)Cl$ .

Aunque este hecho no esté aun probado, se supone  
15 que la reacción entre el compuesto de un metal de transición y el hidroxiclорuro de un metal bivalente, que conduce a los catalizadores que constituyen el objeto de la patente belga citada anteriormente, consiste en una fijación química por medio de los grupos  $-OH$  del hidroxiclорuro.  
20

Esta reacción puede representarse por la ecuación siguiente:



donde,  $M'$  representa un metal de transición.

25 X un grupo reactivo monovalente fijado sobre  $M'$   
M un metal bivalente.

El complejo catalítico formado en el curso de la reacción ha sido representado anteriormente por la fór-

346261

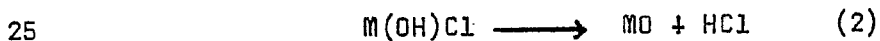


mula  $X_{n-1}M'-O-M-Cl$ , que da cuenta de la estequiometría de la reacción de fijación. Sin embargo, como se trata de un compuesto al menos parcialmente iónico, es posible que esta fórmula no represente exactamente la estructura del complejo catalítico obtenido.

Es en todos los casos cierto que este complejo catalítico comprende los elementos siguientes:

- un metal bivalente M, de preferencia al magnesio
- cloro
- un metal de transición M' fijado al metal bivalente por medio de oxígeno.
- grupos reactivos X fijados al metal de transición.

La realización de las polimerizaciones catalíticas por medio de estos complejos, que constituye el objeto de la patente belga citada anteriormente, presenta sin embargo el inconveniente de necesitar la utilización de hidroxocloruros como compuestos de metales bivalentes. Ahora bien, estos compuestos, que no se encuentran en el comercio, son delicados y costosos de preparar. Además, su estabilidad no es más que mediocre y son susceptibles de disociarse con liberación de cloruro de hidrogeno, según la reacción siguiente:



La solicitante ha descubierto ahora un método de preparación de complejos catalíticos y de catalizadores que presentan las ventajas de los catalizadores a base de

8.11.67

- 3 - 346261



hidroxicloruros, sin presentar sus inconvenientes.

El procedimiento que constituye el objeto del invento consiste en efectuar la polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador que comprende un compuesto organometálico y un sólido que presenta en su superficie complejos catalíticos que comprenden un metal bivalente, un halógeno, oxígeno y un metal de transición que tiene sustituyentes halogenados, siendo obtenido este sólido haciendo reaccionar en ausencia de todo diluyente, un derivado halogenado líquido de un metal de transición con un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal bivalente, en el estado anhidro y pobre en grupos hidroxilos.

Se ha comprobado en efecto que durante la puesta en contacto de un derivado halogenado de un metal de transición, con un compuesto oxigenado de un metal bivalente, se producen reacciones químicas que conducen a complejos catalíticos que presentan propiedades similares a las de los complejos catalíticos obtenidos a partir de un hidroxicloruro del mismo metal.

El mecanismo y la estequiometría de estas reacciones no son conocidos con certeza. Se ha comprobado sin embargo que la fijación del metal de transición sobre el compuesto oxigenado que se deriva de estas reacciones viene siempre acompañada de la fijación suplementaria de una cierta cantidad de halógeno no unido directamente al metal de transición.

En efecto para obtener complejos catalíticos que conduzcan a catalizadores que presenten las propiedades deseadas, es necesario que la relación atómica halógeno/

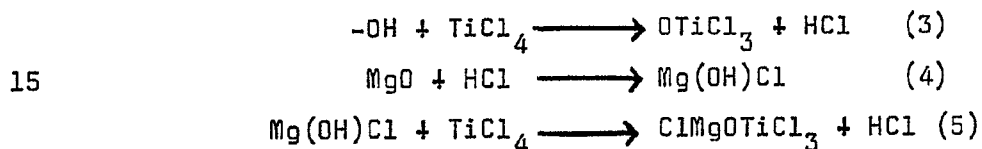
346261



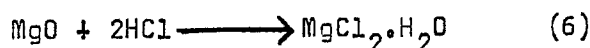
metal de transición sea superior a 3 y de preferencia superior a 10.

5 Se supone que durante la puesta en contacto del compuesto oxigenado con el derivado halogenado de un metal de transición, se produce, una hidroclicación principalmente superficial del soporte y una reacción de fijación del elemento de transición, formandose el halogenuro de hidrógeno necesario para la hidroclicación en el medio de reacción por reacción del derivado halogenado  
10 con los grupos hidroxilos del soporte.

Las reacciones siguientes ilustran este mecanismo en el caso del óxido de magnesio y del tetraclicloruro de titanio:



Puede aún formarse  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por la reacción:



20 La presencia de una gran cantidad de halogenuro de hidrógeno no es necesaria para realizar las reacciones que conducen a los complejos catalíticos deseados, ya que las reacciones del tipo de la reacción (5) regeneran el halogenuro de hidrógeno.

25 Es indispensable sin embargo evitar lo más posible la eliminación del halogenuro de hidrógeno formado, pues si no las reacciones deseadas no podrían producirse.

346261



Se sabe en efecto que cuando se elimina el halogenuro de hidrógeno formado en el curso de la reacción entre un sólido que tiene grupos hidroxilos superficiales y un halogenuro de un metal de transición, se obtienen complejos catalíticos en los que la relación atómica halógeno/metal de transición es igual y muy a menudo inferior a la valencia del metal de transición disminuida en 1, por ejemplo inferior a 3 en el caso del titanio (patente británica 823.024 del 5.6.1958 a nombre de Staafsche Petroleum Mij). Los catalizadores así obtenidos, son incomparablemente menos activos que los que constituyen el objeto del presente invento.

Se ha comprobado además que la presencia de agua o de un fuerte contenido de grupos hidroxilo no es deseable de ninguna manera pues daña las propiedades de los catalizadores. Los compuestos oxigenados utilizados como soportes de reacción son pues empleados en una forma tan anhidra como sea posible y se evita la presencia de un número de grupos hidroxilo demasiado grande. Convenienen particularmente para la preparación de los complejos catalíticos productos que contengan menos de 0,1 y de preferencia menos de 0,05 grupo hidroxilo por molécula. Por el contrario, productos tan fuertemente hidroxilados como los hidróxidos, por ejemplo, no conducen a catalizadores que presenten buenas propiedades.

Conviene mencionar sin embargo la excepción importante constituida por los hidroxiclорuros, cuyo empleo ha sido patentado anteriormente y que, aunque fuertemente hidroxilados, conducen a buenos catalizadores.

Con el fin de obtener soportes de reacción que



respondan a las condiciones requeridas anteriormente, se someten los compuestos oxigenados demetales bivalentes a un secado prolongado a temperatura elevada, de preferencia superior a 200°C.

5                   Una de las ventajas de la técnica de preparación de los catalizadores que constituyen el objeto del invento es proporcionar catalizadores cuyo contenido en cloro es muy pequeño, lo que no permitía precisamente la preparación partiendo de hidroxicloruros.

10                   En los complejos catalíticos obtenidos partiendo de estos últimos compuestos, la cantidad de cloro presente es muy elevada, del orden de 460 g/Kg para  $Mg(OH)Cl$ , la relación atómica Cl/metal bivalente es generalmente muy próxima a 1, o ligeramente superior a 1 y la relación  
15 atómica Cl/elemento de transición está comprendida entre 100 y 300.

                  Por el contrario, en los complejos catalíticos que constituyen el objeto del presente invento, estas relaciones y este contenido en cloro pueden ser reducidos  
20 ventajosamente en proporciones considerables: se han obtenido catalizadores extremadamente activos en los que la relación halógeno/metal bivalente era inferior a 0,05 mientras que la relación halógeno/elemento de transición seguía siendo superior a 10. El contenido en cloro de  
25 estos catalizadores no sobrepasa los 40 g/Kg., lo que garantiza su estabilidad perfecta. En efecto, en este caso la cantidad de halógeno presente y que puede dar lugar a un mecanismo de degradación según la ecuación (2) es tan pequeña que puede ser totalmente despreciada y que  
30 todo riesgo de corrosión o de degradación del producto

346261



polímero por el halogenuro de hidrógeno es evitado.

El complejo catalítico formado como se describe anteriormente comprende los elementos esenciales de los complejos catalíticos obtenidos anteriormente a partir de los hidroxiclорuros de metales bivalentes, a saber:

- 5                   - un metal bivalente M, de preferencia el magnesio
- un halógeno
- oxígeno
- 10                  - un metal de transición M' químicamente unido al soporte
- sustituyentes halogenados, fijados sobre el metal de transición.

Sin embargo en los nuevos catalizadores, la composición y la naturaleza de la masa del soporte son generalmente diferentes de las de la superficie de éste, siendo ventajosamente limitada la presencia de iones halogenuro a las capas superficiales del catalizador, allí donde es necesaria para la formación de los complejos activos.

Siendo la estructura de los nuevos complejos activos similar a la de los complejos que derivan de los hidroxiclорuros, se supone que la fijación del metal de transición sobre el soporte se efectúa por medio de oxígeno.

El compuesto sólido utilizado como soporte de reacción es un compuesto oxigenado de un metal bivalente. Se escoge de preferencia entre los compuestos oxigenados del magnesio, o entre los del calcio y del zinc. Si todos los compuestos oxigenados de estos metales proporcionan

346261



complejos catalíticos que presentan propiedades interesantes, se preferirá la mayoría de las veces utilizar compuestos oxigenados comerciales tales como óxidos simples o complejos, los sulfatos, los nitratos, los fosfatos y los silicatos.

Se pueden igualmente utilizar para la preparación de catalizadores de polimerización muy activos, compuestos oxigenados de metales bivalentes derivados de ácidos orgánicos mono- o policarboxílicos.

Ventajosamente, se escoge el soporte sólido entre los compuestos que presentan un contenido relativamente elevado en grupos carboxilato. Los derivados que contienen grupos carboxilato de magnesio y/o de calcio convienen particularmente bien a la puesta en práctica del invento.

Además, las sales derivadas de un ácido mono- o policarboxílico y de un metal bivalente, que son utilizadas como soporte de catalizadores son escogidas de preferencia entre los compuestos que presentan características de compuestos macromoleculares. Estas pueden resultar de la presencia de una cadena carbonada obtenida por la polimerización de un monómero vinílico que presente grupos carboxílicos, o de la existencia de enlaces iónicos que unen un cierto número de eslabones derivados de ácidos policarboxílicos.

Ejemplos de compuestos del primer tipo son los polímeros y copolímeros que contienen unidades derivadas de los acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos o itaconatos de calcio o de magnesio. Estos polímeros y copolímeros pueden ser obtenidos fácilmente haciendo reac

8.11.67

- 9 -

346261



5 cionar total o parcialmente los polímeros y copolímeros de los ácidos correspondientes con compuestos de los metales bivalentes y en particular del magnesio y del calcio, acompañándose esta reacción generalmente de la precipitación de la sal polímera derivada.

10 Los compuestos del segundo tipo son sales de metales bivalentes y de ácidos policarboxílicos no polímeros, en particular de ácidos dicarboxílicos,. Se sabe en efecto que sales de este tipo presentan cadenas con características macromoleculares en las que la unión entre los eslabones derivados de los ácidos policarboxílicos y en particular dicarboxílicos es realizada por medio de los puentes iónicos asegurados por el metal bivalente.

15 Ejemplos de tales polímeros con enlaces iónicos son el poli-adipato el poli-sebacato, y los diferentes poliftalatos de magnesio o de calcio.

20 Estos polímeros con enlaces iónicos son obtenidos haciendo reaccionar ácidos policarboxílicos y en particular ácidos dicarboxílicos con compuestos de metales bivalentes y particularmente con óxidos e hidróxidos de estos metales.

25 La granulometría del soporte no es crítica y no influye en ningún caso en los procesos químicos que intervienen en el curso de la reacción de fijación. Se prefiere sin embargo por razones de comodidad, utilizar soportes de granulometría bastante gruesa por ejemplo que presenten partículas de un diámetro debido del orden de 0,1 mm.

30 Los derivados halogenados de metales de transi-



ción utilizables para la preparación de los nuevos catali-  
zadores, son escogidos entre los cloruros, bromuros y oxi-  
halogenuros de metales de los grupos IV a, Va y VIa de  
la Tabla Periodica y más particularmente entre los deri-  
vados clorados de titanio y del vanadio: por ejemplo  
5  $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$  y  $VCl_4$ .

La reacción entre el derivado halogenado y el  
compuesto oxigenado utilizado como soporte debe ser efec-  
tuada al abrigo de la humedad.

10 Se opera en ausencia de disolvente, por simple  
puesta en suspensión del compuesto oxigenado en el deri-  
vado halogenado prácticamente puro, mantenido en el es-  
tado líquido. Se lleva la suspensión a la temperatura  
deseada para la reacción, en general de 40 a 180°C.

15 Después de la reacción de fijación, se puede  
eventualmente efectuar una extracción del sólido catalí-  
tico obtenido, por medio del derivado halogenado mismo,  
llevado a una temperatura de 40 a 180°C.

Desde este momento, una cierta cantidad del de-  
rivado de un metal de transición está fijada sobre el  
20 compuesto oxigenado constituyendo así el soporte cata-  
lítico, y no puede ser eliminada por medios puramente  
físicos. Se ha comprobado en efecto que una cierta can-  
tidad del compuesto de un metal de transición no es eli-  
minada durante el lavado por un disolvente hidrocarbonado  
25 que se efectúa después de la reacción de fijación.

Después del lavado, el catalizador así obtenido  
debe ser activado por contacto con un compuesto organome-  
tálico escogido entre los derivados orgánicos de los me-  
tales de los grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica.  
30



Se pueden utilizar como activadores halogenuros e hidru-  
ros organometalicos y derivados completamente alcoholados,  
particularmente halogenuros de dialcoholaluminio, haloge-  
nuros de alcoholmagnesio, hidruros de alcoholaluminio,  
5 hidruros de alcoholestaño y compuestos orgánicos del si-  
licio que presenten al menos un enlace Si-H. Se prefiere  
sin embargo utilizar trialcoholaluminios.

La cantidad de activador a emplear no es críti-  
ca en tanto que este activador esté presente en exceso mo-  
10 lar con relación al metal de transición fijado sobre el  
soporte. La relación molar activador/metal de transición  
fijado, está comprendida de preferencia entre 10 y 50.

La activación puede ser efectuada inmediatamente  
antes de la introducción de los monómeros; se puede tam-  
15 bién dejar madurar el catalizador durante un tiempo más  
o menos largo, a la temperatura ambiente o a una tempera-  
tura más elevada.

El procedimiento según el invento se aplica a la  
polimerización y a la copolimerización de las olefinas y  
20 en particular a la fabricación del polietileno, del polipro-  
pileno y de copolímeros etileno-propileno.

Aplicados a la polimerización del etileno, los  
catalizadores según el invento permiten, con actividades  
extremadamente elevadas, la fabricación de un polietileno  
25 que presenta propiedades excepcionales. Este polietileno  
posee particularmente una linealidad tal que contiene me-  
nos de 1 grupo  $\text{CH}_3$  por 1000 átomos de carbono. No presenta  
ninguna traza de no saturación trans-interna y solamente  
0,01 a 0,20 dobles enlaces vinílicos y 0,01 a 0,1 dobles  
30 enlaces vinilidénicos por 1000 átomos de carbono. El peso

346261



específico de este producto es igual o superior a 0,968 g/cm<sup>3</sup>, lo que le hace particularmente interesante para las aplicaciones que utilizan un moldeo por inyección.

5 Además de estas propiedades comunes a un cierto número de catalizadores químicamente unidos a soportes, los catalizadores que constituyen el objeto del invento presentan ciertas características particularmente ventajosas.

10 Son en efecto particularmente sensibles a la acción de transferencia de cadena del hidrógeno y permiten la fabricación de polietilenos de peso moleculares bajos, e incluso muy bajos, sin exigir el empleo de presiones parciales muy elevadas de hidrógeno.

15 Por el contrario, estos catalizadores son mucho menos sensibles que la mayor parte de los catalizadores conocidos, a la acción de los venenos de los catalizadores de polimerización y en particular del agua y del oxígeno.

20 Finalmente, la gran estabilidad de estos nuevos catalizadores, su contenido muy pequeño en compuestos de elementos de transición y su actividad extremadamente elevada, tienen como consecuencia que no se encuentran más que en muy poca cantidad y en el estado de residuos inertes y no nocivos en el producto que sale del reactor de  
25 polimerización. Este producto no debe por esto sufrir ningún tratamiento de depuración y puede ser utilizado tal cual. El empleo de los nuevos catalizadores que constituyen el objeto del invento conduce pues a una simplificación muy importante de las instalaciones de polimerización  
30 y a una reducción correspondiente del precio de coste del



producto.

Finalmente, los copolímeros etileno-propileno producidos por el procedimiento según el invento son particularmente ricos en propileno; se caracterizan por una estructura amorfa y muy buenas propiedades de elástomeros.

La polimerización y la copolimerización pueden ser ejecutadas según las técnicas conocidas: en fase gaseosa, es decir en ausencia de todo medio líquido, disolvente del monómero, o en presencia de un medio de dispersión en el cual el monómero es soluble. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de polimerización, o los monómeros mismos, mantenidos en el estado líquido bajo su presión de saturación.

Para la fabricación de copolímeros elástomeros etileno-propileno, los catalizadores según el invento permiten operar en suspensión en los monómeros líquidos y proporcionan productos granulares fácilmente manipulables. Con la mayor parte de los catalizadores conocidos, se obtienen por el contrario, en estas condiciones, una masa parecida al caucho compacta, difícil de manipular; se está obligado entonces a operar en solución.

Los ejemplos siguientes, sin ser limitativos, están destinados a ilustrar el presente invento.

Ejemplo 1

Se seca a 400°C durante 16 h. bajo corriente de nitrógeno seco, óxido de magnesio puro para análisis.

Se ponen en suspensión 5 g. de este óxido de magnesio secado, en 25 ml. de  $TiCl_4$  y se lleva el total

346261



15  
a 130°C bajo agitación durante 1 hora, luego se transfiere el sólido a la cesta de un extractor del tipo Kumagawa y se extrae durante 1 h. con  $TiCl_4$  en ebullición. Se lava a continuación con hexano hasta la eliminación de cualquier traza de  $TiCl_4$  no fijado químicamente y de cualquier traza de cloruro en el disolvente de lavado.

El producto obtenido ha sido analizado. Contiene por Kg:

584 g de magnesio  
10 40 g de cloro  
2,5 g de titanio  
373,5 g de oxígeno (estimados por diferencia)

La relación atómica cloro/titanio en este producto es de 21,6, lo que indica, que además de la fijación de titanio, se ha producido una reacción que conduce a una fijación suplementaria de cloro.

590 mg. del sólido catalítico así preparado, son puestos en suspensión en 500 ml de hexano, en un autoclave de 1,5 l de acero inoxidable. Se introducen a continuación en esta suspensión, 0,8 ml de una solución a 20 500 g/L de triisobutilaluminio en hexano, lo que corresponde a una relación atómica Al/Ti de 66,6. Se lleva a continuación la temperatura del autoclave a 80°C y se introducen en él etileno e hidrógeno. Las presiones parciales de estos dos gases son respectivamente 10 y 5 Kg/cm<sup>2</sup>.

Después de 2 horas de reacción a presión mantenida constante por adición continua de etileno, se desgasifica el autoclave y se retiran 121 g, de polietileno, lo que corresponde a una actividad catalítica de 4,050 g. P.E./h.g.Ti.atm  $C_2H_4$ .

9.11.67

- 15 -

346261



El análisis de este polietileno por espectrometría infrarroja muestra que contiene, por 1000 átomos de carbono, menos de 1  $\text{CH}_3$ , 0,15 dobles enlaces vinílicos, 0,06 dobles enlaces vinilidénicos y ningún doble enlace trans-interno. El peso específico verdadero de este polietileno es de  $0,970 \text{ g/cm}^3$  y su índice de fusión, determinado según la norma ASTM D 1238-59 T es de 7g/10 min.

A título de comparación, se ha hecho reaccionar el mismo soporte, secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h., con  $\text{TiCl}_4$  en solución diluida en hexano. La reacción ha sido realizada a la temperatura de ebullición del hexano y el cloruro de hidrógeno ha sido arrastrado por una corriente de nitrógeno puro burbujeante en el medio.

El sólido obtenido después de 3 h. de reacción presentaba la composición siguiente:

Mg : 505 g/Kg

Cl : 64 g/Kg

Ti : 37 g/Kg

o sea una relación Cl/Ti de 2,34

0,147 g de este sólido han sido utilizados con 400 mg de triisobutilaluminio para un ensayo de polimerización en condiciones idénticas a las especificadas anteriormente. Después de 2 horas de polimerización, se han obtenido 13 g. de polietileno, lo que corresponde a una actividad catalítica de  $120 \text{ g PE/h.g.Ti.atm C}_2\text{H}_4$ .

El índice de fusión, bajo fuerte carga (21,6 Kg) de este polietileno era de 0,3 g/10 min (norma ASTM D 1238-59 T).

Este ensayo comparativo muestra que los catali-



zadores que constituyen el objeto del invento son más de 30 veces más activos que los obtenidos por reacción del mismo soporte con  $TiCl_4$  en solución y que presentan una relación atómica Cl/Ti inferior a 3. Además, estos últimos catalizadores no presentan la susceptibilidad a la acción de transferencia de cadena del hidrógeno, lo que es una de las ventajas esenciales de los catalizadores que constituyen el objeto del invento, como indica el índice muy bajo de fusión y por tanto el peso molecular muy alto del polietileno fabricado en el ensayo de referencia.

#### Ejemplos 2 a 5

Se seca a 850°C bajo corriente de nitrógeno seco, óxido de magnesio puro para análisis durante 16 h., luego se le hace reaccionar con  $TiCl_4$  en las condiciones dadas en el ejemplo 1.

El producto obtenido ha sido analizado. Contiene por Kg:

34 g de cloro  
5 g de titanio  
380 g de oxígeno (estimados por diferencia)  
o sea una relación atómica Cl/Ti de 9,6

Se comprueba que este óxido de magnesio, que ha sido secado a mayor temperatura que el del, ejemplo 1, ha fijado más titanio que éste último. Este hecho indica claramente que la cantidad de titanio fijada no está sujeta al número de grupos hidroxilo presentes.

Otros ensayos han mostrado aún la influencia nefasta de un contenido demasiado grande en grupos hidro-

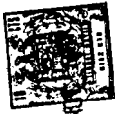
546261



xilo de los soportes.

Han sido realizados ensayos de polimerización con el sólido catalítico preparado como se ha descrito anteriormente, según el modo operatorio del ejemplo 1, pero  
5 bajo diferentes presiones parciales de hidrógeno y de etileno. Los resultados de estos ensayos están dados en la Tabla 1 siguiente y muestran la gran sensibilidad a la acción de transferencia de cadena del hidrógeno de los catalizadores que constituyen el objeto del invento.

**346261**



M 5 M

Tabla I

Nº del ensayo	Condiciones de polimerización						Resultados			
	sólido catalítico empleado mg.	Triisobutil aluminio empleado mg.	Relación atómica Al/Ti	Presión parcial C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Kg/cm <sup>2</sup>	Presión parcial H <sub>2</sub> Kg/cm <sup>2</sup>	Poli-etileno producido g.	Actividad catalítica g. PE/g. Ti. h. atm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Productividad g. de PE/g de sólido catalítico	Indice de fusión g/10 min	
2	340	400	56,5	10	5	155	4560	456	1,34	
3	320	400	60	10	10	128	4000	400	7,1	
4	390	400	49	10	20	119	3050	305	9,5	
5	350	400	55	2	4	34	4860	97	25	

-19-

346261

346261

Tabla I

Nº del ensayo	Condiciones de polimerización					Poli- etileno produc: g.
	sólido catalítico empleado mg.	Triisobutil aluminio empleado mg.	Rela- ción atómi- ca Al/Ti	Presión parcial $C_2H_4$ Kg/cm <sup>2</sup>	Presión parcial $H_2$ Kg/cm <sup>2</sup>	
2	340	400	56,5	10	5	155
3	320	400	60	10	10	128
4	390	400	49	10	20	119
5	350	400	55	2	4	34

-19-

346261

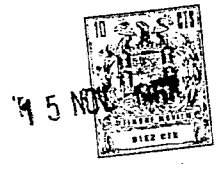


Tabla I

imerización		R e s u l t a d o s			
Presión parcial $C_2H_4$ Kg/cm <sup>2</sup>	Presión parcial $H_2$ Kg/cm <sup>2</sup>	Poli- etileno producido g.	Actividad catalítica g. PE/g. Ti. h. atm $C_2H_4$	Produc- tividad g. de PE/g de sólido catalítico	Indice de fu- sión g/10 min
10	5	155	4560	456	1,34
10	10	128	4000	400	7,1
10	20	119	3050	305	9,5
2	4	34	4860	97	25



Ejemplos 6 a 10

Se prepara un catalizador como el descrito en el ejemplo 1, pero realizando el secado del MgO a 500°C.

El análisis del producto de reacción con  $TiCl_4$  es el siguiente:

Mg : 579 g/kg

Cl : 46 g/kg

Ti : 4 g/kg

O : 371 g/kg (estimados por diferencia)

o sea una relación Cl/Ti de 15, 5

Con este catalizador, y según el modo operatorio del ejemplo 1, se han realizado ensayos de polimerización con diferentes activadores. La naturaleza de estos está recogida con los resultados obtenidos, en la tabla II siguiente.

346261



IMP

Tabla II

Nº del ensayo.	Condiciones de polimerización				Resultados			
	Sólido catalítico empleado mg.	Activador empleado		Presión parcial $C_2H_4$ 2 kg/cm <sup>2</sup>	Presión parcial $H_2$ 2 kg/cm <sup>2</sup>	Paso de polietileno g.	Actividad catalítica g. PE/g. Ti. h. atm. $C_2H_4$	Productividad g. PE/g. de sólido catalítico.
		Naturaleza	Cantidad mg.					
6	337	$Al(iBu)_3$	400	10	5	105	3830	312
7	336	$Al(Et)_3$	400	10	5	44	1640	131
8	347	$Al(Et)_2Cl$	400	10	5	28	1000	81
9	383	$AlEtCl_2$	400	10	5	4	132	10,5
10	516 <sup>M</sup>	$Sn(nBu)_3H$	600	10	10	2 <sup>MM</sup>	19 <sup>MM</sup>	3,9

\* Este ensayo ha sido realizado con el sólido catalítico cuya preparación y contenido en Ti están dados en el ejemplo 11

MM Duración del ensayo : 4 h.

-21-

346261

346261

Tabla II

Nº del ensa yo.	Condiciones de polimerización					Peso de poli etileno g.
	Sólido catalítico empleado mg.	Activador empleado		Presión parcial $C_2H_4$ kg/cm <sup>2</sup>	Presión parcial $H_2$ kg/cm <sup>2</sup>	
		Naturaleza	Cantidad mg.			
6	337	$Al(iBu)_3$	400	10	5	105
7	336	$Al(Et)_3$	400	10	5	44
8	347	$Al(Et)_2Cl$	400	10	5	28
9	383	$AlEtCl_2$	400	10	5	4
10	518*	$Sn(nBu)_3H$	600	10	10	2**

\* Este ensayo ha sido realizado con el sólido catalítico cuya preparación y contenido en Ti están dados en el ejemplo 11

\*\* Duración del ensayo : 4 h.



Tabla II

de polimerización			Resultados			
Temperatura	Cantidad	Presión parcial	Presión parcial	Peso de polietileno	Actividad catalítica	Productividad
°C	mg.	$C_2H_4$ kg/cm <sup>2</sup>	$H_2$ kg/cm <sup>2</sup>	g.	g.PE/g.Ti. h.atm. $C_2H_4$	g.PE/g. de sólido catalítico
3	400	10	5	105	3830	312
	400	10	5	44	1640	131
Cl	400	10	5	28	1000	81
	400	10	5	4	132	10,5
3 <sup>H</sup>	600	10	10	2 <sup>**</sup>	19 <sup>**</sup>	3,9

Realizado con el sólido catalítico contenido en Ti están dados en

-21-

h.



### Ejemplo 11

Con un sólido catalítico preparado a partir de MgO seco, como se indica en el ejemplo 1 y que contiene 5,1 g. de titanio por kg., se realiza un ensayo de copolimerización del etileno y del propileno en las condiciones siguientes:

En un autoclave de 1,5 de acero inoxidable, se introducen 500 ml de hexano, 0,8 ml de una solución a 50% de triisobutilaluminio en hexano y 5 g. de propileno. Se lleva el autoclave a 95°C y se inyecta etileno a una presión parcial de 12 kg/cm<sup>2</sup> e hidrógeno a la misma presión parcial, luego se introducen 0,192 g. del sólido catalítico.

Se realiza la polimerización a presión mantenida constante por inyección continua de etileno.

Después de 1 hora se desgasifican los monómeros que no hayan reaccionado y se separan 71 g. de un copolímero etileno-propileno. Su índice de fusión es de 28 g/10 min. y su peso específico verdadero de 0,954 g/cm<sup>3</sup>. El análisis de este producto por espectrometría infrarroja ha mostrado que contiene 8 CH<sub>3</sub> por 1000 átomos de carbono.

### Ejemplo 12

5 g. de un óxido de magnesio secado durante 16 h. a 400°C, son puestos en suspensión en 25 ml de VOCl<sub>3</sub>. Se lleva la suspensión a 127°C y se la mantiene durante a esta temperatura. Se deja enfriar y se separa el sólido que se lava a continuación con hexano hasta la desapa-

346261



115

rición de toda traza de cloruro en el disolvente de lavado.

El análisis del producto obtenido ha dado los resultados siguientes

5 Mg : 579 g/kg  
Cl : 94 g/kg  
V : 12 g/kg  
O : 315 g/kg (evaluados por diferencia)  
o sea una relación Cl/V de 11

10 530 mg de este producto son empleados en un ensayo de polimerización del etileno realizado en las condiciones del ejemplo 1. Se obtienen 70 g. de polietileno, lo que corresponde a una actividad catalítica de 550 g. de PE/g.V.h.atm  $C_2H_4$ . La productividad expresada en g. de  
15 PE producido por g. de sólido catalítico ha sido de 132.

El índice de fusión de este producto era de 5,4 g/10 min.

### Ejemplo 13

20 Con 423 mg. del sólido catalítico preparado como se ha descrito en el ejemplo 12, se ha realizado un ensayo de copolimerización del etileno y del propileno en las condiciones dadas en el ejemplo 11.

Se han obtenido 52 g. de un copolímero etileno-propileno de índice de fusión de 45 g/10 min.

25 Su examen por espectrometría infrarroja ha mostrado que contiene 9- $CH_3$  por 1000 átomos de carbono.

# 346261



#### Ejemplo 14

Se utiliza para un ensayo de copolimerización etileno y propileno realizado en suspensión en los monómeros líquidos, un sólido catalítico preparado por reacción de  $TiCl_4$  con un óxido de magnesio secado a  $400^\circ C$ .

El análisis de este producto ha dado los resultados siguientes:

Mg : 537 g/kg

Cl : 116 g/kg

Ti : 9,2 g/kg

O : 337,8 g/kg (estimados por diferencia)

o sea una relación Cl/Ti de 17

625 mg de este producto son introducidos en un autoclave de 1,5 l. con 133 mg. de  $AlEt_2Cl$  en forma de una solución de 100 g/l en hexano. Se enfría el autoclave a  $-20^\circ C$  y se condensan en él 336 g o sea 8 moles de propileno puro y seco, luego se calienta a  $40^\circ C$  y se le inyecta etileno de tal manera que la relación molar  $C_3H_6/C_2H_4$  en la fase líquida sea de 0,925.

Después de 4 horas, se desgasifican los monómeros que no hayan reaccionado y se aíslan 140 g. de un copolímero parecido al caucho, de etileno y de propileno.

La productividad expresada en g. de copolímero producido por g. de sólido catalítico, es de 224. El contenido en propileno del copolímero obtenido es de 0,66 mol/mol de copolímero y su viscosidad intrínseca medida a  $120^\circ C$  en xileno, de 0,14 l/g. El contenido en propileno del producto es notablemente elevado, habida cuenta de la

346261



composición de la mezcla de monómeros.

Ejemplo 15

Se calienta a 1000°C durante 15 horas bajo corriente de aire seco, un silicato de magnesio microesferoidal (soporte de catalizador vendido por Davison). Después de enfriamiento, se pone el producto obtenido en contacto con  $TiCl_4$  en las condiciones dadas en el ejemplo 1. El análisis del complejo catalítico así preparado ha dado los resultados siguientes:

- 10 Mg : 156 g/kg
- SiO<sub>2</sub> : 688 g/kg
- Ti : 6 g/kg
- Cl : 17 g/kg

o sea una relación Cl/Ti de 3,8

15 Con 317 mg. de este sólido catalítico, se realiza un ensayo de polimerización en las condiciones dadas en el ejemplo 1. Se obtienen después de 1h, 114 g. de polietileno, lo que corresponde a una actividad catalítica de 3000 g. de PE/g.Ti.H.atm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y una productividad de 20 360 g PE/g de sólido catalítico. El índice de fusión de este producto es de 0,13 g/10 min.

Ejemplo 16

Se seca bajo vacío a 100°C, luego bajo corriente de aire seco a 250°C, sulfato de magnesio cristalizado, puro para análisis y se le hace reaccionar con  $TiCl_4$  en

**346261**



15

las condiciones recogidas en el ejemplo 1.

Se obtiene un complejo catalítico cuya composición es la siguiente:

5 Mg : 201 g/kg  
SO<sub>4</sub> : 779 g/kg  
Ti : 2,1 g/kg  
Cl : 7,7 g/kg

o sea una relación Cl/Ti de 5

10 Se emplean 340 mg de este complejo catalítico en un ensayo de polimerización realizado en las condiciones recogidas en el ejemplo 1 y se obtienen 175 g. de polietileno, que corresponden a una actividad catalítica de 12.260 g PE/g. Ti.h.atm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y una productividad de 515 g de PE/g de sólido catalítico. El índice de fusión  
15 de este polietileno es de 0,07 g/10 min y su análisis infrarrojo indica que se trata de un polietileno totalmente lineal.

#### Ejemplo 17

20 Se calienta a 685°C óxido de calcio puro para análisis, luego después de enfriamiento, se impregna con TiCl<sub>4</sub> en las condiciones específicas del ejemplo 1. El análisis del producto obtenido ha dado los resultados siguientes:

25 Ca : 641 g/kg  
Cl : 135 g/kg  
Ti : 3,3 g/kg  
O : 2220,7 g/kg (estimados por diferencia)  
o sea una relación Cl/Ti de 55

11.11.67

- 26 -

346261



Se utilizan 610 mg de este complejo catalítico para un ensayo de polimerización en las condiciones precisadas en el ejemplo 1.

5 Se obtienen 44 g de un polietileno que presenta un índice de fusión de 0,1 g/10 min y un peso específico verdadero de 0,969 g/cm<sup>3</sup>. La actividad catalítica es de 1090 g PE/g.Ti.h.atm.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y la productividad de 72 g PE/g de sólido catalítico.

10 El análisis infrarrojo indica la ausencia de grupos CH<sub>3</sub> y de dobles enlaces trans-internos y la presencia de 0,03 dobles enlaces vinílicos y de 0,02 dobles enlaces vinilidénico para 1000 átomos de carbono.

#### Ejemplo 18

15 Se calienta durante 15 h. a 600°C un óxido de zinc puro para análisis, luego se le hace reaccionar con TiCl<sub>4</sub> en las condiciones recogidas en el ejemplo 1.

El complejo catalítico obtenido presenta la composición siguiente:

20 Zn : 780 g/kg  
Cl : 20 g/kg  
Ti : 1,5 g/kg  
O : 198,5 g/kg (estimados por diferencia)  
o sea una relación Cl/Ti de 18

25 Un ensayo de polimerización en las condiciones del ejemplo 1 con 570 mg de este complejo catalítico ha proporcionado 3 g de polietileno lo que corresponde a una actividad catalítica de 175 g de PE/g.Ti.h.atm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

346261



Ejemplo 19

Se disuelven separadamente 10 g (0,14 moles) de ácido poliacrílico y 30 g (0,14 moles) de acetato de magnesio tetrahidratado, cada uno en un litro de metano puro, luego se vierte la solución de ácido en la solución de acetato bajo agitación violenta. Se obtiene un precipitado de poliacrilato de magnesio que es separado por filtración, lavado con metanol y secado. Contiene 68 g de Mg por kg.

5 g de este precipitado son puestos en suspensión en 25 ml de  $TiCl_4$  puro. Se lleva el total a 120°C y se le mantiene durante 1 h, luego se transfiere el sólido a la cesta de un extractor del tipo Kumagawa y se extrae durante 1 h con  $TiCl_4$  hirviente. Se lava a continuación el sólido obtenido con hexano anhidro hasta la desaparición de toda traza de  $TiCl_4$  en el disolvente de lavado, luego se seca bajo vacío.

El producto obtenido ha sido analizado. Contiene por kg:

31 g de titanio

150 g de cloro

o sea una relación atómica Cl/Ti de 6,54

0,954 g de este sólido catalítico, que corresponden a 29,6 mg de titanio fijado son puestos en suspensión en 1 l. de hexano puro y seco, en un autoclave de 3 l. barrido con nitrógeno. Se introduce en esta suspensión 1 g. de tripropilaluminio, lo que corresponde a una relación atómica Al/Ti de 10. Se lleva a continuación la temperatura del contenido del autoclave a 80°C y se in-

346261



roducen en él etileno e hidrógeno a presiones parciales iguales cada una a 10 kg/cm<sup>2</sup>.

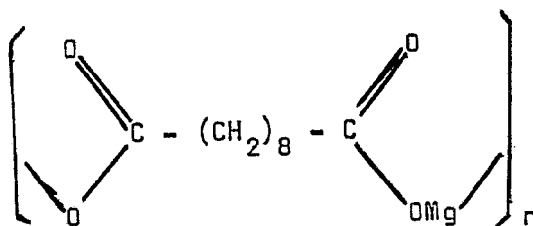
Después de 2 horas de polimerización a presión mantenida constante por adición continua de etileno, se desgasifica el autoclave y se retiran 55 g. de polietileno.

Ejemplo 20.

Se prepara polisebacato de magnesio poniendo a reaccionar, en un matraz de fondo redondo de 100 ml, 60 g (0,296 moles) de ácido sebácico fundido y 11,9 g (0,296 moles) de MgO (Magnesia pesada BDH) previamente secado a 400°C que se añade en pequeñas partes.

A medida que la reacción progresa, se eleva la temperatura del medio de manera que se le mantenga en estado líquido. Se termina la reacción hacia 300°C.

Se obtienen después de enfriamiento un sólido opalescente que se tritura. Su análisis muestra que contiene 102 g de Mg por kg. lo que corresponde aproximadamente a la fórmula



La reacción con TiCl<sub>4</sub> es efectuada como se ha descrito en el ejemplo 1 anteriormente, pero a 130°C. El sólido catalítico obtenido contiene por kg:

11.11.67

346261



22 g de titanio

61 g de cloro

la relación atómica Cl/Ti es de 3,75

1,220 g de este sólido catalítico, que contiene

5 27 mg de titanio fijado, son utilizados para un ensayo de polimerización del etileno efectuado en las mismas condiciones que en el ejemplo 19 con la misma cantidad de activador.

10 Se han recogido después de 2 horas, 83 g. de polietileno que posee un índice de fusión de 1,71 g por 10 min.

15 El mismo sólido catalítico ha sido además utilizado para un ensayo de copolimerización del etileno y del propileno. 1,346 g de este sólido catalítico han sido introducidos en un autoclave de 5 l de acero inoxidable seco y barrido con propileno, con 0,525 g de triisobutylaluminio y 2150 ml de propileno seco. Después de haber llevado la temperatura a 40°C, se introduce hidrógeno a una presión parcial de 0,2 kg/cm<sup>2</sup> y etileno de manera que se obtenga una presión total constante de 19,1 kg/cm<sup>2</sup>. Después de 4 horas de reacción, se desgasifica el autoclave y se obtienen 491 g de copolímero etileno-propileno que contiene 44 moles % de propileno.

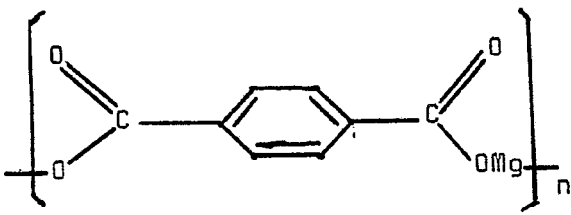
20

#### Ejemplo 21

25 Para preparar politereftalato de magnesio, se disuelven separadamente 40 g (0,24 moles) de ácido tereftálico y 57 g (0,265 moles) de acetato de magnesio tetrahidratado, cada uno en 500 ml de dimetilformamida pura,



luego se añade la solución de ácido a la solución de acetato. Se forma un precipitado gelatinoso que se aglomera cuando se le calienta a reflujo. Se separa a continuación este precipitado por filtración y se le lava con metanol y luego se seca. El análisis muestra un contenido en Mg de 127 g/kg, lo que corresponde a la fórmula



La reacción de este politereftalato de magnesio con  $\text{TiCl}_4$  en las condiciones del ejemplo 2 ha proporcionado un sólido catalítico cuyo análisis ha mostrado que contiene, por kg:

22 g de titanio

190 g de cloro

o sea una relación atómica Cl/Ti de 11,6

Utilizado a razón de 1,15 g, que contienen 25 mg de titanio fijado, este sólido catalítico ha permitido la obtención de 184 g de polietileno de un índice de fusión de 2,12 g/10 min, operando en las condiciones precisadas en el ejemplo 19.

Para la copolimerización del etileno y del propileno en las condiciones del ejemplo 20 y con la misma cantidad de activador 1,26 g de este sólido catalítico han permitido la formación de 326 g de un copolímero etileno-propileno que contiene 41 moles % de propileno.

346261



5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francial el 21 de Octubre de 1966 bajo el nº. 81.066 y el 1 de Septiembre de 1967 bajo el nº.119.682, 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 solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas, caracterizado porque se opera en presencia de un catalizador que comprende un compuesto, organometálico y un sólido que presenta en su superficie complejos catalíticos que comprenden un metal bivalente, un halógeno, oxígeno y un metal de transición que tiene sustituyentes halogenados, siendo obtenido este sólido haciendo reaccionar, en ausencia de diluyente líquido, un derivado halogenado líquido de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal bivalente, en estado anhidro y pobre en grupos hidroxilo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido está constituido por un compuesto oxigenado de magnesio de calcio o de zinc.

346261



15 NOV

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es escogido del grupo que comprende los óxidos simples o complejos, los sulfatos, los nitratos, los fosfatos y los silicatos de magnesio y/o de calcio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el, soporte sólido es un derivado de un ácido orgánico mono- o policarboxílico.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido contiene grupos carboxilato de magnesio, de calcio o de zinc.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es un compuesto que presenta características de los compuestos macromoleculares.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es escogido del grupo que comprende los polímeros y copolímeros que contienen unidades derivadas de los acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos e itaconatos de magnesio y/o de calcio.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es una sal de magnesio y/o de calcio, de un ácido policarboxílico y preferentemente de un ácido dicarboxílico.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es escogido del grupo que comprende los adipatos, sebacatos y ftalatos de magnesio y/o de calcio.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido es cuidadosamente se-

346261



15

cado antes de su puesta en reacción.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque se realiza la reacción entre el soporte sólido y el derivado halogenado de un metal de transición a una temperatura de 40 a 180°C.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado halogenado de un metal de transición es un halogenuro o un oxihalogenuro de un metal de los sub-grupos IVa, Va o 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 esta Tabla.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición puesto en reacción con el soporte es el tetracloruro de titanio.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina polimerizada es el etileno.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, aplicado a la copolimerización del etileno y del propileno.

16.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas.

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

346261



5

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
P. A.

5 NOV. 1967

Alfonso de Elizaso  
*Alfonso*

346261

BPD/.

11.11.67

- 35 -