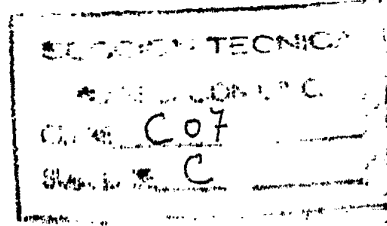




36333A

Case U.696



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETILENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia), Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos catalizadores de la polimerización y a su uso en la polimerización de etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o con diolefinas

La (co)polimerización de etileno se ha intentado hasta hoy día por medio de diversos tipos de catalizadores: uno de los mejor conocidos está representado por el producto de reacción de un compuesto de un metal de transición y un compuesto organometálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico.

10. Se conoce también, por la patente francesa



Nº 1.375.127, la polimerización de las olefinas con catalizadores obtenidos activando con compuestos organometálicos de metales del grupo I a III el producto preparado por reacción de un compuesto de titanio con un hidroxiclорuro de un metal bivalente.

5.

Tales catalizadores, a pesar de estar dotados de actividad muy elevada, tienen el inconveniente de que no pueden dejarse en el polímero al final de la polimerización, por cuanto darían origen a fenómenos de corrosión durante las operaciones de moldeo y extrusión del propio polímero.

10

En la patente francesa citada antes se afirma además que no todos los compuestos de los metales bivalentes que contienen grupos hidroxílicos capaces de reaccionar con los compuestos de titanio son aptos para preparar catalizadores de polimerización para las alfa-olefinas.

15.

Entre otros, en dicha patente se afirma claramente que los compuestos de metales bivalentes, tales como los hidróxidos, dan catalizadores inactivos.

20.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que, en contra de lo que cabía esperar, es posible obtener catalizadores de polimerización para olefinas que tienen gran actividad y que pueden dejarse en el polímero sin que con ello se alteren de ningún modo las características físicas, mecánicas y ópticas de él, si se realiza la preparación del catalizador a partir del hidróxido de magnesio.

25.



- Por consiguiente, el catalizador de este invento consiste en el producto de la reacción entre un hidruro o un compuesto organometálico del grupo I, II o III del Sistema Periódico y el producto obtenido por la reacción entre un haluro, un oxihaluro o un halo-alcoholato de titanio o de vanadio y un vehículo sólido constituido por hidróxido de magnesio o que contenga hidróxido de magnesio. Como resultado de la reacción entre el vehículo y el compuesto del metal de transición, este último queda fijado químicamente al vehículo y no puede ser desprendido por lavado con disolventes. Antes de hacerlo reaccionar, el hidróxido de magnesio se seca por lo general a temperaturas comprendidas entre 100° y 350°C, para eliminar el agua que pueda hallarse presente. De preferencia, el vehículo o soporte tiene una extensión superficial superior a 10. m²/g. En muchos casos, para obtener un polímero con índices elevados de densidad específica independientemente de la extensión superficial del soporte o vehículo, se ha demostrado conveniente someter el propio soporte a un tratamiento de molturación en seco. Este tratamiento no es siempre necesario. Por ejemplo, cuando el hidróxido de magnesio se obtiene, según los métodos conocidos por precipitación de soluciones acuosas de sulfato de magnesio, puede prescindirse del proceso de molturación en seco.
25. La reacción entre el compuesto de metal de transi-

POOR
QUALITY



ción y el soporte o vehículo puede efectuarse haciendo reaccionar los dos componentes solos o en presencia de un medio dispersante, que puede elegirse entre los disolventes hidrocarburos alifáticos o aromáticos y los disolventes clorados.

5. La temperatura de reacción entre los dos compuestos está comprendida generalmente entre 0° y 300°C, y de preferencia entre 50 y 150°C.

Ejemplos no restrictivos de los compuestos de titanio y de vanadio utilizables para la preparación del catalizador son: el tetracloruro de titanio, el tetracloruro de vanadio, el tricloruro de vanadilo, el tricloroacetilacetato de titanio, el tricloromonobutilato de titanio, etc.

10. La copolimerización de etileno se efectúa poniendo en contacto el etileno, o sus mezclas con alfa-olefinas tales como el propileno y el buteno-1 y/o con diolefinas con el producto de reacción obtenido del compuesto de titanio o vanadio soportado, como se ha indicado antes, sobre hidroxido de magnesio y el compuesto organometálico o hidrurometálico de uno de los metales de los grupos I, II o III del Sistema Periódico.

Ejemplos no restrictivos de tales compuestos organometálicos son: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, LiC_4H_9 , $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, etc.

25. La relación molar utilizada entre el compuesto



organometálico y el compuesto del metal de transición no es crítica y puede variarse dentro de amplios límites; por ejemplo, entre 1 y 1000.

5. La (co)polimerización puede efectuarse según las técnicas conocidas: ya sea en fase gaseosa, es decir en ausencia de disolvente de la olefina, ya sea en presencia de un diluyente en el que la olefina resulte soluble.

10. La temperatura de polimerización puede estar comprendida entre -80°C y $+200^{\circ}\text{C}$, y preferentemente entre 50°C y 100°C .

La polimerización puede efectuarse con presión atmosférica o con presiones más altas.

15. El peso molecular del polímero puede regularse recurriendo, durante la polimerización, a diversas sustancias, tales como : haluros de alquilo, haluros y compuestos organometálicos de zinc y cadmio, diolefinas o hidrógeno.

20. Como ya se ha dicho antes, una de las principales ventajas que ofrece este invento consiste en la posibilidad de evitar la necesidad de purificar el polímero de los residuos del catalizador al final de la polimerización, puesto que, gracias a la elevadísima actividad del catalizador utilizado y, en consecuencia, a la cantidad excepcional de polímero que se obtiene respecto al catalizador empleado, este último puede dejarse en el polímero sin que se alteren de ningún modo sus características físicas, mecánicas y óp-
- 25.



ticas.

- Otra ventaja de este invento consiste en que, a causa del escaso contenido de cloro del producto de reacción resultante de la reacción entre el titanio o vanadio y el soporte, la presencia de tal soporte en el polímero no causa ningún fenómeno de corrosión durante las operaciones de moldeo y de extrusión de dicho polímero.
- 5.

- El invento se ilustra a continuación más claramente por medio de los ejemplos siguientes, que se dan con fines puramente indicativos y no limitativos. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y los porcentajes indicados aquí se entienden en peso.
- 10.

EJEMPLO 1

- Se suspendieron en 100 cc de tetracloruro de titanio 10 g de hidróxido de magnesio, previamente calentado a 130°C durante 48 horas en vacío de 0,1 mm de Hg, y se calentó la suspensión a 140°C. Luego se la mantuvo en agitación a esta temperatura por una hora, se separó el sólido por filtración en caliente, se le lavó con n-heptano hasta eliminación completa del $TiCl_4$ sin reaccionar y por último se le secó.
- 15.
- 20.

En el sólido así obtenido se halló 1,14% de titanio.



En una autoclave de acero inoxidable de 3 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C; se introdujeron en atmósfera de nitrógeno 106 mg del componente catalizador preparado antes, suspendidos en 1 litro de n-heptano. A esta suspensión se añadió luego una solución de 1,5 g de triisobutil-aluminio en 1 litro de n-heptano. Inmediatamente después se introdujeron 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno y se mantuvo constante la presión total por introducción continua de etileno en la autoclave durante la prueba.

Al cabo de 9 horas se interrumpió la polimerización, se filtró el polímero y se le secó.

Se obtuvieron así 558 g de polietileno blanco, pulverulento, con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de 2,23 dl/g.

EJEMPLO 2

Se suspendieron en 100 cc de tetracloruro de titanio 11,2 g de hidróxido de magnesio, previamente calentado a 300°C por 24 horas en una corriente de nitrógeno, y se calentó la suspensión a 140°C. Luego se la mantuvo a esta temperatura durante una hora, con agitación, se separó el sólido por filtración en caliente, se le lavó con n-heptano hasta la eliminación completa del $TiCl_4$ libre y se le secó.



En el sólido así obtenido se halló 0,85% de titanio.

5. 111 mg del componente catalizador así preparados se introdujeron, en atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y de 3 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C, y a esta suspensión se añadió una solución de 1,5 de triisobutil-aluminio en un litro de n-heptano.

10. Inmediatamente después se introdujeron 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno y en el curso de la prueba se mantuvo constante la presión total por introducción continua de etileno.

Al cabo de 7 horas se detuvo la polimerización, se filtró el polímero y se le secó.

15. De esta manera se obtuvieron 478 g de un polietileno blanco, pulverulento y con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de 2,08 dl/g.

EJEMPLO 3

20. Se calentó en vacío de 0,5 mm de Hg y a temperatura de 240°C, por 20 horas, hidróxido de magnesio de superficie específica 53 m²/g, obtenido por precipitación con amoníaco de una solución acuosa de sulfato de magnesio. Después de este tratamiento térmico el producto mostró pérdida de peso, que, después de 4 horas de calentamiento a 1000°C fue



del 30,6%. 10 g del hidróxido de magnesio así tratado se suspendieron en 100 cc de tetracloruro de titanio y luego se calentaron a 140°C. Seguidamente se mantuvo la suspensión a esta temperatura y en agitación por una hora.

5. Se separó el sólido por filtración en caliente, se le lavó con n-heptano hasta eliminación completa del $TiCl_4$ sin reaccionar y se le secó. En el sólido así obtenido se halló la presencia de 1,14 % de titanio.

10. 105 mg del catalizador así preparado, suspendidos en 1 litro de n-heptano, se introdujeron, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y 3 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C. A esta suspensión se agregó una solución de 2,5 g de tri-isobutil-aluminio en 500 cc de n-heptano e inmediatamente después
15. se introdujeron 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno, mientras se mantenía constante la presión total durante la prueba por alimentación continua de etileno.

20. Al cabo de 8 horas se interrumpió la polimerización, se separó el polímero por filtración y se le secó. Se obtuvieron así 525 g de un polietileno pulverulento, blanco, que mostraba una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,17 dl/g. La densidad específica del polímero es de 0,375 g/cm³.



EJEMPLO 4

5. Se calentó en vacío de 0,5 mm de Hg y a temperatura de 280°C, por 14 horas, hidróxido de magnesio de superficie específica 70 m²/g, obtenido por precipitación con hidróxido sódico de una solución acuosa de sulfato de magnesio.

Después del tratamiento térmico, el producto mostró una pérdida de peso que, después de 4 horas de calentamiento a 1000°C, fue del 30,1%.

10. 10 g del hidróxido de magnesio así preparado se hicieron reaccionar con TiCl₄ según el procedimiento seguido en el Ejemplo 3. En el producto de la reacción se halló 0,37% de titanio. 110 mg del catalizador así preparado, suspendidos en 1 litro de n-heptano, se introdujeron, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y 3 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C. Se añadió a esta suspensión una solución de 1,5 g de tri-isobutilaluminio en 500 cc de n-heptano e inmediatamente después se introdujeron 10 atmósferas de etileno y
15. 5 atmósferas de hidrógeno mientras se mantenía constante la presión total en el curso de la prueba por alimentación continua del monómero.

20. Al cabo de 8 horas se interrumpió la polimerización, se filtró el polímero y se le secó. Se obtuvieron así
25. 380 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determi-



nada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 3,03 dl/g. El polí-
mero tiene una densidad específica de 0,415 g/cm³.

EJEMPLO 5

- Se calentó a 300°C y en corriente de nitrógeno,
5. por 5 horas, un hidróxido de magnesio comercial que tenía una superficie específica de 13 m²/g. Después de este tratamiento térmico el producto mostró una pérdida de peso, que, al cabo de 4 horas de calentamiento a 1000°C, fue del 27,8%. El producto así obtenido se molió luego en un
10. molino de bolas y en ausencia de disolventes, por 2 horas, y 10 g del hidróxido de magnesio resultante se hicieron reaccionar con TiCl₄, siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3.

- En el producto de la reacción se halló 0,32% de
15. Ti.

- 106 mg del catalizador así preparado, suspendidos en 500 cc de n-heptano, se introdujeron luego, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y 2 litros de capacidad, provista de agitador y calentada hasta
20. 85°C. A esta suspensión se añadió una solución de 1,5 g de tri-isobutil-aluminio en 500 cc de n-heptano. Inmediatamente después se introdujeron 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno y se mantuvo constante la presión



- total en el curso de la prueba por alimentación continua del monómero. Al cabo de 8 horas se interrumpió la polimerización y se aislaron 316 g de polietileno, que mostró una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,80 dl/g. El polímero tiene una densidad específica de 0,33 g/cm³.
- 5.

EJEMPLO 6

- Se calentó a 320°C y en corriente de nitrógeno, por 8 horas, un hidróxido de magnesio comercial con una superficie específica de 13 m²/g.
- 10.

- Después de este tratamiento térmico, el producto mostró una pérdida de peso, que, después de 4 horas de calentamiento a 1000°C fué del 25%. A continuación se molió este producto en seco en un molino de bolas, por dos horas.
15. 10 g del hidróxido de magnesio así preparados se hicieron reaccionar con TiCl₄ de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 3. En el producto de la reacción se halló 0,28% de titanio.

- 98 mg del catalizador así preparado, suspendidos en 500 cc de n-heptano, se introdujeron, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y 2 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C. A esta suspensión se añadió luego la solución de 1,5 g de tri-isobutil-aluminio en 500 cc de n-heptano. Inmediatamente
- 20.



- después se introdujeron 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno, mientras se mantenía constante la presión total durante el curso de la prueba por alimentación continua del monómero. Al cabo de 8 horas, se interrumpió la polimerización y se aislaron 350 g de polietileno, que
5. mostró una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidro-naftaleno a 135°C, de 2,17 dl/g. El polímero tiene una densidad específica de 0,38 g/cm³.

EJEMPLO 7

10. Se hizo reaccionar con agua destilada hirviente un óxido de magnesio comercial que tenía una superficie específica de 60 m²/g, por 24 horas. Se formó así hidróxido de magnesio.

- La suspensión resultante se filtró y secó primeramente a 110°C y luego a 280°C, por 24 horas, bajo corriente de nitrógeno. El producto, después de este tratamiento térmico, mostró, con el calentamiento a 1000°C por 4 horas, una pérdida de peso del 30%.
- 15.

- Se molió en seco en un molino de bolas, durante 2 horas, el hidróxido de magnesio así preparado y luego se le hizo reaccionar con TiCl₄ por el mismo procedimiento que se siguió en el Ejemplo 3. En el producto de la reacción que se aisló se halló 1,28% de titanio.
- 20.



109 mg del catalizador así obtenido, suspendidos en 500 cc de n-heptano, se introdujeron, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y 2 litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C, y se añadió a esta suspensión la solución de 1,5 g de tri-isobutil-aluminio en 500 cc de n-heptano.

Inmediatamente después se introdujeron, 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno, mientras se mantenía constante la presión total en todo el curso de la prueba por alimentación continua del monómero.

Al cabo de 3 horas se interrumpió la polimerización y se aislaron 350 g de polietileno, que mostró una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,06 dl/g. La densidad específica del polímero es de 0,34 g/cm³.

EJEMPLO 8

Se hizo reaccionar con agua destilada hirviente, por 24 horas, un óxido de magnesio que tenía una superficie específica de 200 m²/g. Se aisló el hidróxido de magnesio así obtenido y se le secó a 200°C bajo corriente de nitrógeno. Después de este tratamiento térmico, el producto, calentado a 1000°C por 4 horas, mostró una pérdida de peso del 31%.



El hidróxido de magnesio así preparado se molió en seco en un molino de bolas por 4 horas y luego se hizo reaccionar con $TiCl_4$, siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 3. En el producto de reacción después del aislamiento, se halló 0,31% de titanio.

5. 152 mg del catalizador así obtenido, suspendidos en 1000 cc de n-heptano, se introdujeron, bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable y $\frac{3}{4}$ litros de capacidad, provista de agitador y calentada a 85°C.

10. A esta suspensión se añadió la solución de 1,5 g de tri-isobutil-aluminio en 500 cc de n-heptano. Inmediatamente después se introdujeron 10 atmósferas de etileno y 5 atmósferas de hidrógeno y se mantuvo constante la presión total en toda la prueba por suministro continuo del monómero.

15. Al cabo de 8 horas, se interrumpió la polimerización y pudieron aislarse 386 g de polietileno, que mostró una viscosidad inherente de 2,06 dl/g, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C.

El polímero tiene una densidad específica de 0,35 g/cm³.



- 16 -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud patente italiana nº 12.456 A/68 del 7 de Febrero de 1.968.

5. 1. Procedimiento para la polimerización de etileno mezclas de éste con alfa-olefinas, y más particularmente con propileno y/o buteno-1 y/o con diolefinas, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un catalizador constituido por el producto de reacción de:
10. a) un hidruro o un compuesto organometálico de los metales de los grupos I, II o III del Sistema Periódico, con
b) el producto obtenido de la reacción entre un haluro, un oxihaluro o un haloalcoholato de titanio o de vanadio y un soporte o vehículo sólido constituido por hidróxido de
15. magnesio o que contiene hidróxido de magnesio.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de haluro de titanio, el tetracloruro de titanio, y en calidad de compuesto organometálico, el trialquil-aluminio o un cloruro de dialquil-aluminio



3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por usarse, en calidad de soporte sólido, un producto que tiene una extensión superficial superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por usarse un soporte que se ha sometido a tratamiento de molturación en seco.

10. 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por efectuarse la polimerización o copolimerización del etileno a temperaturas comprendidas entre -80°C y 200°C , en presencia o no de un medio líquido inerte, y el polímero así obtenido, separado del medio de polimerización, utilizarse como tal, sin purificarlo de los residuos de catalizador.

15. 6. Procedimiento para la polimerización de etileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Febrero de 1969

p.a.


D. D. JOSÉ RODRÍGUEZ

firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ