

366823



SECCION TECNICA	
REGISTRACION I. P. C.	
CLASE <u>B-01</u>	<u>C-08</u>
SUBCLASE <u>J</u>	<u>F</u>

CAS S.119

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR PARA LA (CO)-POLIMERIZACION DE OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia), 31 Foro Buonaparte.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos catalizadores de polimerización sostenidos por un soporte y el método de preparación de dichos catalizadores. Más particularmente, este invento se refiere al uso de dichos nuevos catalizadores en

5. la polimerización de etileno y en su copolimerización con propileno u otras alfa-olefinas y/o con diolefinas.

La (co)-polimerización de etileno se ha efectuado hasta ahora por medio de varios tipos diferentes de catalizadores. Uno de los catalizadores mejor conocidos está constituido por el producto resultante de la reacción entre un

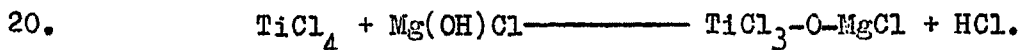
10.



compuesto de un metal de transición y un compuesto organometálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico.

5. Se han preparado en particular catalizadores especialmente activos, como se desprende de la patente francesa Nº 1.375.127 y de las patentes inglesas Nº 1.085.679 y Nº 1.095.110, activando con compuestos metaloorgánicos de los metales del grupo I a III del Sistema Periódico el producto obtenido por reacción de un compuesto de los metales de transición (en particular, el tetracloruro de titanio) con un soporte sólido, constituido por un hidroxiclорuro de metales bivalentes (en particular, hidroxiclорuro de magnesio).

10. En los catalizadores preparados según los procedimientos de la técnica anterior, el compuesto de titanio se une químicamente al soporte por medio de un puente de oxígeno, el cual se forma a consecuencia de una reacción que puede representarse así, asumiendo el  $TiCl_4$  y el  $Mg(OH)Cl$  como compuestos de partida:



25. Esta reacción como se desprende también de las patentes citadas antes, exige, para que se produzca, condiciones bastante vigorosas y, en particular, el uso de temperaturas relativamente altas, comprendidas entre unos 80 y 180°C. Además, es necesario actuar en presencia de un



exceso considerable de tetracloruro de titanio, principalmente para eliminar los productos secundarios indeseados que se forman en el curso de la reacción y que son solubles en el exceso de  $TiCl_4$ .

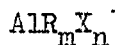
5. Estos productos secundarios, constituidos prevalentemente por oxiclорuro de titanio, muestran escasa actividad catalítica y afectan negativamente a las características finales del polímero.

10. Se forman siempre cuando la reacción para preparar el componente catalítico soportado se efectúa a partir de haluros de los metales de transición (por ejemplo, el tetracloruro de titanio) usados en los procedimientos de la práctica anterior.

15. Ahora se ha descubierto inesperadamente, y esto constituye un aspecto particular del invento, que es posible preparar componentes catalíticos a base <sup>de</sup> compuestos de titanio o de vanadio diferentes de los utilizados en los procedimientos de la práctica anterior y soportados sobre hidroxiclорuro de magnesio, sin que se produzca formación
20. simultánea de productos secundarios dañosos para la polimerización y/o las propiedades del polímero y sin que haya necesidad de utilizar en la reacción un exceso del compuesto de los metales de transición. Los resultados indicados antes se obtienen cuando se hace reaccionar hidroxiclорuro
25. de magnesio con un complejo soluble en los disolventes



hidrocarburos, obtenido de tetrahaluro de titanio o vanadio y compuestos Al-alquílicos de la fórmula:



donde: R = un radical hidrocarburo, en particular

5. un alquilo de  $\text{C}_2\text{-C}_8$ ,  
m = un número entero por valor de 1 a 3 y  
n = Cl, Br o I.

La reacción entre el complejo soluble de titanio o vanadio y el hidroxiclорuro de magnesio se realiza a temperaturas relativamente bajas (por lo general, inferiores a  $0^\circ\text{C}$ ), con las cuales no se produce ninguna descomposición importante del complejo. Por temperatura de descomposición se entiende una temperatura con la cual se produzca formación virtual de precipitado.

10. Las temperaturas de reacción preferidas se hallan entre  $-30^\circ\text{C}$  y  $-78^\circ\text{C}$ .

El hidroxiclорuro de magnesio se hace reaccionar en suspensión en un disolvente inerte, elegido particularmente entre los hidrocarburos alifáticos (como, por ejemplo, el n-heptano).

20. La cantidad de complejo de titanio o vanadio que se emplea en la reacción corresponde estrictamente con la del titanio o vanadio que se desea fijar sobre el soporte (en general, desde 0,1% hasta unas pocas unidades porcen-



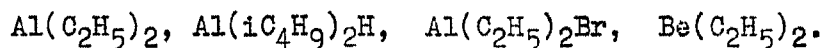
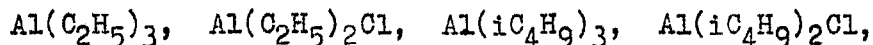
- tuales, en peso, de Ti metálico o V metálico). El complejo soluble de titanio o vanadio se prepara por procedimientos análogos a los descritos en J. Polymer Scie. 37, 561 (1959), para el complejo entre  $TiCl_4$  y  $AlR_3$ , o sea haciendo reaccionar el haluro de titanio o vanadio con el compuesto de Al-alquilo a temperaturas bajas en las que no se produzca descomposición importante del complejo y empleando una relación de Ti/Al o de V/Al comprendida dentro de un amplio intervalo, preferentemente de 0,5:1 a 2:1.
- 5.
10. En el caso de la preparación del complejo entre  $TiCl_4$  y Al-trialquilo o monocloruro de Al-dialquilo, es preferible actuar a temperaturas comprendidas entre  $-30^{\circ}C$  y  $-78^{\circ}C$ , y con una relación de Ti/Al igual a 1:1.
- Como haluros de titanio o de vanadio se utilizan
15. el tetracloruro, el tetrabromuro o el tetrayoduro de titanio o de vanadio.
- Compuestos metaloorgánicos particularmente aptos son los trialquílos de aluminio, como Al-trietilo, Al-triisobutilo y Al-triisohexilo, y los haluros de Al-alquilo de la fórmula  $AlR_2X$  en que R = alquilo; X = Cl, Br o I
20. (como, en particular, el monocloruro de Al-dietilo).
- El nuevo componente catalítico que se forma en la reacción producida entre el hidroxiclorigenato de magnesio y el complejo de titanio o de vanadio se caracteriza por contener, a diferencia de los componentes catalíticos preparados
- 25.



según los procedimientos de la práctica anterior, además del titanio o vanadio y el magnesio, también aluminio virtualmente en la misma proporción con el Ti o V que se usa en la preparación.

5. Por reacción con un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales del grupo I, II o III del Sistema Periódico, forma catalizadores que son muy activos en la polimerización de las olefinas, y en particular en la del etileno.

10. Los compuestos metaloorgánicos que pueden utilizarse en la preparación del catalizador comprenden, en particular:



15. La relación molar utilizada entre el compuesto metaloorgánico y el compuesto de metal de transición no es crítica y puede variarse dentro de un amplio intervalo, por ejemplo entre 1 y 1000.

20. La (co)-polimerización del etileno puede efectuarse según la práctica anterior, es decir, en fase líquida, en presencia o ausencia de un disolvente inerte, o en fase gaseosa. La temperatura de polimerización puede estar comprendida entre  $-80^\circ$  y  $200^\circ\text{C}$ , pero preferentemente está comprendida entre  $50^\circ$  y  $100^\circ\text{C}$ . Se puede actuar a la presión



atmosférica, lo mismo que a presión superior a la atmosférica.

En peso molecular del polímero puede regularse según los métodos de la práctica anterior; por ejemplo, polimerizando en presencia de haluros de alquilo, de

5. haluros y compuestos metaloorgánicos de Zn y Cd, de olefinas o de hidrógeno.

- Como ya se ha indicado, una apreciable ventaja que ofrece este invento radica en la posibilidad de sustentar haluros de titanio o de vanadio sobre haluros de magnesio, sin tener que recurrir a una cantidad considerable del propio compuesto de titanio o de vanadio respecto a la cantidad efectivamente fijada sobre el soporte. Otra ventaja radica en el hecho de que al final de la reacción el producto obtenido no necesita lavados, los cuales, por el contrario, son precisos cuando se actúa según los procedimientos de la práctica anterior, para eliminar el compuesto de metal de transición que no ha reaccionado y sus productos secundarios.
- 10.
  - 15.

- El invento se ilustra a continuación con más detalle por medio de los ejemplos que siguen, los cuales se exponen con fines meramente indicativos y no limitativos.
- 20.



### EJEMPLO 1

A una solución de 0,0897 g de  $TiCl_4$  en 60 cc de n-heptano, puesta a temperatura de  $-78^{\circ}C$  por medio de hielo seco, se añadieron agitando 0,175 g de tri-isohexilo de aluminio disueltos en 40 cc de n-heptano, también mantenidos a  $-78^{\circ}C$ .

Una vez terminada la adición, se introdujeron, siempre a  $-78^{\circ}C$ , 8,74 g de  $Mg(OH)Cl$  suspendidos en 10 cc de n-heptano y mantenidos a  $-78^{\circ}C$ . Luego se dejó subir la temperatura hasta la del ambiente, se filtró la mezcla por una placa porosa en atmósfera de nitrógeno y luego se la secó en vacío.

En el producto así obtenido se hallaban, en porcentaje de peso:

$Ti^{+++} = 0,05$ ;  $Ti$  total = 0,26;  $Al = 0,13$ .

### EJEMPLO 2

En las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,0897 g de  $TiCl_4$  con 0,0905 g de triisobutilo de aluminio y 5,849 g de  $Mg(OH)Cl$ . El sólido así obtenido contenía 0,27% en peso de  $Ti$  total.



EJEMPLO 3

En las mismas condiciones operativas que se han descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,0877 g de  $TiCl_4$  con 0,0570 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y 7,90 g de  $Mg(OH)Cl$ .

5. En el producto así obtenido se hallaban (en porcentaje de peso):

$Ti^{+++} = 0,05\%$ ;  $Ti$  total = 0,15%;  $Al = 0,19\%$ .

EJEMPLO 4

10. En las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,0897 g de  $TiCl_4$  con 0,030 g de trietilo de aluminio y 5,60 g de  $Mg(OH)Cl$ .

En el sólido así obtenido se halló un 0,3% en peso de  $Ti$  total.

EJEMPLO 5

15. En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,01 g de  $TiCl_4$  con 0,508 g de  $Mg(OH)Cl$ .



EJEMPLO 6

En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 0,089 g de  $TiCl_4$  con 0,03 g de triisohexilo de aluminio.

5. EJEMPLO 7

En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,2370 g de  $TiI_4$  con 0,0556 g de trietilo de aluminio y 6,080 g de  $Mg(OH)Cl$ .

En el producto así obtenido, el Ti equivalió al  
10. 0,25% en peso.

EJEMPLO 8

En una autoclave de acero inoxidable y de 1,8 litros de capacidad, desgasificada con nitrógeno y que contenía 1000 cc de n-heptano, se introdujo 1 g de triisobutilo  
15. de aluminio. Luego se llevó esta mezcla a temperatura de  $75^{\circ}C$ , se añadieron 0,6687 g del componente catalítico preparado según el Ejemplo 1 y se suspendió el conjunto en 50 cc de n-heptano. Inmediatamente después se introdujeron 3 atmósferas de hidrógeno y luego 10 atmósferas de etileno.

20. La temperatura subió así hasta  $85^{\circ}C$ , mientras se



mantenía constante la presión por alimentación continua de etileno.

5. De este modo se obtuvieron 236 g de un polietileno con  $[\eta]$  (viscosidad intrínseca determinada 135°C en tetralina) igual a 3,1 dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 136.000 g por g de Ti.

#### EJEMPLO 9

Se siguieron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 8.

10. Como catalizador se utilizaron 0,2994 g del componente catalítico preparado según el Ejemplo 2 y 1 g de triisobutilo de aluminio.

Se obtuvieron 385 g de polímero con un  $[\eta]$  (determinada en tetralina a 135°C) igual a 2,7 dl/g.

15. El rendimiento en polímero ascendió a 480.000 g por g de Ti.

#### EJEMPLO 10

20. Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, usando como catalizador 0,4493 g del producto obtenido según el Ejemplo 3 y 1 g de triisobutilo de aluminio.

El tiempo de contacto ascendió a 6.1/2 horas.



Se obtuvieron 415 g de polietileno con una  $[\eta]$  (determinada en tetralina a 135°C) igual a 2dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 616,000 g por g de Ti.

#### EJEMPLO 11

5. Se siguieron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 8, utilizando como catalizador 0,3556 g del producto obtenido según el Ejemplo 4 y 1 g de trietilo de aluminio. El tiempo de contacto fue de 3 horas. Se obtuvieron 212 g de polímero. El rendimiento en polímero ascendió a 147.500 g por g de Ti.

#### EJEMPLO 12

15. Se siguieron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 8, utilizando como catalizador 0,508 g del producto obtenido según el Ejemplo 5 y 1 g de trietilo de aluminio. El tiempo de contacto ascendió a 4 horas. No hubo formación de polímero.

#### EJEMPLO 13

20. Se siguieron los mismos procedimientos que en el Ejemplo 8, utilizando el catalizador preparado según el Ejemplo 6. Se obtuvieron 4,5 g de polímero.



EJEMPLO 14

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, con la única diferencia de que se introdujeron en la autoclave 100 cc de n-heptano en lugar de 1000 cc.

5. El tiempo de contacto fue de 6 horas. Al cabo de este tiempo se obtuvieron 190 g de polietilo con una  $[\eta]$  (determinada en tetralina a 135°C) igual a 3,1 dl/g. El contenido de Ti del polímero fue de 0,00096 g. El rendimiento ascendió a 198.000 g por g de Ti.

10. EJEMPLO 15

En este caso se volvieron a seguir los mismos procedimientos que en el Ejemplo 8, utilizando como catalizador 0,4320 g del producto obtenido según el Ejemplo 7 y 1,5 g de triisobutilaluminio. Se introdujeron en la autoclave 1100 cc de n-heptano.

15. Al cabo de 2 horas de reacción, se obtuvieron 25 g de polietileno con una  $[\eta]$  (determinada en tetralina a 135°C) igual a 2,8 dl/g. El contenido de Ti del polímero ascendió a 0,00108 g. El rendimiento fue de 23.000 g por g de Ti.
- 20.



EJEMPLO 16

5. En una autoclave de acero inoxidable y 2 litros de capacidad, desgasificada con nitrógeno y refrigerada por la dilatación del propileno líquido utilizado en la reacción, se introdujeron 825 cc de propileno y 40 cc de etiliden-norborneno. Se llevó la temperatura hasta  $-10^{\circ}\text{C}$  y se saturó el conjunto con etileno hasta una sobrepresión de 1,5 atmósferas de etileno.

10. Luego se introdujeron 1 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  y el producto obtenido, haciendo reaccionar, con la técnica indicada en el Ejemplo 1, 0,022 g de  $\text{VCl}_4$  con 0,138 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  y 0,3 g de  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ .

15. Se mantuvo la presión constante mediante la adición de etileno. Al cabo de 150 minutos, se descargó la suspensión y se separaron de ella, por fraccionamiento con vapor, los monómeros no reaccionados.

Se obtuvieron así 107 g de terpolímero con las características siguientes:

$[\eta]$  (determinada en tetralina a  $135^{\circ}\text{C}$ ) = 5,4 dl/g.

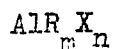
20. El contenido de propileno ascendió al 40% en peso, y el contenido de etiliden-norborneno, al 1% en peso. El rendimiento en polímero ascendió a 38.000 g por g de vanadio.



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 de patente italiana nº 16.141 A/68 del 6.5.68.

5. 1. Procedimiento para preparar un catalizador para la (co)-polimerización de olefinas, caracterizado por constituirse mediante el producto resultante de la reacción entre:
- a) un complejo soluble en hidrocarburos, obtenido a partir de un tetracloruro, tetrabromuro o tetrayoduro de Ti o V y un compuesto de Al-alquilo de la fórmula:
- 10.



en la que: R = un radical hidrocarburo, en particular un alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

X = Cl, Br o I,

15. m = un número entero por valor de 1 a 3 y  
n = un número entero por valor de 0 a 2,  
a temperaturas por lo general inferiores a 0°C, en las que no se produce descomposición virtual del propio complejo, o sea que no existe formación importante de precipitado, con un soporte sólido constituido por hidroxiclорuro de magnesio o que contiene hidroxiclорuro de magnesio, y
- 15.



- b) un hidruro o compuesto metaloorgánico de los metales del grupo I, II o III del Sistema periódico.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el soporte, en suspensión en un disolvente hidrocarburo, se hace reaccionar con un complejo preparado por reacción, a temperaturas inferiores a  $-30^{\circ}\text{C}$ , de  $\text{TiCl}_4$  con un trialquilo de aluminio o un monocloruro de dialquilo de aluminio, elegido preferentemente entre el trietilo de aluminio, el triisobutilo de aluminio, el triisohexilo de aluminio y el monocloruro de dietil-aluminio, utilizando una relación de Ti/Al comprendida entre 0,5 : 1 y 2 : 1.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la reacción entre el soporte y el complejo se inicia a temperatura inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$  y luego se deja subir espontáneamente hasta la temperatura del ambiente.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el soporte, en suspensión en un disolvente hidrocarburo, se hace reaccionar con un complejo preparado por reacción, a temperaturas inferiores a  $-30^{\circ}\text{C}$ , de  $\text{VCl}_4$  con un trialquilo de aluminio o un monocloruro de dialquil-aluminio, elegido preferentemente entre el trietilo de aluminio, el triisobutilo de aluminio, el triisohexilo de aluminio y el monocloruro de dietil-aluminio, utilizando una relación de V/Al comprendida entre 0,5:1 y 2:1.



5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse, en calidad de componente metalorgánico de los metales del grupo I, II o III del Sistema Periódico, un triálquilo de aluminio o un monocloruro de dialquialuminio elegido preferentemente entre el trietilo de aluminio, el triisobutilo de aluminio o el monocloruro de dietil-aluminio.

6. Procedimiento para preparar un catalizador para la (co)-polimerización de olefinas.

10. 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 5 de Mayo de 1969

p.a.

JAIIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ