

P.- 43.510

375 152

Cas S.68/44  
Brev. MDL/AD



25 ENE 1970

Memoria descriptiva

SECCION	INDUSTRIAL
CLASIFICACION	C
CLASE	C-08
SUBCLASE	F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERI  
ZACION DE OLEFINAS" (Clase Internacional C08g)



El invento concierne a un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas. Concierne igualmente a nuevos elementos de catalizador utilizables para la polimerización, así como a su procedimiento de preparación.

La firma solicitante ya ha puesto a punto numerosos catalizadores que comprenden:

- un reductor constituido con la mayor frecuencia por un compuesto organometalico.

- un elemento de catalizador constituido por un sólido activado que presenta en su superficie lugares activos, que comprende:

a) un metal de transición que pertenece a los grupos IVa, Va o VIa, que lleva sustituyentes preferentemente halogenados.

b) oxígeno químicamente combinado

c) iones halogenuro

d) un metal bivalente escogido en el grupo que comprende magnesio, calcio, zinc, manganeso, hierro, níquel y cobalto.

La naturaleza exacta de los lugares activos de este sólido no es conocida con precisión, pero se tienen buenas razones para pensar que los elementos a) y d) están asociados por intermedio de oxígeno.

Estos elementos de catalizadores constituidos por sólidos activados, los cuales después de puesta en contacto con un reductor proporcionan los catalizadores de polimerización, se obtienen por la puesta en reacción de un compuesto convenientemente escogido de un metal bivalente, con un compuesto halogenado de un metal de tran-

375 152



sición, efectuándose esta reacción en el compuesto halogenado prácticamente puro y llevado a una temperatura de 40 a 180°C.

5 Ejemplos de compuestos de metales bivalentes, que conducen a estos sólidos activados, son especialmente compuestos oxigenados pobres en grupos hidroxilo, por ejemplo sales de ácidos carboxílicos (patente francesa 1.516.800 del 21.10.1966 y su certificado de adición 93.816 del 1.9.1967 a nombre de Solvay y Cie.).

10 La firma solicitante ha encontrado ahora nuevos sólidos activados que son convenientes para la preparación de catalizadores de polimerización de olefinas, en los cuales el compuesto de un metal de transición está verosimilmente asociado con oxígeno y con un compuesto de un metal que pertenece a los grupos I a III del Sistema Periódica. Estos catalizadores se distinguen por una actividad que sobrepasa a la ya muy elevada de los catalizadores soportados precedentemente descubiertos.

20 El invento consiste en llevar a cabo la polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador que comprende un reductor constituido por un compuesto organometálico y un sólido activado obtenido haciendo reaccionar un derivado halogenado de un metal de transición con un compuesto de fórmula  $X_{m-n}M(OR)_n$  en que M es un metal que pertenece a los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y VIIa de la Tabla Periódica, X es un radical inorgánico monovalente, R es un radical hidrocarbónico monovalente, m es la valencia de M, y n es un número entero tal que  $1 \leq n \leq m$ .

30 En la fórmula  $X_{m-n}M(OR)_n$ , M es un metal que --



pertenece a los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y VIIa escogido ventajosamente entre sodio, potasio, litio, magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio y manganeso.

5 El radical hidrocarbonado monovalente R es un radical saturado o no saturado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, escogido entre los radicales alcohilo ramificados o no, los radicales cicloalcohilo, eventualmente sustituidos, los radicales arilo, alcohilarilo y arilalcohilo.

10 El radical inorgánico monovalente X está escogido preferentemente entre los radicales halogenuro, es decir cloruro, bromuro, yoduro o fluoruro y los radicales hidroxilo.

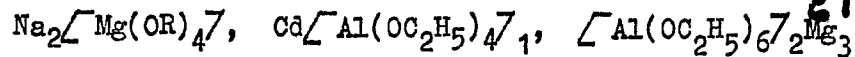
15 Ejemplos de compuestos de fórmula  $X_{m-n}(M(OR)_n)$  utilizables para la preparación de los nuevos catalizadores de polimerización son:

- los alcóxidos de sodio, potasio o litio, por ejemplo el metilato y el etilato de sodio o de potasio;

20 - los dialcoxidos y los difenóxidos de magnesio, calcio, zinc y manganeso, y en particular el metilato, el etilato, el isopropilato, el butilato, el oxtilato, y el dodecilato de magnesio, el etilato de zinc, el etilato de calcio y el etilato de manganeso;

25 - los trialcoxidos y trifenóxidos de boro y de aluminio, en particular los triisopropilatos de estos metales.

30 Se pueden utilizar igualmente alcóxidos mixtos de dos metales de los grupos I a III, por ejemplos los compuestos de fórmula  $Li[Al(OR)_4]$ ,  $Mg[Al(OR)_4]_2$ , - - -



5 Otros compuestos alcoxilados que se pueden emplear son los halogenuros de monoalcoximagnesio, tales como bromuro de etoximagnesio y cloruro de metoximagnesio, los halogenuros de di- y mono-alcoxialuminio, y en particular cloruro de dietoxialuminio y dicloruro de monoetoxialuminio y los hidróxidos de monoalcoximagnesio tales como Mg(OH) (OCH<sub>3</sub>) y los hidróxidos de mono- y di-alcoxialuminio.

10 Los derivados halogenados de metales de transición utilizables para la preparación de los sólidos activados se escogen entre los halogenuros, los oxihalogenuros y los polihalogenoalcóxidos de metales de los grupos IVa, Va, VIa de la Tabla Periódica de los elementos, y más particularmente entre los derivados clorados de titanio, zirconio, vanadio y cromo, por ejemplo TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiI<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>(OR), VOCl<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>.

20 La formación del sólido activado por la reacción entre el compuesto alcoxilado y el compuesto halogenado de un metal de transición se debe efectuar previamente a la puesta en contacto con el compuesto organometálico.

25 En efecto, la puesta en contacto simultánea del derivado alcoxilado, del derivado halogenado de un metal de transición y del reductor organometálico es conocida desde hace mucho tiempo y no conduce más que a catalizadores que presentan una actividad muy débil (patente USA 2.956.993 del 22.12.1955 a nombre de Phillips Petroleum Co.).

30 Se prepara el sólido activado poniendo en con--

375 152



tacto el compuesto alcoxilado y el compuesto halogenado --  
de un metal de transición al abrigo de la humedad y prefe-  
rentemente a una temperatura superior a la temperatura --  
ambiente: 40 a 210° C. Se trabaja bien sea en ausencia .  
5 de disolvente, en el compuesto halogenado puro, si éste --  
es líquido en las condiciones de la reacción, bien sea --  
en solución en un disolvente inerte con relación a las --  
sustancias puestas en reacción, por ejemplo un hidrocar--  
buro saturado y preferentemente un hidrocarburo aromáti--  
10 co.

Cuando el compuesto alcoxilado es un sólido, la  
cual es la forma preferida para la realización del inven-  
to, las condiciones de esta reacción se deben escoger de  
tal manera que esta sea suficientemente violenta y comple-  
15 ta para atacar profundamente al derivado alcoxilado sólido  
con vistas a la formación del sólido activado. Así es  
como se utiliza una temperatura de reacción más elevada --  
preferentemente superior a 120° C, cuando se trabaja en --  
solución y se escoge generalmente a este efecto un disol-  
20 vente de temperatura de ebullición elevada, tal como xile-  
no.

Cuando se trabaja por puesta en suspensión del  
derivado alcoxilado sólido en el compuesto de un metal --  
de transición al estado líquido, pueden utilizarse tempe-  
25 raturas más bajas. No obstante, se trabaja preferentemen-  
te a una temperatura comprendida entre la temperatura de  
ebullición del líquido y una temperatura 80°C inferior.

La duración de la reacción está comprendida ge-  
neralmente entre 5 y 240 minutos y preferentemente entre  
30 10 y 30 minutos, no aportando una duranción más larga nin

375152



5 alguna mejora de las propiedades catalíticas, muy al contrario, puede conducir a un deterioro de estas propiedades.- La transformación del sólido se señala frecuentemente por un fenómeno exotérmico, que se produce después de un - - tiempo variable según las condiciones de reacción. Por - razón de la existencia de este fenómeno, las reacciones - se efectúan siempre bajo agitación enérgica.

10 La reacción está acompañada siempre por una - - transformación muy profunda del derivado alcoxilado; en el caso de un sólido, se comprueba en particular que su - superficie específica, si bien es pequeña al comienzo, - por ejemplo inferior a 10 m<sup>2</sup>/g. pasa, después de reaccio- nar, a varias veces su valor inicial, por ejemplo más de 40 m<sup>2</sup>/g y preferentemente más de 100 m<sup>2</sup>/g. Se ve por lo 15 tanto que el estado físico del compuesto alcoxilado de - - partida no ejerce ninguna influencia sobre las propieda- des catalíticas del sólido activado.

20 Este es un aspecto inesperado y esencial del in- vento, ya que es a esta superficie específica elevada del sólido activado a la que se debe su actividad catalítica excepcional.

Se ha comprobado que los sólidos activados que presentan la mayor actividad catalítica son aquellos que tienen una superficie específica superior a 100 m<sup>2</sup>/g.

25 Desde el punto de vista químico, la reacción - - comprende un intercambio al menos parcial de radicales al- coxi, o fenoxi y de halógenos entre el metal de transi- - ción y el metal del soporte, con formación de un halogenu- ro de este último metal y de un alcoxihalogenuro del me- 30 tal de transición. Una parte de este último es eliminada

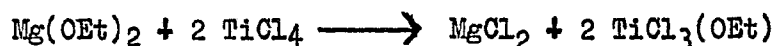
375 152

31 ENE



en ciertos casos por disolución en el medio de reacción.-  
El sólido obtenido comprende al menos una asociación de -  
estos dos compuestos.

5 Así, en el caso del etilato de magnesio y del -  
tetracloruro de titanio, la reacción se efectúa al menos  
parcialmente de la siguiente manera:



10 y el sólido obtenido comprende al menos cloruro de magne-  
sio y tricloro-etilato de titanio.

El sólido activado así obtenido contiene siem--  
pre una cierta cantidad del metal M tal como se define --  
más arriba; esta cantidad es superior con la mayor fre--  
15 cuencia a 20 g/kg y está comprendida en general entre 50  
y 300 g/kg según la naturaleza del metal M. La reacción  
entre el compuesto alcoxilado y el compuesto de un metal  
de transición no se limita por lo tanto a una simple téc-  
nica de preparación de un halogenoalcóxido o de un alcóxi-  
20 do del metal de transición, por intercambio de halógeno y  
de grupos alcóxido.

Se ha probado en efecto que los catalizadores -  
de polimerización obtenidos tratando el sólido activado -  
con un compuesto organometálico tienen una actividad al -  
25 menos varios cientos de veces superior y en la mayor par-  
te de los casos varios miles de veces superior, a la de -  
los catalizadores bien conocidos obtenidos partiendo de -  
un halogenoalcóxido de un metal de transición y de un de-  
rivado organometálico, por ejemplo un alcoholaluminio - -  
30 (véase solicitud de patente alemana DAS 1.271.400 del - -

6.5.1958 a nombre de Chemische Werke Huels A.G.). 21E



5 El contenido en metal de transición del sólido activado varía según la naturaleza de este metal y las condiciones de reacción. Está comprendido generalmente entre 20 y 300 g/kg y preferentemente entre 50 y 200 g/kg.

10 Además de la fijación del metal de transición sobre el sólido, se ha comprobado que la reacción de transformación del sólido está acompañada por una considerable elevación del contenido en halógeno. Los sólidos activos presentan generalmente una proporción atómica X/T superior a 3 y generalmente comprendida entre 7 y 12 (siendo X el halógeno y T el elemento de transición).

15 Los sólidos activados más interesantes deben presentar una superficie específica muy elevada y un contenido medio en metal de transición; esta característica ventajosa puede expresarse por el contenido de titanio por m<sup>2</sup> de superficie del sólido activado; éste está comprendido preferentemente entre 0,1 y 2 mg por m<sup>2</sup> de superficie.

20 Después de haber efectuado la reacción entre el sólido alcoxilado y el compuesto halogenado de un metal de transición líquido, se puede efectuar eventualmente una extracción de éste en caliente con el compuesto del metal de transición.

25 En todos los casos, se separa el sólido activado del medio de reacción, por ejemplo por filtración, y se le lava con un disolvente inerte, preferentemente un hidrocarburo saturado como hexano, hasta desaparición de cualquier vestigio de halógeno en el disolvente de lava-

30  
375 152

do.

A continuación, se pone al sólido activado en contacto con el reductor. Esta puesta en contacto puede efectuarse en el reactor de polimerización, eventualmente en presencia del diluyente de polimerización e incluso de la olefina a polimerizar. También se puede asegurar un contacto previo del reductor y del sólido antes de la polimerización. Las condiciones de este contacto previo no son generalmente críticas; se puede trabajar entre la temperatura ambiente y 80°C durante 5 a 60 minutos, por ejemplo.

El compuesto organometálico utilizado para la reducción está escogido entre los derivados de metales de los grupos I a IV de la Tabla Periódica que comprenden al menos un enlace metal-carbono.

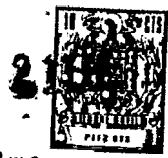
Se pueden utilizar especialmente compuestos de fórmula  $M'R_qX_{p-q}$  en que M' es un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb, R es un radical hidrocarbonado escogido entre los radicales alcohilo ramificado o no, alqueno, cicloalcohilo, arilo, alcohilarilo, arilalcohilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono y X es un radical monovalente escogido entre los halógenos, hidrógeno y los radicales alcoxi y dialcoholamino; p es la valencia de M' y q es un número entero tal que  $1 \leq q \leq p$ .

Los trialcoholaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio y tri-n-dodecilaluminio, así como los halogenuros de dialcoholaluminio tales como el cloruro o el fluoruro de dietilaluminio, son particularmente convenientes.

No obstante, los alcoholzincs, los alcohol-li-

30

375152



tios y los hidruros de alcohol estaño conducen igualmente a catalizadores que presentan una actividad elevada.

La cantidad de reductor a utilizar no es crítica siempre que el reductor esté presente en exceso con --  
5 relación al compuesto de un metal de transición presente en el medio de polimerización. La proporción atómica --  
M'/T en que T es el metal de transición y M' es el metal del reductor, puede ser superior a 2; está comprendida --  
ventajosamente entre 5 y 300.

10 La polimerización y la copolimerización de las olefinas se pueden realizar según cualesquiera de las técnicas conocidas: en continuo o en discontinuo, en fase --  
faseosa, es decir en ausencia de cualquier medio líquido, o en presencia de un medio de dispersión en el cual es so  
15 luble el monómero. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las con  
diciones de polimerización, o los monómeros propiamente --  
dichos, mantenidos al estado líquido bajo su presión de saturación.

20 El procedimiento que constituye el objeto del invento se aplica particularmente bien a la homopolimerización del etileno y a su copolimerización con otras alfa  
-olefinas tales como propileno, buteno-1, etc. Permite --  
en todos los casos, gracias a las productividades extremadamente elevadas de los catalizadores utilizados, la su--  
25 presión de la operación onerosa y complicada de depuración de residuos catalíticos.

En el caso de la homopolimerización del etileno, la utilización de los nuevos sólidos activados en --  
30 unión con trialcoholaluminios tales como trimetilaluminio,

375152



trietilaluminio o triisobutilaluminio, o hidruros de dialcoholaluminio, permiten la preparación de polietileno con índice de fusión relativamente elevado y con distribución estrecha de los pesos moleculares, trabajando en presencia de cantidad reducidas de hidrógeno como agente regulador del peso molecular.

Para preparar productos con índice de fusión más pequeño, se pueden reemplazar los trialcoholaluminios citados anteriormente por trialcoholaluminios que presentan cadenas hidrocarbonadas que comprenden de 8 a 20 átomos de carbono, por polímeros de alcoholaluminio-dieno obtenidos por la reacción de trialcoholaluminios o de hidruros de dialcoholaluminio con dienos, o con halogenuros de dialcoholaluminio.

Los nuevos sólidos activados permiten también la preparación de polietilenos con densidad reducida introduciendo en el medio de polimerización un tetraalcóxido de titanio además del sólido activado y del trialcoholaluminio; en este caso, se utiliza preferentemente un trialcoholaluminio de cadena larga o un polímero de alcoholaluminio-dieno.

#### Ejemplos 1 y 2.

a) Preparación del sólido activado.

La reacción se efectúa en un reactor cilíndrico calentado por una doble envolvente, provisto de un agitador, y en su parte inferior, de una placa de vidrio fritado y de una tubería de evacuación. El reactor comprende

375152

21 ENE



en su parte superior un refrigerante y tuberías que permitan el barrido con un gas inerte.

5 En este reactor se introducen 50 ml de  $TiCl_4$  y 11,8 g de etilato de magnesio obtenido de manera conocida partiendo de alcohol etílico y de virutas de magnesio, -- siendo eliminado el exceso de alcohol por destilación -- azeotrópica con benceno.

10 Se lleva el conjunto a  $130^\circ C$  y después se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. Se filtra el sólido sobre la placa fritada y después se le lava en el -- mismo recipiente con hexano hasta desaparición de todo -- vestigio de cloruro en el disolvente de lavado. Se seca a continuación bajo vacío hasta peso constante.

15 Se obtiene así un sólido catalítico cuyo análisis ha dado los resultados siguientes:

20 Mg : 207 g/kg  
Ti : 41 g/kg  
Cl : 628 g/kg  
C : 74 g/kg  
H : 16 g/kg  
O : 34 g/kg (estimados por diferencia)

25 b) Polimerización.-- Los ensayos cuyos resultados y condiciones de trabajo particulares están reproducidos en la Tabla I siguiente, han sido realizados según el modo de trabajo que se indican a continuación.

Se introducen sucesivamente, bajo nitrógeno, en un autoclave de 3 litros:

30

375152



1970

- 1 litro de hexano puro y anhidro.
- la cantidad indicada de compuesto organometálico bajo forma de una solución en hexano.
- el sólido activado.

5 Se lleva la temperatura del autoclave a 80° C - y después se introduce hidrógeno bajo una presión de 4 -- kg/cm<sup>2</sup> y etileno bajo una presión de 2 kg/cm<sup>2</sup>. La polimerización se efectúa durante 2 horas bajo presión mantenida constante por introducción continua de etileno. Des--

10 pués de 2 horas, se evacúa por desgasificación el autoclave y se filtra el polímero obtenido, y después se seca.

T A B L A I

15

		Ejemplo 1	Ejemplo 2
20	Naturaleza del compuesto órgano metálico	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl
	Cantidad de compuesto organometálico g	1,000	1,000
	Cantidad de sólido activado g	0,028	0,037
	Proporción M' (metal del compuesto organometálico)/Ti	215	240
25	Cantidad de PE obtenido g	144	63
	Actividad catalítica g.PE/h.g.Ti. atm.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	31 700	10 500
	Productividad catalítica g.PE/g. de sólido activado	5 140	1 700
	Indice de fusión del PE g/10 minutos	28	1,0

30

375 152



A título de comparación, se han efectuado diferentes ensayos con catalizadores a base de alcoholatos, - preparados según métodos diferentes del que constituye el objeto del invento:

5

a) Catalizador  $TiCl_3(OC_2H_5)-Al(iC_4H_9)_3$

10

El ensayo de polimerización se ha efectuado según el modo de trabajo del Ejemplo 1, pero con los reactivos siguientes:

- $TiCl_3(OC_2H_5)$  : 121 mg
- $Al(iC_4H_9)_3$  : 200 mg

15

No se han obtenido más que vestigios de polietileno después de dos horas.

b) Catalizador  $TiCl_4-Mg(OC_2H_5)_2-Al(iC_4H_9)_3$

20

Se ha trabajado según el Ejemplo 1 introduciendo sucesivamente en el autoclave de 3 litros:

25

- 940 mg de  $Al(iC_4H_9)_3$  en solución en hexano.
- 180 mg de  $Mg(OC_2H_5)_2$
- 300 mg de  $TiCl_4$

o sea proporciones atómicas Al/Ti de 2 y Mg/Ti de 2.

30

Después de dos horas de polimerización, se obtienen 81 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad catalítica de 270 g de PE/h.g.Ti.atm. $C_2H_4$ .

375152

Ejemplos 3 a 5.



5 Se utiliza metilato de magnesio preparado par--  
tiendo de metanol y de magnesio metálico para la prepara-  
ción de una serie de sólidos activados.

La tabla II siguiente recoge las diferentes con-  
diciones de preparación de los sólidos activados y los re-  
sultados de los ensayos de polimerización efectuados con  
catalizadores en las condiciones dadas en el Ejemplo 1.

10

T A B L A II

15

Ejem. 3 Ejem. 4 Ejer. 5

Preparación del sólido catalítico

20	Cantidad de $Mg(OCH_3)_2$	g	26,7	10,1	9,9
	Naturaleza del disolvente		-	xileno	xileno
	Cantidad de disolvente	ml	-	200	200
	Cantidad de $TiCl_4$	ml	100	52	51,2
	Temperatura	°C	130	80	130
	Duración	horas	1	1	1

25

Características del sólido activado

30	Contenido de Mg	g/kg	147	138	182
	Contenido de Ti	g/kg	96	95	74
	Contenido de Cl	g/kg	574	559	625

375152

T A B L A II (Continuación) 21



		Ejem. 3	Ejem. 4	Ejem. 5	
5	Contenido de C	g/kg	83	55	60
	Contenido de H	g/kg	20	15	16
	Superficie específica	m <sup>2</sup> /g	264	240	448
10	Contenido de Ti por m <sup>2</sup> de superficie	mg	0,364	0,396	0,165
	Proporción Cl/Ti		8	7,96	11,44
<u>Resultados del ensayo de poli</u>					
<u>merización</u>					
15	Cantidad de sólido activado empleado	mg	16	95	61
	Cantidad de Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> utilizado	mg	1320	200	93
	Cantidad de polietileno obtenido	g	62	43	190
20	Actividad catalítica g.PE/h.Ti. kg./cm <sup>2</sup> .C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		10 320	1200	42 600
	Productividad catalítica g.PE./g. de sólido activado		975	450	3120
	Indice de fusión del PE	g/10 minutos	no det.	9,9	54,6
25					

(no det. = no determinado)

30 Ejemplos 6 a 9.- Se prepara una serie de sólidos activados partiendo de etilato de magnesio y de dife-

375152

21 EN 1970

rentes compuestos halogenados de metales de transición. -  
 El método utilizado es el descrito en el Ejemplo 1. Las  
 condiciones particulares de los ensayos y los resultados  
 están dados en la Tabla III siguiente.

5

T A B L A III

		Ejem. 6	Ejem. 7	Ejem. 8	Ejem. 9
10	<u>Preparación del sólido acti-</u> <u>vado</u>				
	Cantidad de $Mg(OC_2H_5)_2$	g 10,5	10	20	20
15	Naturaleza del disolvente	xileno	xileno	-	-
	Cantidad de disolvente	150	150	-	-
	Naturaleza del compuesto de metal de transición	$TiCl_3(OC_2H_5)$	$TiI_4$	$VOCl_3$	$VCl_4$
	Cantidad del compuesto de metal de transición	g 18,3	71	183	182
20	Temperatura	°C 130	130	126	148
	Duración	horas 1	1	1	1
	<u>Características del sólido activado</u>				
25	Contenido de Mg	g/kg 130	62	no det.	48
	Contenido de metal T	" 108	93	78	262
	Contenido de halógeno X	" 423	752	599	613
	Proporción X/T	5,3	3,1	11	3,4
30	Superficie específica	$m^2/g$ 118	88	no det.	no det.

375152



T A B L A III (Continuación)

		Ejem. 6	Ejem. 7	Ejem. 8	Ejem. 9
5	<u>Condiciones del ensayo de polimerización</u>				
	Temperatura	°C 80	80	85	85
	Duración	h 2	2	1	1
10	Presión de etileno	kg/cm <sup>2</sup> 10	10	10	10
	Presión de hidrógeno	" 5	2	5	4
	Cantidad de sólido - activado	mg 84	92	147	55
15	Cantidad de reductor $[Al(iC_4H_9)_3]$	mg 200	355	200	200
	<u>Resultados del ensayo de polimerización</u>				
	Cantidad de polietileno no obtenido	g 60	76	(1) 181	(1) 89
20	Actividad catalítica g.PE/h.g.Ti.kg/cm <sup>2</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	335	441	1580	620
	Productividad catalítica g.PE/g. sólido activado	715	830	1230	1620
25	Índice de fusión del PE	g/10 minutos 0,32	1,0	10,4	3(2)

(1) Ensayo efectuado en autoclave de 1,5 litros con 0,5 litros de hexano.

(2) Este producto se caracterizaba además por una distribución de los pesos moleculares excepcionalmen-

30

375152

te amplia de 25, medida por un factor Cd tal como se defi-  
ne en la patente francesa 1.582.942 del 26.8.1968 a nom-  
bre de Solvay y Cie.

5

Ejemplos 10 a 15

Se prepara un sólido activado partiendo de 50 -  
ml de  $TiCl_4$  y 18,7 g de fenato de magnesio, trabajando se-  
gún el modo de trabajo de los Ejemplos 1 y 2, pero a 90°C  
10 en lugar de 130°C. Se repite varias veces la operación -  
con  $TiCl_4$  de nueva aportación a 90°C y después se lava con  
hexano.

El fenato de magnesio se había obtenido hacien-  
do reaccionar metilato de magnesio y fenol en solución --  
15 en xileno a ebullición, siendo eliminado por destilación  
el metanol formado.

El sólido activado así preparado se caracteriza  
por los datos analíticos siguientes:

20

- Mg : 144 g/kg
- Ti : 88 g/kg
- Cl : 605 g/kg
- C : 133 g/kg
- H : 20 g/kg
- 25 O : 10 g/kg (estimado por diferencia)

Su superficie específica es de 217 m<sup>2</sup>/g, lo --  
cual da un contenido de Ti por m<sup>2</sup> de 0,406 mg.

Los ensayos de polimerización se han realizado  
30 tal como se especifica en los Ejemplos 1 y 2 y han dado -

**375152**

Los resultados consignados en la Tabla IV.

T A B L A IV

	Ejem. 10	Ejem. 11	Ejem. 12	Ejem. 13	Ejem. 14	Ejem. 15
Naturaleza del compuesto organometálico	AL(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	AL(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	ALCl <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Li(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
Cantidad de compuesto organometálico	g 0,084	0,200	0,172	0,108	0,082	0,460
Cantidad de sólido catalítico	g 0,023	0,041	0,131	0,048	0,035	0,086
Proporción M'/Ti	9,7	22	4,6	13	20	10
Presión de etileno	atm 2	2	24	2	2	2
Presión de hidrógeno	atm 4	4	-	4	4	4
Duración	0,5	0,5	3	2	2	2
Cantidad de PE obtenido	98	97	9	12	2	14
Actividad catalítica g.PE/h.g.Ti.atm. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	48 510	26 900	11,5	710	160	440
Productividad catalítica g.PE/g. sólido activado	4 200	2 360	69	240	57	163
Indice de fusión del PE.	g/10 minutos 27,6	0,44	no det.	1,6	no det.	0,18



375152

Ejemplos 16 a 22.- Con el fin de poner en evidencia la influencia de la temperatura de reacción sobre las propiedades del sólido activado, se han preparado una serie de sólidos activados en condiciones idénticas, pero a una serie de temperaturas diferentes y con duraciones -  
5 variables. Los resultados de estos ensayos están dados - en la Tabla V.

Las condiciones comunes de estos ensayos son:

10 Se introducen en el reactor descrito en los - - ejemplos 1 y 2, 100 ml de  $TiCl_4$  destilado.

Se pone en marcha la agitación y después se introducen lentamente 20 g de  $Mg (OC_2H_5)_2$ . (producto comercial de Dynamit Nobel).

15 Cuando está terminada la introducción, se hace circular el fluido de la doble envolvente y se le lleva - a la temperatura escogida para la reacción.

Después del tiempo de contacto deseado, se reti  
ra el  $TiCl_4$  a través de la placa fritada y se hace cesar  
20 la agitación.

Se efectúan una serie de lavados con hexano has  
ta desaparición de cualquier vestigio de Cl en el disolven  
te de lavado.

25 Los diferentes sólidos catalíticos obtenidos son ensayados en polimerización en condiciones normalizadas: se introducen sucesivamente en un autoclave de 1,5 li - - tros:

- 0,5 litros de hexano,
- 100 mg de  $Al(iC_4H_9)_3$
- 30 la cantidad indicada de sólido activado y des--



27-1-70

pués se cierra el autoclave, se lleva a 85° C, y se introduce hidrógeno bajo una presión de 4 kg/cm<sup>2</sup> y etileno bajo una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup>. La polimerización es hecha cesar y parada después de una hora.

5

10

15

20

375152

T A B L A V

Nº del Ejemplo	Reacción con $TiCl_4$		Propiedades del sólido activo						Polimerización			
	Temperatura $^{\circ}C$	Duración min.	Contenido de $Ti$ g/kg	Contenido de $Cl$ g/kg	Contenido de $Mg$ g/kg	Superficie específica $m^2/g$	Contenido de $Ti$ $mg/m^2$	Cantidad de sólido activo $mg$	Cantidad PE g	Actividad de cat. g. PE/h.g.ti. $kg/cm^2 \cdot O_2$ $H_4$	Productividad catal. g. PE/g.sol. act.	
16	60	15	60	392	180	41	1,46	10	103	17 200	10 300	
17	90	15	83	628	169	250	0,33	6	151	30 200	25 200	
18	100	15	80	621	164	321	0,25	4	138	42 400	34 600	
19	130	15	49	627	208	369	0,13	3,8	141	74 000	37 600	
20	130	5	89	616	163	376	0,24	5	22	4 800	4 400	
21	130	30	99	625	166	413	0,24	5	188	37 600	37 600	
22	130	120	171	577	103	96	1,78	6	140	13 700	23 400	





5 Se comprueba por lo tanto que, siendo iguales -  
todas las otras condiciones, la actividad catalítica au-  
menta cuando la temperatura de activación pasa de 60 a --  
130° C, y que esta pasa por un máximo para una duración -  
de impregnación de aproximadamente 15 minutos, siendo len-  
ta la disminución cuando la duración aumenta por encima -  
de este valor.

Ejemplos 23 a 31,

10 Se preparan tres sólidos activados partiendo de  
etilato de magnesio en las condiciones del ejemplo 21 para  
los productos I y II y del Ejemplo 19 para el producto --  
III. Los productos obtenidos presentan las característi-  
cas siguientes:

- 15
- I - Ti : 36 g/kg  
Cl : 648 g/kg  
Mg : 205 g/kg
  - 20 II - Ti : 54 g/kg  
Cl : 661 g/kg  
Mg : 210 g/kg
  - III - Ti : 88 g/kg  
Cl : 599 g/kg  
25 Mg : 158 g/kg

30 Estos sólidos activados son utilizados para en-  
sayos de polimerización efectuados en condiciones diver-  
sas, pero según el modo de trabajo de los Ejemplos 16 a -  
22. Estas condiciones, así como los resultados de los en-  
sayos están dadas en la Tabla VI.

375 152

T A B L A VI

Nº del Ejemplo	Sólido activado utilizado	Cantidad de sólido activado utilizado mg	Reductor utilizado	Cantidad de reductor utilizado mg	Temperatura de polimerización °C	Cantidad de PE producido g	Índice de fusión del PE g/10 minutos	Actividad catalítica g.PE/h. g.Ti. kg/cm <sup>2</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Productividad catalítica g.PE/g sólido activado
23	I	16	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	100	60	32	0,09	8 160	2 900
24	I	13	id.	100	75	135	0,76	29 000	10 400
25	I	9	id.	100	85	115	1,7	36 000	12 800
26	I	8	id.	100	95	100	5,6	35 200	12 500
27	II	7	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	85	99	1,2	26 400	14 200
28	II	5	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H	43	85	78	1,3	29 200	15 600
29	I	12	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	60	85	144	1,6(1)	11 100	11 800
30	III	5	poli.isobutilaluminio-isopreno(2)	74	85	117	1,3	27 600	23 400
31	II	5	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (3)	100	85	112(4)	9,0	26 800	22 400





(1) Índice de fusión bajo fuerte carga (21,6 kg en lugar de 2,16 kg).

(2) El polímero de isobutil-aluminio-isopreno utilizado como activador es un producto de reacción de isopreno con triisobutil aluminio o con hidruro de diisobutilaluminio, caracterizado por una proporción del número de los grupos  $C_5$  con el número de los grupos  $C_4$  de 1,9.

(3) Se han añadido al medio de polimerización 16 mg de  $Ti(OC_8H_{17})_4$ .

(4) El polietileno obtenido en estas condiciones posee una reducida densidad (0,944 g/cm<sup>3</sup> en lugar de 0,967 g/cm<sup>3</sup> para un producto comparable preparado en ausencia de  $Ti(OC_8H_{17})_4$ ).

#### Ejemplo 32.-

Se prepara metilato de sodio según la técnica conocida partiendo de metanol y de sodio metálico, siendo eliminado el exceso de metanol por destilación y los vestigios de metanol restantes por destilación azeotrópica con hexano. 16,6 g de este metilato son puestos en contacto con 50 ml de  $TiCl_4$  y después la suspensión es llevada a 130° C tal como se describe en los ejemplos 1 y 2. Después de lavar con  $TiCl_4$  y después con hexano el sólido activado obtenido, se le seca hasta peso constante. Presenta la composición siguiente:

Na : 339 g/kg	C : 14 g/kg
Ti : 30 g/kg	H : 4 g/kg

375152

Cl : 600 g/kg

O : 13 g/kg (Estimados por  
diferencia)

La superficie específica de este sólido activa-  
do es de 46 m<sup>2</sup>/g o sea un contenido de Ti de 0,65 mg/m<sup>2</sup>.

5 Un ensayo de polimerización realizado en las --  
condiciones de los ejemplos 1 y 2, bajo 2 kg de etileno -  
y 4 kg de hidrógeno, con 0,162 g de triisobutilaluminio -  
como reductor y 0,101 g de sólido activado ha dado, des--  
pués de 2 horas, 49 g de polietileno con un índice de fu-  
10 sión de 15 g/10 minutos. La actividad catalítica era de  
4,040 g.PE/h.g.Ti.atm.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y la productividad catalítica  
de 490 g.PE/g de sólido activado.

15 Ejemplo 33.- Se prepara isopropilato de alu-  
minio haciendo reaccionar, en un matraz de fondo redondo  
de 2 litros seco y barrido con nitrógeno, 231 ml de alco-  
hol isopropílico y 14 g de aluminio, en presencia de una  
pequeña cantidad de HgCl<sub>2</sub>. La reacción comienza inmedia-  
tamente y es mantenida por calentamiento a reflujo. Des-  
20 pués de 1 hora se elimina el exceso de alcohol isopropí-  
lico por destilación y se destila a continuación el iso-  
propilato de aluminio bajo 6 mm de Hg a 150° C aproxi-  
mamente. El producto destilado cristaliza muy lentamente;-  
contiene 133 g de Al por kg.

25 Se hacen reaccionar 23,7 g de este isopropilato  
de aluminio con 50 ml de TiCl<sub>4</sub> en las condiciones indica-  
das en los Ejemplos 1 y 2, tomando al comienzo las precau-  
ciones necesarias por la condición exotérmica de la reac-  
30 ción. Después de lavar con hexano y de secar hasta peso

375152

21E



constante, se obtiene un producto que contiene:

108 g de Al por kg; 180 g de Ti por Kg; 363 g de Cl por kg; 139 g de C por kg; 24 g de H por kg y 186 g de O por kg (estimados por diferencia).

5                   0,042 g de este sólido activado y 0,155 g de --  
Al( $iC_4H_9$ )<sub>3</sub> son utilizados para un ensayo de polimeriza- -  
ción de etileno en las condiciones de los ejemplos 1 y 2.  
Se producen así 34 g de un polietileno caracterizado por  
un índice de fusión bajo fuerte carga de 1,8 g/10 minu- -  
10               tos. La actividad catalítica es de 1110 g de PE/h.g.Ti.atm.  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y la productividad catalítica es de 810 g.PE/g de só-  
lido activado.

Ejemplos 34 a 44.

15                   Se preparan, según el modo de trabajo dado en -  
el Ejemplo 1, una serie de sólidos activados partiendo de  
alcóxidos de diversos metales que presentan estructuras -  
diversas. Los datos que conciernen a estos sólidos y las  
20               características de los ensayos de polimerización efectua-  
dos según el modo de trabajo del ejemplo 1 están dados en  
la Tabla VII siguiente.

25

30

3 75 152

T A B L A VII

Nº del Ejemplar	Alcóxido utilizado		Características del sólido activado						
	Naturalaleza	Método de preparación	Contenido de Ti mg/g	Contenido de metal M mg/g	Contenido de Cl mg/g	Contenido de C mg/g	Contenido de H mg/g	Superficie específica m <sup>2</sup> /g	Contenido de Ti mg/m <sup>2</sup>
34	Mg(O <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Mg + nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	72	145	598	124	23	no det.	no det.
35	Mg(OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (bencilato)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Mg + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	154	70	430	264	34	149	1,03
36	Mg(OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (ciclohexilato)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Mg + C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	114	150	559	108	16	256	0,445
37	Mg(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (p-cresato)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Mg + p.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	83	126	575	162	18	210	0,395
38	Mg(OH)(OCH <sub>3</sub> )	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Mg + H <sub>2</sub> O	68	199	620	57	15	438	0,155
39	MgCl(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )MgCl + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	52	186	686	65	11	156	0,333
40	Ca(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Ca + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/NH <sub>3</sub> liq.	33	308	594	35	12	134	0,246
41	Mn(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /NaCl	MnCl <sub>2</sub> + NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25(1)	-	577	19	4	82	0,328
42	Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> /2Mg	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + Al + Mg	77	Mg : 118 Al : 62	605	63	13	506	0,152
43	Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /2Mg	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + Al + Mg	78	Mg : 133 Al : 19	607	101	20	442	0,177
44	Ca.Mg(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + Ca + Mg	35	Mg : 97 Ca : 158	622	110	29	292	0,120



(1) Reacción realizada a reflujo en xileno como en el ejemplo 5

T A B L A VII (Continuación)

Nº del Ejemplo	P o l i m e r i z a c i ó n						Productividad catalítica g. PE/g de sólido activado
	Cantidad de sólido activado mg	Cantidad de Al (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> mg	Cantidad de PE obtenido g	Índice de fusión del PE g/10 minutos	Actividad catalítica g. PE/g. h.Ti.kg/cm <sup>2</sup> .C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
34	81	122	109	23,7	18 800	1 350	
35	38	121	99	3,1	4 280	2 600	
36	35	82	152	12,0	9 600	4 350	
37	17,5	134	159	80	49 500	9 100	
38	51	100	139(1)	31,5	20 280	2 700(1)	
39	7,4	200	137	7,7	90 000	4 630	
40	131	200	134	1,7	7 840	1 020	
41	107	100	95	14	4 680	890	
42	32	100	116	15,4	12 000	3 630	
43	4,5	50	196	13	105 000	43 500	
44	27	40	158	23	42 000	5 850	

375 152

21 EN





(1) Duración 1 hora en lugar de 2.

5 Ejemplo 45.- Se utiliza el sólido activado de los ejemplos 10 a 15 para un ensayo de copolimerización de etileno y de propileno.

10 Para efectuar esto, se introducen sucesivamente en un autoclave de 3 litros secado y barrido por una corriente de propileno, 200 mg de triisobutilaluminio bajo forma de una solución con 200 g/litro en hexano 7 mg del sólido activado a base de  $TiCl_4$  y de fenato de Mg preparado tal como se indica en los Ejemplos 10 a 15 y que contiene 88 g de Ti por kg y previamente puesto en contacto con 40 mg de triisobutilaluminio bajo forma de solución con 40 g/litro en hexano a 80°C. Se introduce hidrógeno

15 bajo una presión de 0,2 kg/cm<sup>2</sup> y 500 g de propileno líquido. Se lleva el conjunto a 40°C y se añade etileno de manera que se obtiene una presión total de 19,3 kg/cm<sup>2</sup>. Se polimeriza durante 2 horas bajo una presión mantenida constante por introducción continua de etileno, y después

20 se evacuan por desgasificación los monómeros que no han reaccionado. Se obtienen así 322 g de copolímero de etileno-propileno caucoide, lo cual corresponde a una actividad catalítica de 268.000 g de copolímero por hora y por g de Ti en el catalizador.

25

Ejemplo 46.

30 Se utiliza el mismo sólido activado que en el Ejemplo 45 para realizar un ensayo de homopolimerización del propileno.

375 152

21 EN 

Se introducen sucesivamente en un autoclave de 3 litros, secado y barrido con propileno: 1 litro de hexano puro y anhidro 300 mg de triisobutilaluminio en solución en hexano. 84 mg del sólido activado reducido previamente como en el ejemplo 45.

5

Se lleva el conjunto a 60° C y después se inyecta propileno de manera que se asegura una presión parcial de propileno de 5,63 kg/cm<sup>2</sup>. Se polimeriza durante 90 minutos y se obtienen 346 g de polipropileno sólido, lo cual corresponde a una actividad catalítica de 30600 g de PP/h.g.Ti en el catalizador.

10

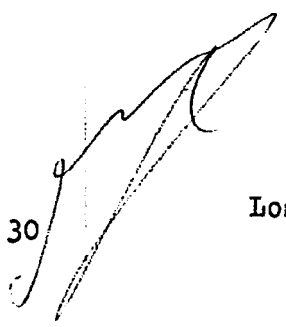
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 6 de enero de 1.969, bajo el número 706/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

- REIVINDICACIONES -

25

30 

Los puntos de Invención, propia y nueva, que se

375152



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5                   1.- Procedimiento para la polimerización y la  
copolimerización de olefinas en presencia de un catalizador que comprende un reductor constituido por un compuesto organometálico y un sólido activado que presenta grupos reactivos derivados de un compuesto de un metal de transición caracterizado porque se trabaja en presencia de un sólido activado obtenido haciendo reaccionar un derivado halogenado de un metal de transición con un compuesto de fórmula  $X_{m-n}M(OR)_n$  en que M representa uno o varios metales que pertenecen a los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y VIIa de la Tabla Periódica, X es un radical inorgánico monovalente, R es un radical hidrocarbonado monovalente, m es la valencia de M y n es un número entero tal que  $1 \leq n \leq m$  y porque el compuesto organometálico es utilizado a razón de un exceso molar de al menos 2 con relación al metal de transición presente en el sólido activado.

10  
15  
20  
25                   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal M del compuesto de fórmula  $X_{m-n}M(OR)_n$  es escogido del grupo que comprende sodio, potasio, litio, magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio y manganeso.

30                   3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula  $X_{m-n}M(OR)_n$  es escogido del grupo que comprende los alcóxidos de sodio, de potasio y de litio, los dialcóxidos y difenóxidos

375 152



7 MAR 1972

de magnesio, de calcio y de zinc, los trialcóxidos de aluminio, los alcóxidos complejos de magnesio, calcio y aluminio, los halogenuros de alcoximagnesio y los hidróxidos de alcoxi magnesio.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los derivados halogenados de metales de transición se escogen entre los cloruros, bromuros y yoduros, los oxihalogenuros y los halogenoalcóxidos de titanio y de vanadio.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico es un compuesto de fórmula  $N'R_qX_{p-q}$  en que M' es un metal que pertenece a los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb, IVb de la Tabla Periódica; N es un radical hidrocarbonado monovalente; X es un radical monovalente escogido entre los halógenos, hidrógeno y los radicales alcoxi y dialcoholamino; p es la valencia de M' y q es un número entero tal que  $1 \leq q \leq p$ .

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa además en presencia de un tetra-alcóxido de titanio.

20 7.- Procedimiento para la preparación de un elemento de catalizador constituido por un sólido activado que es conveniente, después de reducción, para la polimerización de las olefinas, caracterizado porque se hace reaccionar un derivado halogenado de un metal de transición con un compuesto de fórmula  $X_{m-n}M(OR)_n$  en que M representa uno o varios metales que pertenecen a los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y VIIa de la Tabla Periódica, X es un radical inorgánico monovalente, R es un radical hidrocar-

-7 MAR 1972



bonado monovalente,  $m$  es la valencia de  $M$  y  $n$  es un número entero tal que  $1 \leq n \leq m$ , efectuándose esta reacción en el compuesto de un metal de transición puro o diluido en un disolvente inerte, a una temperatura comprendida entre 40 y 210°C.

5

8.- Procedimiento para la polimerización y copolimerización de olefinas.

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

10

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


-7 MAR 1972

Madrid,

P.A.

  
Alberto de Elzoburu  
Por el autor

375152

  
24.2.72 IFG