



SECCION TECNICA
CLASIFICACION: C
CLAVE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

Case U.1102

P A T E N T E
D E **381055**
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO O SUS MEZCLAS CON ALFA-OLEFINAS Y/O CON DIOLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos catalizadores para la polimerización de las olefinas y a su método de preparación.

Más particularmente, se refiere al uso de los nuevos catalizadores en la polimerización del etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas.

La (co)polimerización del etileno se ha realizado hasta ahora con diversos tipos de catalizadores: uno de los más conocidos de estos catalizadores consiste en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio o de vanadio

381055



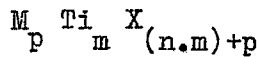
y un derivado metaloorgánico de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico.

5. Este invento se refiere a catalizadores para la polimerización de las olefinas que despliegan actividad catalítica considerablemente más alta que los catalizadores conocidos de la práctica anterior y que por lo tanto permiten lograr un aumento excepcional de la cantidad de polímero producido respecto al catalizador utilizado.

10. En una solicitud anterior de patente de esta peticionaria se han descrito catalizadores de la polimerización para las olefinas que están dotados de actividad catalítica muy alta y que constan del producto de la reacción entre un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico y el producto obtenido poniendo en contacto un haluro de titanio o de vanadio con un soporte constituido por cloruro anhidro de Mg o Zn, en condiciones en las que se produce la activación del cloruro anhidro o utilizando el propio cloruro en forma preactivada,

15. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener catalizadores dotados de actividad comparable, y en algunos casos incluso superior, a la de los catalizadores descritos en la solicitud de patente citada antes de esta peticionaria, si se efectua la preparación del catalizador partiendo de compuestos de titanio de la fórmula general:

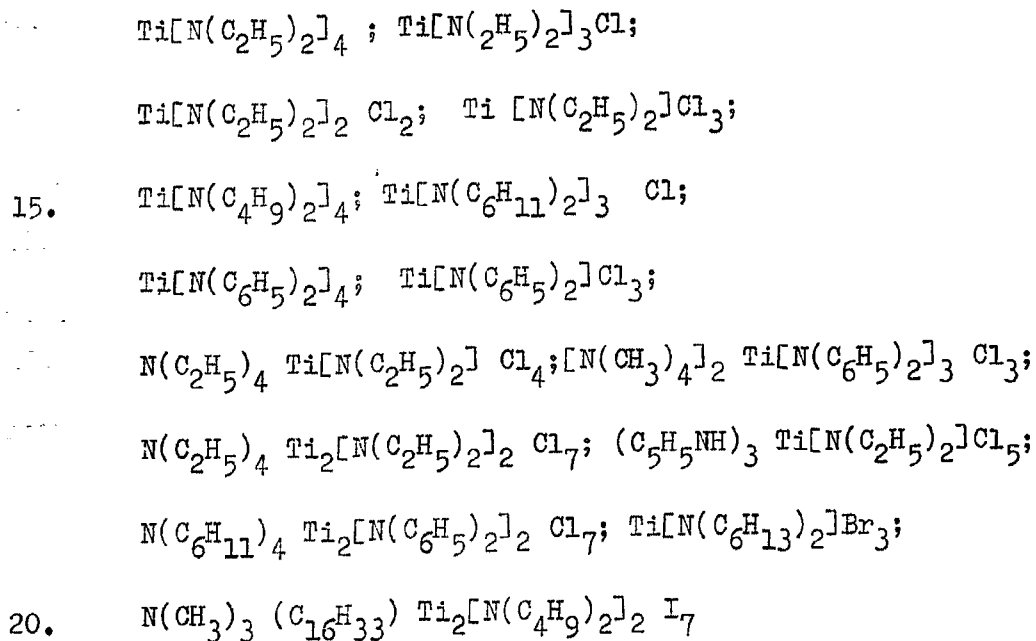
25.



381055



- en la que M es un metal alcalino o un grupo NR_4 , en el que el nitrógeno cuaternario del grupo NR_4 tiene las valencias saturadas por átomos de hidrógeno y/o por grupos R hidrocarburos, como, por ejemplo, grupos de alquilo, arilo, aril-alquilo y cicloalquilo, o bien dicho átomo de nitrógeno es parte de un anillo heterocíclico; los substituyentes $X_{n,m}$ son grupos NR_2 en los que los radicales R pueden ser hidrógeno y/o grupos de hidrocarburo, como grupos de alquilo, arilo, aril-alquilo y cicloalquilo, o parte de ellos son átomos de halógeno;
5. n es la valencia del titanio; p es un número entero por valor de 0, 1, 2 o 3; y m es un número entero por valor de 1, 2 o 3. Compuestos representativos son:



Los catalizadores de este invento consisten pues



381055

en el producto obtenido haciendo reaccionar un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico con el producto obtenido poniendo en contacto un compuesto de Ti del tipo indicado antes con un

5. soporte constituido por un haluro anhidro de Mg, particularmente cloruro o bromuro, en condiciones en las que se produce activación del haluro de Mg o utilizando el propio haluro en forma preactivada.

10. La expresión "haluro de magnesio anhidro en forma activa" significa que el haluro debe tener una de las características siguientes o ambas:

15. A) la línea de difracción en su espectro de polvo a los rayos X correspondiente a la línea más intensa del espectro para el haluro de magnesio inerte normal es menos intensa
- B) el haluro activo tiene una extensión superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$, y preferentemente superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

20. Las formas más activas de los haluros de Mg se caracterizan en que su espectro a los rayos X muestra un ensanchamiento de la línea de difracción, que normalmente es la más intensa, y/o tienen una extensión superficial superior a $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

25. En el caso del cloruro de magnesio anhidro, la forma activa se caracteriza en que en su espectro de polvo a los

381055



rayos X la línea de difracción en $d = 2,56 \text{ \AA}$ (que es la más intensa en el espectro del MgCl_2 normal) disminuye notablemente de intensidad, mientras aparece un halo difuso, localizado en el intervalo de $d = 2,56 - 2,95 \text{ \AA}$.

5. Del mismo modo, el espectro de polvo a los rayos X de la forma activa del bromuro de magnesio se caracteriza en que la línea de difracción en $d = 2,93 \text{ \AA}$ (que es la más intensa en el espectro del MgBr_2 normal) disminuye notablemente de intensidad, mientras aparece un halo difuso, localizado en el intervalo de $d = 2,80 - 3,25 \text{ \AA}$.

10. Según un método preferido, la preparación del componente catalítico soportado se efectúa moliendo conjuntamente el compuesto de Ti y el haluro de Mg anhidro, según técnicas conocidas, por un tiempo de molturación y en condiciones suficientes para hacer pasar el haluro anhidro de Mg a la forma activa según este invento.

15. De preferencia, la molturación se efectúa en un molino de bolas, por el método seco y en ausencia de disolventes inertes.

20. Alternativamente, la preparación puede efectuarse también por simple mezcla del compuesto de Ti sólido con el haluro de magnesio anhidro, previamente activado.

De preferencia, sin embargo, los compuestos se usan en este caso en suspensión en un disolvente o diluyente inerte.

25. Los haluros de magnesio anhidros en forma activa

381055



pueden obtenerse también por otros métodos; uno de éstos consiste en efectuar la preparación a partir de compuestos RMgX (donde R es un radical hidrocarburo y X es un halógeno), por desproporcionamiento según métodos conocidos o por tratamiento con compuesto halogenados, como, por ejemplo, ácido clorhídrico gaseoso y anhidro.

5.

Procediendo por el método que se ha indicado antes, se obtienen haluros de magnesio anhidros y activos caracterizados por una extensión superficial de $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

10.

Otro método consiste en descomponer térmicamente, con presión reducida, compuesto de adición de haluros anhidros de Mg con bases o ácidos de Lewis, o los propios haluros en forma de compuestos que contengan disolventes de cristalización orgánicos. Por ejemplo, puede obtenerse por

15.

este método MgCl_2 en forma activa a partir de sus soluciones en etanol

Procediendo según el método que se ha indicado antes se obtienen haluros de magnesio anhidros y activos caracterizados por una extensión superficial de $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

20.

La cantidad de compuesto de Ti que puede usarse para la preparación del componente catalítico soportado puede estar comprendida dentro de un amplio intervalo, cuyo límite inferior puede descender, por ejemplo, hasta cifras por debajo de 0,01% en peso respecto al soporte, mientras el límite superior

25.

puede llegar a cifras superiores al 30% en peso y más.

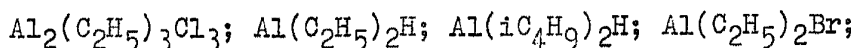
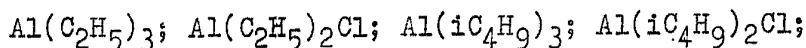
381055



Resultados particularmente interesantes, por lo que atañe al rendimiento en polímero del catalizador, tanto respecto al compuesto de Ti como al propio soporte, se obtienen con cantidades de compuesto de Ti presente en el soporte

5. comprendidas entre 1% y 10% en peso.

Hidruros y compuestos metaloorgánicos particularmente aptos para la preparación del catalizador son:



10. $\text{LiAl}(\text{iC}_4\text{H}_9)_4; \text{LiC}_4\text{H}_9.$

La relación molar entre el compuesto de Al y el compuesto de Ti no es crítica. En el caso de la polimerización del etileno, dicha relación está comprendida preferentemente entre 50 y 1000.

15. Los catalizadores de este invento pueden usarse en la (co)polimerización de las olefinas, según las técnicas conocidas, o sea en la fase líquida, tanto en presencia como en ausencia de disolvente inerte, o en fase gaseosa.

20. La temperatura de (co)polimerización puede estar comprendida entre -80° y 200°C , y preferentemente entre 50 y 100°C , actuando a la presión atmosférica o con presión sobreatmosférica.

El peso molecular del polímero, durante la (co)polimerización, puede regularse según los métodos conocidos, como,

10-7-77 8 = 381055



por ejemplo, actuando en presencia de haluros de alquilo, compuestos metaloorgánicos de Zn o Cd o hidrógeno.

- Como se sabe, la actividad de los catalizadores usuales del tipo Ziegler obtenidos de los compuestos de los metales de transición y de los compuestos metaloorgánicos de los grupos I, II y III disminuye considerablemente cuando están presentes en el sistema de polimerización hidrógeno o los otros agentes transferidores ^{de} /cadena que se usan para la regulación del peso molecular.
- 5.
10. Por el contrario, en el caso de los catalizadores según este invento, se ha comprobado, y este es otro aspecto del invento, que hay posibilidad también de regular el peso molecular del polímero a índices bajos o muy bajos sin que la actividad del catalizador sufra ninguna disminución apreciable.
15. En la polimerización del etileno, es posible regular el peso molecular del polietileno dentro de un intervalo de interés práctico, correspondiente a valores de la viscosidad intrínseca, en tetralina a 135°C, comprendidos entre 1 y 3 dl/g aproximadamente sin que el rendimiento en polímero de los catalizadores particularmente activos decaiga hasta una cifra por debajo de la cual resulta necesario, al final de la polimerización, purificar el polímero de los residuos del catalizador.
20. El polietileno que se obtiene por medio de los nuevos catalizadores es un polímero fundamentalmente lineal
- 25.

381055



y muy cristalino, con índices de densidad iguales o superiores a 0,96 g/cmc, que tiene excelentes características de elaborabilidad, por lo general mejores que las del polietileno obtenido con los catalizadores Ziegler usuales. El contenido

5. de Ti en el polímero no purificado es generalmente inferior a 10 ppm!

El invento se ilustra ahora por medio de los ejemplos que siguen, los cuales se exponen con fines meramente ilustrativos y no limitativos.

10. Cuando no se indica expresamente, los porcentajes expresados en los ejemplos deben entenderse como porcentajes en peso, y la viscosidad intrínseca del polímero está medida en tetralina a 135°C.

EJEMPLO 1

15. En un molino de vidrio, de 100 mm de longitud y 50 mm de diámetro, que contenía 550 g de bolas de acero de 9,5 mm de diámetro, se molieron bajo atmósfera de nitrógeno, a la temperatura de 20°C y por 40 horas, 0,5200 g de $\text{Cl}_3\text{Ti N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y 14.1270 g de MgCl_2 anhidro.

20. El haluro de magnesio activo, molido, que así se obtuvo tenía una extensión superficial de 30 m²/g.

Bajo atmósfera de nitrógeno, se introdujeron 0,0101 g de la mezcla anterior y 1500 cc de n-heptano, junto



381055

con 2 cc de $Al(i-C_4H_9)_3$, en una autoclave de acero inoxidable, de 3 litros, provista de agitador de hélice y calentada a la temperatura de 80°C.

5. Se añadieron etileno (10 atmósferas) e hidrógeno (5 atmósferas) y se mantuvo constante la presión (15 atmósferas) durante toda la prueba por introducción continua de etileno.

10. Al cabo de 8 horas se interrumpió la polimerización, se filtró el producto de ésta y se secó el polímero resultante.

Se obtuvieron 496 g de partículas de polietileno que presentaban una densidad aparente de 0,45 g/cm³ y una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 1,85$ dl/g.

15. El rendimiento en polímero ascendió a 6.530.00 g por g de Ti.

EJEMPLO 2

20. A una suspensión que contenía 12,5180 de $MgCl_2$ en 50 cc de pentano anhidro se añadieron 1,1301 g de $Cl_2Ti[N(C_2H_5)_2]_2$ disueltos en 40 cc de pentano anhidro.

Se mantuvo la suspensión resultante en agitación por algunos minutos y luego se evaporó el disolvente en vacío de 0,5 mm de Hg.

381055



- El sólido resultante se molió por 40 horas en el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1, a la temperatura de 20°C. Utilizando 0,0130 g de este producto y actuando en las mismas condiciones de polimerización que en el Ejemplo 1,
5. se obtuvieron 159 g de partículas de polietileno, que presentaban una densidad aparente de 0,41 g/cm³ y una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C; de $[\eta] = 1,88$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 812.000 g por g de Ti.

10. EJEMPLO 3

En el molino ya descrito en el Ejemplo 1, se molicron por 40 horas, a la temperatura de 20°C, 0,9185 g de $\text{Cl}_3 \text{Ti N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y 14,9121 g de MgCl_2 anhidro.

- Utilizando 0,0160 g de esta mezcla y efectuando
15. la polimerización del etileno según las indicaciones que se han expuesto en el Ejemplo 1, se obtuvieron 615 g de polietileno que presentaba una densidad aparente de 0,364 g/cm³ y una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,0$ dl/g.

20. El rendimiento en polímero ascendió a 4.450.000 g por g de Ti.

381055



EJEMPLO 4

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron a la temperatura de 20°C, por 40 horas, 0,7190 g de $Ti[N(C_6H_5)_2]_4$ y 8,7380 g de $MgCl_2$ anhidro.

5. Utilizando 0,021 g de la mezcla así preparada y efectuando la polimerización del etileno según el procedimiento del Ejemplo 1, se obtuvieron 70 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,44$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 660.000 g por g de Ti.
- 10.

EJEMPLO 5

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura de 20°C, por 70 horas, 0,8670 g de $(C_2H_5)_4 N TiCl_4 N(C_2H_5)_2$ (preparado a base de $TiCl_3 N(C_2H_5)_2$ y $N(C_2H_5)_4 Cl$ por el método que han descrito J.A. Creighton y J.H.S. Green en J.Chem. Soc. 808, 1968, A; para el compuesto $(C_2H_5)_4 N Ti Cl_4 N (C_2H_5)_2$ el análisis fue: Cl hallado = 36,40%, calculado = 36,20%; Ti hallado = 12,07%, calculado = 12,23%) y 11,3100 g de $MgCl_2$ anhidro.

15.

20.

Utilizando 0,0200 g de esta mezcla y procediendo según lo descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 358 g de

381055



polietileno, con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,0$ dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 2.060.000 g por g de Ti.

5. EJEMPLO 6

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron por 72 horas, a la temperatura de 20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, 1,4040 g de $(C_2H_5)_4 N Ti_2 Cl_7$

10. $[N(C_2H_5)_2]_2$, (preparado por el método indicado en el Ejemplo 5, a base de $TiCl_3 N(C_2H_5)_2$ y $N(C_2H_5)_4 Cl$ en la relación molar de 2:1 para el compuesto $N Ti_2 Cl_7 [N(C_2H_5)_2]$ el análisis fue: Cl hallado = 39,60%, calculado = 40,15%; Ti hallado = 15,60%, calculado = 15,50%) y 10,7970 g de $MgCl_2$ anhidro.

15. Utilizando 0.0070 g de esta mezcla y efectuando la polimerización del etileno como en el Ejemplo 1, se obtuvieron 235 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 1,8$ dl/g.

20. El rendimiento en polímero ascendió a 1.885.000 g por g de Ti.

381055



EJEMPLO 7

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron por 58 horas, a la temperatura de 20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,5890 g de $\text{Br}_3\text{Ti N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

5. y 8.0800 g de MgBr_2 . Utilizando 0,0126 g de esta mezcla y actuando tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 495 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,08 \text{ dl/g}$.

10. El rendimiento en polímero ascendió a 4.850.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 8

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron por 48 horas, a la temperatura de 20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,9100 g de $\text{Br}_3\text{Ti N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y

15. 12.3550 g de MgCl_2 . Utilizando 0,0132 g de esta mezcla y efectuando la polimerización del etileno según el Ejemplo 1, se obtuvieron 222 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 1,68 \text{ dl/g}$. El rendimiento en polímero ascendió a 2.680.000 g por g de Ti.



EJEMPLO 9

En el molino que se ha descrito en el Ejemplo 1 se molieron bajo atmósfera de nitrógeno, a la temperatura de 20°C y por 40 horas, 0,9360 g de Li Ti (C₁₂H₈N)₄[N,N',N'',N'''],
5. N''-tetracarbacilo de litio-titanio, preparado por el método que han descrito P. Longi y U. Nordio, Química e Industria 47, 593, 1965) y 10.4880 g de MgCl₂ anhidro.

Utilizando 0.0138 g de esta mezcla y efectuando la polimerización del etileno por el procedimiento que se ha
10. descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 13,5 g de polietileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C, de $[\eta] = 2,4$ dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 179.000 g por g de Ti.



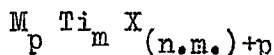
381055

NOTA

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 18597-A/69 del 24.6.69.

5. 1. Procedimiento para polimerizar etileno o sus mezclas con alfa-olefinas y/o con diolefinas, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre:

- a) un hidruro o compuesto organometálico de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico,
- b) el producto obtenido por puesta en contacto de un compuesto de titanio de la fórmula general:



en la que

- 15. M es un metal alcalino o un grupo NR₄, en el que el nitrógeno cuaternario tiene las ventajas saturadas por átomos de hidrógeno y/o grupos hidrocarburos R, tales como grupos de alquilo, arilo, arilalquilo y cicloalquilo, o bien dicho átomo de nitrógeno forma parte de un anillo heterocíclico; los substituyentes X_{n.m} son grupos NR₂ en los que los radicales R pueden ser hidrógeno
- 20.



381055



y/o átomos de hidrocarburo tales como grupos de alquilo, arilo, arilalquilo y cicloalquilo, o parte de ellos con átomos de halógeno; n es la valencia del titanio; p es un número entero por valor de 0, 1, 2 ó 3; y

5. m es un número entero por valor de 1, 2 o 3.

con un soporte constituido por un haluro de magnesio anhidro en forma activa, o que contiene dicho haluro, previamente preparado u obtenido durante la formación del componente catalítico; caracterizado en que ^{en} su espectro de polvo a los rayos X la línea de difracción de máxima intensidad que aparece en el espectro de polvo a los rayos X del haluro de magnesio normal disminuye considerablemente en intensidad, y/o en que el haluro de magnesio activo tiene una extensión superficial superior a 3 m²/g.

10.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el contacto entre el compuesto de titanio y el haluro de magnesio anhidro (en particular, MgCl₂ y MgBr₂) se efectúa por molturación conjunta de ambos componentes durante tiempos tales y en condiciones tales que el haluro de magnesio pase a la forma activa indicada antes.

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto de titanio se pone en contacto con un haluro de magnesio anhidro, en particular MgCl₂ o

381055



MgBr₂, previamente activado por molturación.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto de titanio se pone en contacto con un haluro de magnesio anhidro obtenido a base de reactivos de Grignard de la fórmula RMgX (donde R = un radical hidrocarburo y X = halógeno), por desproporcionalamiento o por reacción con sustancias halogenadas, procediendo según los métodos conocidos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto de titanio se pone en contacto con un haluro de magnesio anhidro obtenido por descomposición térmica, a presión reducida, de compuestos de adición de los haluros de magnesio anhidros con bases y ácidos de Lewis o de los haluros de magnesio en forma de compuestos que contienen una o más moléculas de disolventes orgánicos de cristalización.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el compuesto de titanio se usa en cantidad comprendida entre 0,01 y 30% en peso, y preferentemente entre 1 y 10% en peso, respecto al soporte.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por usarse, en concepto de hidruro o compuesto organometálico de metales de los grupos I a III, un

381055



hidruro o un alquilo de aluminio, en particular un trial-
quilo de aluminio.

9. Procedimiento según la reivindicación 8,
de (co)copolimerización, caracterizado por efectuarse la
5. (co)polimerización a temperatura comprendidas entre -80°C
y 200°C , en presencia o no de un líquido inerte y en pre-
sencia de un regulador del peso molecular del polímero,
y el polímero así obtenido puede usarse sin someterlo a
tratamientos de purificación para librarlo de los residuos
10. del catalizador.

10. Procedimiento para polimerizar etileno o sus
mezclas con alfa-olefinas y/o con diolefinas.

- Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y
15. escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Junio de 1970

p.a.

JAIME ISERN