

382882

19 AG



382882

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals, Meister  
 Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en  
 Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:  
 "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  $\alpha$ -OLEFINAS".

-----

Memoria descriptiva

Es sabido que las  $\alpha$ -olefinas y sus mezclas pueden ser polimerizadas por el procedimiento Ziegler de baja presión. Para ello se emplean como catalizadores compuestos de los elementos de los subgrupos IV y VI del Sistema Periódico, mezclados con compuestos metalorgánicos de los elementos de

382882



los grupos I a III del Sistema Periódico, y se trabaja por lo general en suspensión, en solución o también en la fase gaseosa.

10 Son conocidos asimismo procedimientos, en los que los componentes del catalizador se utilizan en combinación con un sólido inorgánico.

15 En la patente belga nº 650.679 y en la patente francesa nº 1.448.320 se hacen reaccionar hidroxiclорuros de metales bivalentes de la fórmula general  $MeOHCl$  con compuestos de metales de transición, para obtener catalizadores Ziegler. Ahora bien, rendimientos altos de polimerización por gramo de catalizador se consiguen únicamente trabajando con presiones de 20 atmósferas manométricas.

20 En la patente británica nº 1.140.649 se hacen reaccionar compuestos halogenados líquidos de metales de transición con compuestos oxigenados de metales bivalentes prácticamente exentos de grupos hidroxilos, para obtener catalizadores para la polimerización de olefinas.

25 Como compuestos oxigenados de metales bivalentes se citan óxidos, sulfatos, nitratos, fosfatos, silicatos, mono y policarboxilatos del magnesio y del calcio.

Los rendimientos de catalizador que se obtienen con los catalizadores reivindicados son pequeños, a pesar de las altas presiones de polimerización.

30 En la técnica son las polimerizaciones por el pro-



382882

cedimiento Ziegler especialmente interesantes, cuando con presiones de menos de 10 atmósferas manométricas se consiguen altos rendimientos del catalizador, de modo que sea posible un tratamiento ulterior de los polimerizados sin necesidad de extraer el catalizador. Al mismo tiempo no deben los catalizadores restantes en el polimerizado originar descoloramientos de los polimerizados, ni tampoco deben producirse fenómenos de corrosión en las máquinas de tratamiento.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la homopolimerización y la copolimerización de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa hidrógeno o un radical hidrocarburo, preferentemente un radical alcoholo de cadena recta o ramificada, sustituido o sin sustituir, con 1 - 10 átomos de carbono, en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 200° C, con preferencia de 50 a 150° C, a presiones de hasta 50 atm. con preferencia de 1,5 - 20 atm.; en presencia de un catalizador mixto consistente en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio (componente A), y en un compuesto orgánico de aluminio (componente B), eventualmente bajo regulación del peso molecular mediante hidrógeno, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A se ha obtenido mediante la reacción de un compuesto de titanio cuatrivalente halogenado

382882



con halogenuros de magnesio que contienen alcohol de cristalización.

60 Para el técnico resultó sorprendente y en modo alguno previsible que los productos de la reacción de halogenuros de magnesio que contienen alcohol de cristalización, con compuestos de titanio clorados, proporcionarán catalizadores especialmente activos. En efecto, en la patente belga nº 650.679 citada se hace resaltar expresamente que al emplear compuestos metálicos bivalentes con contenido de grupos de hidroxilo o cloro, que no sean  $\text{MeOHCl}$ , no pueden obtenerse catalizadores activos.

70 Así, por ejemplo, también los productos de la reacción de compuestos clorados de titanio cuatrivalente con halogenuros de magnesio que contienen agua de cristalización - tales como  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  - han demostrado ser tan solo catalizadores muy moderados en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas por el procedimiento Ziegler.

75 Lo mismo ocurre con los productos de la reacción de cloruros de magnesio anhidros, con compuestos de titanio clorados, que asimismo proporcionan únicamente rendimientos malos del catalizador.

80 El procedimiento conforme al invento emplea como A un producto de reacción con contenido de titanio, obtenido mediante la acción de un compuesto de titanio cuatrivalente halogenado sobre halogenuro de magnesio con contenido de

382882



alcohol de cristalización, empleándose el compuesto de magnesio no transformado también en la polimerización. Como compuesto de metal de transición para la obtención del componente A, se emplean compuestos de titanio cuatrivalente halogenados, preferentemente compuestos de titanio de la fórmula general  $TiX_n(OR)_{4-n}$ , en la que  $n = 1$  a  $4$ ,  $X =$  cloro o bromo, y  $R$  significa radicales hidrocarburos iguales o diferentes, en especial radicales alcohilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 18 preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono.

A manera de ejemplo pueden citarse:  $TiCl_4$ , -  
 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_3H_7)_3Cl$ ,  
 $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OiC_3H_7)_3Cl$ ,  $Ti(OiC_4H_9)_2Cl_2$ ,  $Ti(OiC_4H_9)_3Cl$ ,  
 $Ti(OiC_3H_7)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ .

En algunos casos puede ser favorable a este particular, el obtener los ésteres del ácido ortotitánico halogenados de la fórmula general de más arriba "in situ", mediante la reacción del éster del ácido ortotitánico de cada caso, con  $TiCl_4$  ó  $TiBr_4$  en la proporción cuantitativa correspondiente..

Para la reacción se recomiendan temperaturas de  $0^\circ$  hasta  $200^\circ$  C, viniendo predeterminado el límite superior de la temperatura por la temperatura de descomposición del compuesto de titanio cuatrivalente halogenado de cada caso. Son ventajosas temperaturas de  $0^\circ$  hasta  $120^\circ$  C.



382882

110 La reacción se lleva a cabo convenientemente en diluyentes inertes. Como tales son apropiados los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos usuales en el procedimiento Ziegler de baja presión, tales como el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, así como hidrocarburos aromáticos como el benzol y el xilol; también son utilizables fracciones de gasoil hidrogenadas, que hayan sido liberadas cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.

115 En muchos casos es ventajoso llevar a cabo la reacción del compuesto de titanio halogenado con el compuesto de magnesio que contiene alcohol de cristalización, en gamas distintas de temperatura.

120 Así, por ejemplo, se puede agragar a gotas el compuesto clorado de titanio cuatrivalente al cloruro de magnesio que contiene alcohol de cristalización, por lo pronto a temperaturas de 0 a 30° C y agitando, y terminarse a continuación la reacción a temperaturas de 60 a 120°, agitando.

125 El producto de la reacción del compuesto de titanio cuatrivalente halogenado, con el cloruro de magnesio que contiene alcohol de cristalización, producto que es insoluble en hidrocarburos, se libera de los compuestos de titanio no fijados sobre la sustancia sólida, mediante lavado repetido con uno de los diluyentes inertes de más arriba, en el  
130 que el compuesto de titanio cuatrivalente empleado se disuelve



1970

382882

fácilmente.

135 Para la obtención del componente A se emplean ha-  
logenuros de magnesio con contenido de alcohol de cristali-  
zación de la fórmula general  $MgX_{2.n} ROH$ , en la que  $X = Cl,$   
140  $Br$  ó  $J$ ,  $n = 0,1 - 6$ , con preferencia  $0,5-4$ , y  $ROH$  significa  
un alcohol mono o polivalente primario, secundario o terci-  
rio, con 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 1 a  
10 átomos de carbono. Es especialmente preferente el empleo  
de  $MgCl_2$  en combinación con alcoholes alifáticos monovalen-  
tes, con 1 a 10 átomos de carbono, tales como metanol, eta-  
140 nol, isopropanol, pentanol u octanol.

La preparación de los halogenuros de magnesio con  
contenido de alcohol de cristalización, se efectúa por méto-  
dos en sí conocidos.

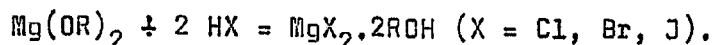
145 Así, por ejemplo, se puede hacer reaccionar halo-  
genuro de magnesio anhidro, con alcoholes en una relación  
molar de  $1 : 0,1$  hasta  $1 : 6$ . El halogenuro de magnesio con  
contenido de alcohol de cristalización se muele a continua-  
ción en un molino de bolas, Ahora bien, es posible asimismo  
150 hacer reaccionar el halogenuro de magnesio con un gran exce-  
so de alcohol, y a continuación extraer por destilación bajo  
presión reducida el alcohol que no está combinado como alcohol  
de cristalización.

155 Para la preparación de los halogenuros de magnesio  
con contenido de alcohol de cristalización, pueden asimismo



382882

hacerse reaccionar alcoholatos de magnesio con ácidos halógenos en presencia de alcoholes; por ejemplo:



160 La reacción puede llevarse a cabo también en mezclas de hidrocarburo/alcohol. El alcohol que no está combinado como alcohol de cristalización, se vuelve a extraer a continuación por destilación bajo presión reducida.

165 La preparación de los halogenuros de magnesio con contenido de alcohol de cristalización puede realizarse finalmente mediante la reacción de magnesio con mezclas de alcohol-ácidos halogenados:



170 El alcohol que no está combinado como alcohol de cristalización, se extrae seguidamente por medio de destilación a presión reducida.

175 Antes de la reacción con el compuesto de titanio, se puede mezclar el halogenuro de magnesio que contiene alcohol de cristalización con otros compuestos inorgánicos inertes, que no inhiban la polimerización. Como tales son apropiados hidróxidos, sulfatos, óxidos, carbonatos, fosfatos, alcoholatos y otros, de metales, por ejemplo,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , fosfatos alcalinotérreos,  $\text{Mg}(\text{OR})_2$ ,  $\text{BaO}$  y otros.

180 La relación molar entre los halogenuros de magnesio que contienen alcohol de cristalización, empleados conforme al invento, y el compuesto inorgánico, no es crítica



382882

y puede oscilar dentro de amplios límites. Es recomendable una gama de 1 : 0,05 hasta 1 : 0,9, con preferencia de 1 : 0,08 hasta 1 : 0,5.

185

El contenido de titanio del componente A puede oscilar en la gama de 0,005 hasta 0,5, preferentemente de 0,01 hasta 0,3 milimoles por cada gramo de componente A. Puede ser influenciado por la duración de la reacción, la temperatura de la reacción y la concentración del compuesto de titanio cuatrivalente halogenado que se emplea.

190

Para la polimerización se emplea el componente de titanio fijado sobre el compuesto de magnesio convenientemente en una gama de concentraciones de 0,005 a 1,5, con preferencia de 0,05 a 1,5 milimoles por litro de dispersante o de volumen del reactor. En principio, no obstante, son posibles también concentraciones más altas.

195

La transformación del compuesto de titanio cuatrivalente del componente A en la valencia inferior, activa para la polimerización, tiene lugar convenientemente durante la polimerización, por medio del compuesto orgánico de aluminio (componente B), a temperaturas de 20 - 200° C, preferentemente de 50 - 150° C.

200

205

Ahora bien, el componente A puede ser tratado también antes de la polimerización con el compuesto orgánico de aluminio a temperaturas de -30 hasta 150° C, con preferencia de 0 - 40° C, empleándose seguidamente en la polimerización.

382882

15



Ahora bien, si se emplean compuestos orgánicos de aluminio clorados, entonces es conveniente lavar el producto obtenido de la reacción. A continuación tiene lugar una activación con compuestos orgánicos de aluminio a temperaturas de 20 hasta 200° C, preferentemente de 50 hasta 150° C.

Asímismo se puede mezclar el componente A también antes de la polimerización con un compuesto orgánico de aluminio y una pequeña cantidad de una olefina polimerizable a temperaturas de -30 hasta 150° C. De este modo se produce un catalizador que contiene algo de polimerizado. En algunos casos se influye con ello favorablemente en el tamaño de grano, peso aparente y distribución del tamaño de los granos del polvo de polímero.

Como compuestos orgánicos de aluminio pueden ser empleados los productos de la reacción de trialcohilos de aluminio o hidruros de dialcohilaluminio con radicales hidrocarburos con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente  $\text{Al}(\text{iBu})_3$  ó  $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}$ , y diolefinas que contengan 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente isopreno; como ejemplo puede citarse el isoprenilo de aluminio.

Son apropiados asímismo como componente B. compuestos orgánicos de aluminio clorados, tales como los monocloruros de dialcohilaluminio de la fórmula  $\text{R}_2\text{AlCl}$ , o sesquicloruros de alcoholaluminio de la fórmula  $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , pudiendo R ser radicales hidrocarburos iguales o distintos, con prefe-



382882

rencia radicales alcoholos con 1 a 16, preferentemente con 2 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos pueden citarse:  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(iC_4H_9)_2AlCl$ ,  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ .

235 Convenientemente se emplean como componente B trialcoholos de aluminio  $AlR_3$  hidruros de dialcoholaluminio de la fórmula  $AlR_2H$ , en la que R significa radicales hidrocarburos iguales o distintos, preferentemente radicales alcoholos con 1 a 16, preferentemente con 2 a 6 átomos de carbono, tales como  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  
240  $Al(C_3H_7)_2H$  ó  $Al(iC_4H_9)_2H$ .

El componente orgánico de aluminio puede ser empleado en concentraciones de 0,5 a 10 milimoles, preferentemente de 2 a 8 milimoles por litro de dispersante, o bien por litro de volumen del reactor.

245 La polimerización se lleva a cabo en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, de manera continua o discontinua, a temperaturas de 20 a 200°C, con preferencia de 50 a 150°C. Las presiones ascienden hasta a 50 atm., preferentemente a 1,5 hasta 20 atm. En principio, no obstante,  
250 son posibles también presiones y temperaturas más altas o más bajas que las indicadas.

En especial la polimerización en suspensión o en la fase gaseosa se lleva a cabo preferentemente a presiones de 1,5 hasta 10 atmósferas manométricas. Por cada litro de  
255 dispersante, o bien por cada litro de volumen del reactor,



382882

se emplean en este caso 0,005 a 1 milimoles, preferentemente 0,05 a 0,5 milimoles de compuesto de titanio.

260 La polimerización en solución, que preferentemen-  
te se lleva a cabo para la obtención de poliolefinas de ba-  
jo peso molecular (ceras poliolefínicas) con valores  $\eta_{\text{esp}/c}$   
de 0,1 a 0,4 (medidos como solución al 1 % en decahidronafta  
lina a 135 $^{\circ}$ C), tiene lugar convenientemente a temperaturas de  
265 120 a 200 $^{\circ}$ C, y a una presión de hasta 50 atmósferas manomé-  
tricas, con preferencia de 1,5 hasta 20 atmósferas manométri-  
cas. Para la polimerización en solución se utiliza el com-  
puesto de titanio en una concentración de 0,05 hasta 1,5 mi-  
lilmoles por litro de disolvente.

270 Para la polimerización en solución o suspensión  
son apropiados los diluyentes inertes usuales para el proce-  
dimiento Ziegler de baja presión, tales como los descritos  
ya más arriba con más detalle en relación con la obtención  
del componente A.

275 Como monómeros pueden emplearse olefinas de la  
fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa hidrógeno o  
un hidrocarburo, en especial un radical alcohilo de cadena  
recta o ramificada, sustituido o no sustituido, con 1 a 10,  
preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos  
pueden citarse el etileno, el propileno, el buteno-(1), el  
penteno-(1), el 4-metilpenteno-(1) y el octeno-(1).

280 También pueden utilizarse mezclas de olefinas de



AGO. 1970

382882

la fórmula de más arriba, en especial las que contienen hasta 30 % en peso, con preferencia hasta 10 % en peso de uno o varios comónómeros.

285 Preferentemente se polimerizan etileno o mezclas de etileno con hasta 10 % en peso, preferentemente con hasta 5 % en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula citada.

Los pesos moleculares de los polymerizados pueden regularse de la manera conocida; preferentemente se emplea para ello hidrógeno.

290 Para la preparación de poliolefinas destinadas al tratamiento por extrusión y moldeo por inyección, se realiza la polimerización con contenidos de hidrógeno en la fase gaseosa de hasta 80 % en volumen.

295 Para la preparación de poliolefinas de bajo peso molecular (ceras), por el contrario, se realiza la polimerización con contenidos de hidrógeno en la fase gaseosa de 80 - 100 % en volumen.

300 El gran progreso técnico frente a los procedimientos conocidos radica en la realización más sencilla de la polimerización, ya que debido a la alta actividad de los catalizadores conforme al invento, se alcanzan ya en presiones inferiores a 10 atm. rendimientos muy altos del catalizador.

305 Con ayuda de los catalizadores conforme al invento se pueden preparar las poliolefinas con valores  $\eta_{\text{esp}}/c$  de 0,8 hasta 6 (medidos en una solución al 0,1 % de decahidronaf



1970

382882

talina a 135<sup>o</sup> C), interesantes para el sector de la extrusión o del moldeo por inyección, y ello con rendimientos tan altos, que el catalizador puede permanecer totalmente en el polimerizado.

310 Así, por ejemplo, se obtienen conforme al invento, empleando un catalizador consistente en el producto lavado de la reacción de cloruro de magnesio que contiene alcohol de cristalización con  $TiCl_4$ , y aplicando una presión de polimerización de 5 atm., hasta 15 kg de polietileno por gramo de  $MgCl_2$ , o hasta 10 kg de polietileno por milimol del compuesto de titanio fijado sobre el compuesto de magnesio.

315 Con presiones de polimerización más altas, se pueden llevar a cabo las polimerizaciones con cantidades todavía menores de catalizador, puesto que los rendimientos del catalizador aumentan al ascender la presión de la polimerización.

320

Con ayuda del procedimiento conforme al invento se pueden poner en práctica por lo tanto procedimientos de polimerización muy sencillos, ya con presiones inferiores a 10 atm., puesto que en la polimerización en suspensión se suprimen operaciones tan costosas como son la descomposición del catalizador, la eliminación del mismo, etc. Después de extraído el dispersante mediante filtración, se seca la polioleína fina y se sigue tratando directamente. Las cantidades en extremo pequeñas de catalizador que permanecen en el polimerizado, no originan descoloraciones en los polimerizados, ni tam-

325

330



382882

poco daños de corrosión en las máquinas de tratamiento.

La utilización de los catalizadores conforme al invento ofrece además la gran ventaja de que en la polimerización en suspensión o en solución, y con un contenido de hidrógeno de más de 80 % en volumen en la fase gaseosa; se producen polimerizados con valores  $\eta_{\text{esp}/c}$  de 0,1 - 0,4 (medidos en una solución al 1 % de decahidronaftalina a 135°C) y con rendimientos altos.

Estas poliolefinas de bajo peso molecular adquieren cada vez más interés como denominadas ceras sintéticas. Por cada milimol de compuesto de titanio se producen en la polimerización en suspensión o en solución hasta 1000 g de cera sintética. Por los procedimientos conocidos (compárense la patente belga nº 638.007 y la nº 641.563, así como la patente francesa nº 1.500.046) únicamente se producen ceras sintéticas con rendimientos medianos, como consecuencia de la menor actividad de los catalizadores.

Ejemplo 1:

I Obtención del catalizador

a) Preparación de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización.  
47,5 g (0,5 moles) de  $\text{MgCl}_2$  anhidro (preparado conforme a Brauer Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, tomo I, pág. 800 (1960)) y 368 g (8 moles) de etanol (absoluto) fueron calentados hasta la ebullición bajo atmósfera de nitrógeno y exclusión de humedad.

382882



360

A continuación se extrajo el exceso de alcohol por destilación a 200 Torr y a una temperatura máxima del baño de calefacción de 110° C. Se obtienen 135 g de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización que, a base de los datos analíticos, posee la fórmula  $MgCl_2 \cdot 4 C_2H_5OH$ .

365

El cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización se molió en un molino de bolas, bajo exclusión de humedad.

b) Reacción con  $TiCl_4$

370

70 g de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización (preparado conforme a 1 a) se suspenden en 700 ml. de una fracción de gasoil (gama de ebullición: 130 - 150°).

375

A esta suspensión se le agregan a gotas en el transcurso de 1 hora, a 40° y agitando bajo atmósfera de nitrógeno, 169,7 g (1 mol) de  $TiCl_4$ .

380

A continuación se agita la suspensión durante 10 horas a 80°, bajo atmósfera de nitrógeno.

El sedimento se lava mediante decantación y removiendo lo 8 veces a 70° con 500 ml de la fracción hidrogenada de gasoil cada vez. El gasoil que se encuentra por encima del sólido debe estar exento de compuestos de titanio.

El volumen de la suspensión se completa hasta 900 ml.

El contenido de titanio de la suspensión se determina por



382882

vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno.

1 ml de suspensión contiene 0,04 milimoles de compuesto de titanio

385 II Polimerización de etileno

a) Con un contenido de hidrógeno de 15 % en volumen en la fase gaseosa.

390 En una caldera Pfaudler de 200 l se vierten 100 l de gasoil con un intervalo de ebullición de 140 a 200° C, el contenido de la caldera se calienta hasta 85° C, y el aire se expulsa mediante lavado con nitrógeno puro e hidrógeno. Seguidamente se agrega una solución de 54 g (400 milimoles) de  $Al(C_2H_5)_3$  en 500 ml de gasoil y 100 ml de la suspensión de catalizador (4,0 milimoles de compuesto de titanio) preparada conforme a I b.

395 La polimerización se lleva a cabo a 85°. Se introducen 5 kg de etileno a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno asciende en la fase gaseosa a 15 % en volumen. La presión se eleva en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 6 atm. Al cabo de 8 horas se separa el polietileno producido, mediante filtración, del dispersante, y se seca. Se obtienen 38,5 kg de polietileno con un valor  $\eta_{esp}/c$  de 4,2 (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina a 135°). El rendimiento del catalizador asciende a 9,6 kg de polietileno por milimol de compuesto de titanio. Por cada gramo

400

405



# 382882

de  $MgCl_2$  empleado para la obtención del catalizador, se producen 15 kg de polietileno. El contenido de  $MgCl_2$  en el polietileno es  $<0,01\%$  en peso.

- 410      b) Con un contenido de hidrógeno de 80 % en volumen en la fase gaseosa (preparación de ceras sintéticas).
- En una caldera Pfaudler de 200 l se vierten 100 l de gasoil con un intervalo de ebullición de 140 hasta 200° C, se calienta a 88° C el contenido de la caldera, y se expulsa el aire mediante lavado con oxígeno puro e hidrógeno.
- 415      Seguidamente se agrega una solución de 108 g (800 milimoles) de  $Al(C_2H_5)_3$  en 500 ml de gasoil y 600 ml de la suspensión de catalizador (24 milimoles de compuesto de titanio) preparado conforme a I b; La polimerización se lleva a cabo a 88° C.
- 420      Se introducen 2,6 kg de etileno a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 80 % en volumen. La presión se eleva en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 8 atm. Al cabo de 10 horas se enfría la suspensión hasta 20° y, mediante filtración a través de un filtro de presión, se separa el polietileno del dispersante.
- 425      Se obtienen 23 kg de polietileno con un valor  $\eta_{esp}/c$  de 0,4 (medido en una solución al 1 % de decahidronaftalina a 135°).
- 430

382882



Ejemplo 2:

I Obtención del catalizador

a) Preparación de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización.

435 24,3 g (1 g-átomo) de magnesio se suspenden en 240 ml de etanol. A 10<sup>o</sup> C se agregan a gotas 430 ml de etanol con contenido de cloruro de hidrógeno (contenido de HCl: 90 g = 2,5 moles) en el transcurso de 4 horas. Una vez terminado el desarrollo de hidrógeno, se agita durante 1 hora a 60<sup>o</sup> C.

440 A continuación se extrae el exceso de alcohol por destilación a 200 Torr y a una temperatura del baño de calefacción de 140<sup>o</sup> C como máximo. Se obtienen 164 g de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización que, a base de los datos analíticos, posee la fórmula MgCl<sub>2</sub> · 1,6 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. El cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización se muele en un molino de bolas, bajo exclusión de humedad.

445 b) Reacción con TiCl<sub>4</sub>

450 87 g de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización (preparado conforme a 2 I a) se suspenden en 650 ml de una fracción de gasoil (intervalo de ebullición: 130 - 150<sup>o</sup>).

455 A esta suspensión se le agregan a gotas en el transcurso de una hora a 20<sup>o</sup>, agitando y bajo atmósfera de nitró



382882

460 geno, 275 g (1,5 moles) de  $TiCl_4$ . A continuación se agi  
ta la suspensión durante 8 horas a 80°, bajo atmósfera  
de nitrógeno. El sedimento se lava mediante decanta-  
ción y removiéndola a 70° C 8 veces con 500 ml de la  
fracción de gasoil hidrogenada, cada vez. El volumen  
de la suspensión se completa hasta 1000 ml. 1 mol de la  
suspensión contiene 0,035 milimoles de compuesto de ti-  
tanio.

## II Copolimerización de etileno-propileno

465 En una caldera Pfaudler de 200 l se vierten 100 l de  
gasoil (intervalo de ebullición: 130 - 150° C), se ca-  
lienta el contenido de la caldera hasta 85° C, y se ex-  
pulsas el aire mediante lavado con nitrógeno puro e hi-  
drógeno. Seguidamente se agrega una solución de 79,2 g  
470 (400 milimoles) de triisobutilo de aluminio en 500 ml  
de gasoil, y 150 ml de la suspensión de catalizador  
preparada conforme a 2b (5,2 milimoles de compuesto de  
titanio).

475 La polimerización se lleva a cabo a 80° C. Se introducen  
a la hora 6 kg de etileno, 60 g de propileno por hora y  
tal cantidad de hidrógeno, que la proporción de hidróge-  
no en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen. La  
presión asciende en el curso de la polimerización hasta  
aproximadamente 7 atm.

480 Al cabo de 7 horas se separa mediante filtración el co-

382882



485 polimerizado de etileno-propileno producido, del dis-  
persante, y se seca.  
Se obtienen 39 kg de un copolimerizado de etileno-pro-  
pileno con una densidad de  $0,949 \text{ g cm}^{-3}$  y con un valor  
 $\eta_{\text{esp}}/c$  de 4,2 (medido en una suspensión al 0,1 % de  
490 decahidronaftalina a  $135^{\circ}$ ). El rendimiento del catali-  
zador asciende a 7,5 kg de polimerizado por milimol de  
compuesto de titanio. Por cada gramo de  $\text{MgCl}_2$  empleado  
para la obtención del catalizador, se producen 5 kg de  
490 polimerizado. El contenido de  $\text{MgCl}_2$  del polimerizado  
asciende a 0,02 % en peso

Ejemplo 3:

a) Obtención del catalizador

495 50 g de cloruro de magnesio con contenido de alcohol  
de cristalización (obtenido conforme a 2 I a) se incor-  
poran, bajo atmósfera de nitrógeno, a 1000 ml de una so-  
lución 1 molar de  $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$  en ciclohexano, y se  
agita 2 horas a  $30^{\circ} \text{C}$  y, seguidamente, 8 horas a  $70^{\circ} \text{C}$ .  
El sedimento se lava mediante decantación y removién-  
500 dolo a  $50^{\circ}$  8 veces con 800 ml cada vez de una fracción  
de gasoil hidrogenada (intervalo de ebullición:  $130 -$   
 $150^{\circ}$ ). El volumen de la suspensión se completa hasta  
1000 ml.

505 1 ml de la suspensión contiene 0,075 milimoles del com-  
puesto de titanio.



382882

b) Polimerización de etileno

510 En las condiciones indicadas en 1 II a) se lleva a cabo, con 250 ml de suspensión de catalizador (obtenido conforme a 3 a), una polimerización de etileno con un contenido de hidrógeno en la fase gaseosa de 35 % en volumen. Se obtienen 38 kg de polietileno con un valor  $\eta_{\text{esp}/c} = 2,0$  (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina a 135°).

Ejemplo 4:

515 I Obtención del catalizador

a) Preparación de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización.

520 En una suspensión de 57 g (0,5 moles) de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  en 500 ml de etanol (absoluto) se introducen, a 20° C y agitando, 43,8 g (1,2 moles) de HCl. A continuación se extrae el alcohol por destilación a 200 Torr y con una temperatura del baño de calefacción de como máximo 120° C. Se obtienen 102 g. de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización que, a base de los datos analíticos, tiene la fórmula  $\text{MgCl}_2 \cdot 2,4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

525 El cloruro de magnesio con contenido de alcohol de cristalización se muele en un molino de bolas, bajo exclusión de humedad.

b) Reacción con  $\text{TiCl}_4$

530 90 g de cloruro de magnesio con contenido de alcohol de

382882<sup>19</sup>



cristalización (preparado conforme a 4 a) se suspenden en 600 ml de una fracción de gasoil (intervalo de ebullición: 130 - 150° C).

535

A esta suspensión se le agregan gota a gota en el transcurso de una hora, a 40° C agitando y bajo atmósfera de nitrógeno, 275 g (1,5 moles) de  $TiCl_4$ . A continuación, y bajo atmósfera de nitrógeno, se agita la suspensión durante 6 horas a 100°. El sedimento se lava mediante decantación y removiéndolo a 60° C 8 veces, cada vez con 500 ml de la fracción de gasoil hidrogenada. El volumen de la suspensión se completa hasta 800 ml.

540

1 ml de la suspensión contiene 0,040 milimoles de compuesto de titanio

c) Tratamiento con  $Al(C_2H_5)_2Cl$

545

A 150 ml (6 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión obtenida conforme a 4 b, se le agregan a gotas en el transcurso de 60 minutos, agitando y bajo atmósfera de nitrógeno, 6,0 g (50 milimoles) de cloruro de dietilaluminio en 50 ml de gasoil a 25° C. A continuación se agita la suspensión durante 2 horas a 25° C, y se lava 4 veces, con 150 ml de gasoil cada vez. El volumen se completa hasta 200 ml.

550

II Copolimerización mixta de etileno-buteno-(1)

555

En una caldera Pfaudler de 200 l se vierten 100 l de gasoil con un intervalo de ebullición de 140 a 200°, se calienta



382882

10 1904

- el contenido de la caldera hasta 85 $\text{\textcirc}$ , y el aire se expulsa mediante lavado con nitr3geno puro.
- Seguidamente se agrega una soluci3n de 57 g (400 milimoles) de hidruro de diisobutilaluminio en 500 ml de gasoil,
- 560 y 150 ml de la suspensi3n de catalizador preparada conforme a 4 c (4,5 milimoles de compuesto de titanio).
- A 85 $\text{\textcirc}$ , y en el transcurso de 7 horas, se introducen 42 kg de etileno (6 kg/hora) y 0,49 kg de buteno-(1) (0,07 kg/hora), y tal cantidad de hidr3geno, que el contenido de
- 565 hidr3geno en la fase gaseosa asciende a 25 % en volumen. La presi3n de la caldera sube en el transcurso de la polimerizaci3n hasta 5 atm.
- El copolimerizado de etileno-buteno se separa del dispersante mediante filtraci3n, y se seca.
- 570 Se obtienen 40 kg de polimerizado con un valor  $\text{esp}/\text{c}$  de 3,9 (medido en una soluci3n al 0,1 % del decahidronaftalina a 135 $\text{\textcirc}$ ), y con una densidad de 0,948 g  $\text{cm}^{-3}$ .
- El rendimiento del catalizador asciende a 8,8 kg de polimerizado por milimol de compuesto de titanio. Por cada
- 575 gramo de  $\text{MgCl}_2$  empleado para la obtenci3n del catalizador, se producen 7 kg de polimerizado. El contenido de  $\text{MgCl}_2$  en el polimerizado es <0,02 % en peso. El polimerizado es muy bien apropiado para su tratamiento por extrusi3n, para fabricar botellas, cables, tubos, etc.



382882

580

Ejemplo 5:

I Obtención del catalizador

585

a) En una suspensión de 114 g (1 mol) de  $Mg(OC_2H_5)_2$  en 800 ml de una fracción de gasoil hidrogenada (intervalo de ebullición: 140 - 160 $^{\circ}$ ) y 46,07 g (1 mol) de etanol se introduce, a 40 $^{\circ}$  y agitando, tal cantidad de HCl, que el aumento de peso asciende a 76,5 g (2,1 moles).

590

A continuación se diluye con 800 ml de gasoil. Agitando y bajo atmósfera de nitrógeno, se agregan a gotas, en el transcurso de una hora y a 25 $^{\circ}$  C, 550 g (3 moles) de  $TiCl_4$ .

595

A continuación se agita la suspensión, bajo atmósfera de nitrógeno, durante 6 horas a 80 $^{\circ}$ . El sedimento se lava mediante decantación y removiéndolo a 60 $^{\circ}$  C 6 veces, cada vez con 1500 ml de la fracción de gasoil hidrogenada.

600

El volumen de la suspensión se completa hasta 1,8 l. 1 ml de la suspensión contiene 0,035 milimoles del compuesto de titanio.

605

b) Tratamiento con  $Al(C_2H_5)_3$

A 175 ml (6,1 milimoles de compuestos de titanio) de la suspensión obtenida conforme a 5a se le agregan a gotas en el transcurso de 60 minutos, agitando y bajo atmósfera de nitrógeno, 3,41 g (30 milimoles), de trietilo de aluminio en 50 ml de gasoil a 0 $^{\circ}$  C. A continuación se agita la suspensión durante 2 horas a 20 $^{\circ}$  C.



382882

19

## II Copolimerización de etileno-buteno-(1)

610 En una caldera de Pfaudler de 200 l se vierten 100 l de gasoil con un intervalo de ebullición de 140 - 200° C, se calienta el contenido de la caldera hasta 75°, y el aire se expulsa mediante lavado con nitrógeno puro. Seguidamente se agrega una solución de 34,1 g (300 milimgles) de trietilo de aluminio en 300 ml de gasoil, y 150 ml de la suspensión de catalizador preparada conforme a 5 I b (4,1 milimoles de compuesto de titanio).

615 A continuación se introducen a 85° C, en el transcurso de 8 horas, 40 kg de etileno (5 kg/hora), 0,16 kg de buteno-(1) (0,02 kg/hora) y tal cantidad de hidrógeno, que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 35 % en volumen. La presión de la caldera sube en el curso de la polimerización hasta 8 atm. El copolimerizado de etileno-buteno se separa del dispersante mediante filtración, y se seca. Se obtienen aproximadamente 38 kg de copolimerizado con un valor  $\eta_{\text{esp}}/c$  de 2,9 (medido en una solución al 0,1 % de decadehidronaftalina) y con una densidad de 0,955 g cm<sup>-3</sup>.

620

625

El rendimiento del catalizador asciende a 9,3 kg de polimerizado por milimol del compuesto de titanio. Por cada gramo de MgCl<sub>2</sub> se producen 5,8 kg de polimerizado. El contenido de MgCl<sub>2</sub> en el polimerizado es inferior a 0,02 % en peso. El polimerizado es muy bien apropiado para su

630



382882

tratamiento por extrusión, para fabricar botellas, cables, tubos, etc.

Ejemplo 6:

a) Obtención del catalizador:

- 635 24,3 g (1 g-átomo) de polvo de magnesio se suspenden en 240 ml de isopropanol. A 10° C se efectúa la adición a gotas de 350 ml de isopropanol con contenido de cloruro de hidrógeno (contenido de HCl: 90 g = 2,5 moles), en el transcurso de 4 horas.
- 640 Después de terminado el desarrollo de hidrógeno, se agita durante 3 horas a reflujo. A continuación se extrae el exceso de alcohol mediante destilación a 200 Torr y a una temperatura del baño de calefacción de 140 C como máximo. El residuo se suspende en 500 ml de una fracción de gasoil
- 645 hidrogenada (intervalo de ebullición: 130 - 150°). A esta suspensión se le agregan a gotas en el transcurso de 1 hora y a 25° C, agitando y bajo atmósfera de nitrógeno, 379,4 g (2 moles) de  $TiCl_4$ . A continuación se agita la suspensión, bajo atmósfera de
- 650 nitrógeno, durante 10 horas a 100° C. El sedimento se lava mediante decantación y removiéndolo a 70° 8 veces, cada vez con 750 ml de la fracción de gasoil hidrogenada. El gasoil existente por encima del sólido debe estar exento de compuesto de titanio.
- 655 El volumen de la suspensión se completa hasta 800 ml. 1 ml



382882

de la suspensión contiene 0,75 milimoles del compuesto de titanio.

b) Polimerización de etileno

660 En las condiciones indicadas en el ejemplo 1 II a) se lleva a cabo, con 50 ml de suspensión de catalizador (obtenida conforme a 6 a), una polimerización de etileno. Se obtienen 38 kg de polietileno con un valor  $\eta_{\text{esp}/c} = 5,1$  (medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina a 135 $^{\circ}$ ) y con una densidad de 0,951 g cm $^{-3}$ .

665 Ejemplo 7:

En una caldera de 16 litros se vierten 10 litros de gasoil (intervalo de ebullición: 140 - 170 $^{\circ}$  C). Después de lavar varias veces con nitrógeno y etileno, se caldea hasta una temperatura interior de aproximadamente 126 $^{\circ}$  C; 670 se agregan entonces 50 milimoles de trietilo de aluminio y 120 ml de la suspensión de catalizador preparada conforme a 1 I b (4,8 milimoles). Bajo una presión de la caldera de 18 atm. de hidrógeno y 2 atm. de etileno (presión previa: 20 atm), se introducen 1100 litros de etileno y 140 litros de hidrógeno a la hora, agitando (velocidad de agitación: 295 r.p.m.). 675 En esta forma de explotación consiste el gas de escape hasta el 100 % en hidrógeno. La temperatura interior sube en pocos minutos, como consecuencia de la polimerización exotérmica, hasta 133 a 137 $^{\circ}$  C, y se mantiene a esta temperatura. Al cabo de 2 horas se interrumpe la polimerización mediante desga 680



153  
**382882**

685 sificación y agregando 500 ml de m-butanol. Se sigue agitan-  
do todavía durante 1 hora, a continuación de lo cual se des-  
tilla la solución de polímero, agitando rápidamente durante  
1/2 hora y por medio de vapor de agua, y una vez finalizada  
la destilación, se enfría agitando. El producto se seca ba-  
jo vacío en una estufa de secado a 75° C. Se obtienen 2,5 kg  
de cera de polietileno blanca, en forma de polvo.

690 RSV: 0,167 dl/g (medido como solución al 1% en deca-  
lina a 135°); viscosidad en fusión (140° C): 270 centistokes;  
peso aparente: 420 g/l.

Ejemplo 8:

695 De la manera indicada en el ejemplo 1, se introdu-  
cen en 8 litros de gasoil (intervalo de ebullición: 140 -  
170° C), a 134 - 140° C y en presencia de 50 milimoles de  
trietilo de aluminio y 120 ml de la suspensión de cataliza-  
dor preparada conforme a 4 b (4,8 milimoles), bajo una pre-  
sión de la caldera de 18 atm. de hidrógeno y 2 atm. de etile-  
no (presión previa: 20 atm.); 1700 litros de etileno y 140  
litros de hidrógeno a la hora; el gas de escape consis-  
ta 100 % en hidrógeno. Al cabo de 1½ horas se desgasifica,  
700 se agregan 500 ml de n-butanol, y se trata de la manera usual  
mediante destilación con vapor de agua. Se obtienen 2,95 kg  
de cera de polietileno blanca, en forma de polvo.

705 RSV: 0,115 (medido como solución al 1% en decalina  
a 135° C); viscosidad en fusión: 100 (centistokes), peso apa-  
rente: 430 g/l.

382882

382882



710 Esta patente de invención se corresponde a la dep<sub>o</sub> sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 42 734.0 y tiene prioridad de fecha 22 de agosto de 1969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

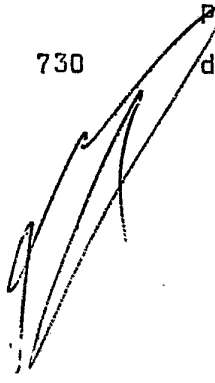
REIVINDICACIONES

715 1). Procedimiento para la homopolimerización y copolimerización de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , en la que R significa hidrógeno un radical hidrocarburo, con preferencia un radical alcohol de cadena recta o ramificada, sustituido o no sustituido, con 1 - 10 átomos de carbono, en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas

720 de 20 a 200º C, preferentemente de 50 a 150º C, a presiones de hasta 50 atm., con preferencia de 1,5 - 20 atm., en presencia de un catalizador mixto consistente en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio (componente A) y un compuesto orgánico de aluminio

725 (B), eventualmente bajo regulación del peso molecular mediante hidrógeno, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A ha sido obtenido mediante la reacción entre un compuesto de titanio cuatrivalente halogenado, con halogenuros

730 de magnesio que contienen alcohol de cristalización.





382882

- 735 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque se emplean halogenuros de magnesio con contenido de alcohol de cristalización de la fórmula general  $MgX_{2.n} ROH$ , en la que  $X = Cl, Br, J$ ;  $n = 0,1 - 6$ , y ROH significa un alcohol mono o polivalente, primario, secundario o terciario, con 1 a 20 átomos de carbono.
- 740 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque se emplean cloruros de magnesio con contenido de alcohol de cristalización de la fórmula general  $MgCl_{2.n} ROH$ , en la que  $n = 0,1 - 6$  y ROH significa un alcohol alifático con 1 a 10 átomos de carbono.
- 745 4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque como compuesto de titanio cuatrivalente halogenado se emplean los de la fórmula general  $TiX_n(OR)_{4-n}$ , siendo  $n = 1$  a 4,  $X = Cl, Br$ , y significando R radicales hidrocarburos iguales o distintos, con 1 a 18 átomos de carbono.
- 750 5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque como compuesto orgánico de aluminio se emplean trialcoholos de aluminio de la fórmula general  $Al(R)_3$ , o bien hidruros de dialcoholaluminio de la fórmula  $Al(R)_2H$ , significando R radicales hidrocarburos iguales o diferentes con 1 a 16 átomos de carbono.
- 755 6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque se polimerizan mezclas de etileno con hasta

382882



30 % en peso de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula citada.

7). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque como olefinas se emplean etileno, propileno, buteno-(1), penteno-(1) ó 4-metilpenteno-(1).

760

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  $\alpha$ -OLEFINAS".

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 19 de Agosto de 1970

Pablo Agudo Obregón

*P. Agudo Obregón*