

401491



Int. Cl.: B01J/C08F

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

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS", a favor de la firme italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en Milan (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos catalizadores para la polimerización de olefinas y al método para prepararlos.

Más particularmente, se refiere al uso de dichos catalizadores en la plimerización del etileno y de sus mezclas  
5. con alfa-olefinas.

La polimerización del etileno se ha efectuado hasta ahora con varios tipos de catalizadores; uno de los más conocidos consiste en el producto de la reacción de un compuesto de titanio con un derivado de metaloorgánico de metales de  
10. los Grupos I, II y III del Sistema Periódico.

401491



En algunas solicitudes de patente anteriores a nombre de este solicitante se han descrito catalizadores de polimerización de las olefinas que están dotados de alta actividad catalítica y que consisten en el producto de la reacción

5. de un hidruro o un compuesto metaloorgánico de metales de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico con el producto obtenido poniendo en contacto compuestos de titanio con un soporte constituido por un haluro de magnesio anhidro en condiciones en que se produzca la activación del haluro anhidro, o bien
10. empleando el propio haluro en una forma ya activa.

Ahora se ha descubierto, muy inesperadamente, que es posible obtener catalizadores dotados de actividad muy elevada efectuando la preparación del catalizador a partir de un soporte sólido obtenido de la reacción de un haluro de magnesio hidratado con un compuesto organometálico de los metales de los Grupos I, II y III del Sistema Periódico.

15.

Este invento se refiere, pues, a catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas, caracterizados por consistir en el producto de la reacción entre:

20. a) un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico y
- b) un sólido obtenido poniendo en contacto un compuesto de titanio con el producto sólido de reacción entre
25. un haluro de magnesio hidratado y un compuesto organometálico de metales de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico, en cantidades correspondientes a una relación molar de compuesto organometálico /  $H_2O$  no inferior a 1.
30. El invento se refiere además al uso de dichos catalizadores en la preparación de un polímero olefínico.

401491

5 ABR 1972



5. La fase líquida de la reacción entre el haluro de magnesio hidratado y el compuesto organometálico, que contiene el exceso del propio compuesto organometálico de partida y/o otros compuestos organometálicos que se han formado en la reacción, puede usarse como componente catalítico a).

Esto constituye una ventaja más de este invento, ya que permite usar el mismo compuesto metaloorgánico primeramente para activar el soporte y luego como cocatalizador.

10. Para este fin, la fase líquida de la reacción entre el haluro de magnesio hidratado y el compuesto organometálico puede ser o no separada del producto sólido de la reacción. De hecho, el compuesto de titanio puede ser puesto en contacto con el soporte sólido activado en presencia del propio producto líquido de la reacción entre el haluro de magnesio hidratado y el compuesto organometálico, y a continuación todo ello  
15. puede ser introducido en el reactor de polimerización como sistema catalítico.

20. El haluro de magnesio hidratado útil para la preparación del catalizador según este invento puede representarse por la fórmula:  $MgX_2 \cdot nH_2O$

en la que

X es un halógeno, mientras que  
n es un número superior a 0.

25. Haluros preferidos son los cloruros y bromuros de magnesio hidratados que contienen a lo sumo 6 moles de  $H_2O$ . Se obtienen resultados particularmente ventajosos con:  $MgCl_2 \cdot H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

30. Todos los compuestos organometálicos de los metales de los Grupos I, II y III del Sistema Periódico pueden usarse para la preparación del catalizador según este invento. Se obtienen resultados particularmente ventajosos con triisobutilaluminio.



401491

La temperatura de reacción entre el haluro de magnesio hidratado y el compuesto metaloorgánico se halla entre 50° C y 150° C, pero preferentemente entre 80° C y 100° C.

- El haluro de magnesio hidratado y el compuesto metaloorgánico pueden ponerse convenientemente en contacto en presencia de un diluyente inerte, como el n-heptano. La suspensión así obtenida se mantiene en ebullición hasta que se nota desprendimiento de gas. La concentración de la solución no es crítica.
5. El producto sólido de la reacción puede separarse de la fase líquida por filtración, lavarse con un diluyente inerte (de preferencia, el mismo utilizado en la reacción), secarse y por último ponerse en contacto con el compuesto de titanio.
10. Se ha comprobado que el producto sólido de la reacción del haluro de magnesio hidratado con el compuesto metaloorgánico está constituido prevalentemente por haluro de magnesio anhidro en forma particularmente apta para utilizarlo como soporte de compuestos de titanio con el fin de formar catalizadores particularmente activos.
15. Compuestos de titanio particularmente aptos para la preparación de catalizadores según este invento son los constituidos por haluros como  $TiCl_4$  y  $TiCl_3$ , oxihaluros, haloalcoholatos (en particular, cloroalcoholatos), alcoholatos, halotitanatos o titanitos de amonio y de alquil-amonio o de los metales alcalinos, amidas de titanio, haloamidas de titanio, sales de titanio de ácidos orgánicos y asimismo compuestos de adición de titanio bi-, tri- y tetra-valente con compuestos donadores de electrones en los que los átomos donadores de electrones están constituidos generalmente por átomos de N, P, O y S, como éteres, fosfinas, aminas y tioéteres.
20. Otros compuestos de titanio utilizables son los que pueden obtenerse de los compuestos indicados antes y alcoholatos.
- 25.
- 30.

401491



- tos y amidas de metales alcalinos, como, por ejemplo  $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_3$  y  $\text{LiTi}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_4$  donde  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$  indica el radical de carbacilo); los compuestos de Ti del tipo  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_n\text{X}_m$  (donde X es un halógeno,  $n$  es un número entero comprendido entre 1 y la valencia de Ti,  $m$  es un número entero comprendido entre 0 y la valencia de Ti - 1); los compuestos oxigenados del Ti en los que una valencia del Ti, a lo menos, está ocupada, a través de un puente de -O-, por un radical de un ácido oxigenado, como los sulfatos de titanilo, y los compuestos de Ti de los que una valencia, a lo menos, está ocupada en un enlace Ti-C o Ti-S.
5. Ti,  $m$  es un número entero comprendido entre 0 y la valencia de Ti - 1); los compuestos oxigenados del Ti en los que una valencia del Ti, a lo menos, está ocupada, a través de un puente de -O-, por un radical de un ácido oxigenado, como los sulfatos de titanilo, y los compuestos de Ti de los que una valencia, a lo menos, está ocupada en un enlace Ti-C o Ti-S.
- 10.

El compuesto de titanio puede ser puesto en contacto con el producto sólido de la reacción entre el haluro de magnesio hidratado y el compuesto organometálico según diversos procedimientos. Así, por ejemplo, se puede obtener la precipitación de tricloruro de titanio sobre el soporte sólido que contiene magnesio partiendo de tetracloruro de titanio, según procedimientos conocidos, o bien dispersarse en dicho soporte un compuesto sólido de titanio por molienda en seco en un molino de bolas.

15.

Las cantidades relativas del compuesto de titanio y del soporte sólido no son críticas. La cantidad de titanio presente sobre el soporte sólido puede variar entre 0,1% y 10% en peso.

20.

Se usan con ventaja los soportes que contienen titanio en cantidades comprendidas entre 1 % y 5 % en peso.

25.

Como componente a) del catalizador de este invento puede usarse cualquiera de los hidruros y compuestos organometálicos de los metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico conocidos como activadores para los catalizadores tradicionales de Ziegler para la polimerización de las olefinas.

30.

En particular se puede utilizar como componente a), según se ha dicho antes, la misma fase líquida de la reacción entre el compuesto metaloorgánico y el haluro de magnesio hidra-

401491



tado.

Como compuesto a) se usa preferentemente un compuesto orgánico de aluminio. La relación molar entre el compuesto orgánico de aluminio y el compuesto que contiene titanio no es crítica. Para la polimerización del etileno, la relación molar de Al/Ti está preferentemente comprendida entre 100 y 1000.

Los catalizadores de este invento se usan en la polimerización y la copolimerización de las olefinas según los métodos conocidos, o sea en fase líquida, en presencia o ausencia de diluente inerte o en fase gaseosa.

El compuesto sólido que contiene titanio puede mezclarse con el compuesto orgánico de aluminio y luego cargarse en el reactor de polimerización, o bien pueden cargarse en el reactor ambos componentes catalíticos por separado.

La temperatura de polimerización o copolimerización está comprendida entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , pero preferentemente entre  $50^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , mientras que la presión puede ser igual o superior a la atmosférica.

La regulación del peso molecular del polímero puede realizarse durante la polimerización, según los métodos conocidos, actuando, por ejemplo, en presencia de haluros de alquilo, compuestos metaloorgánicos de zinc o cadmio o hidrógeno.

Los catalizadores de este invento no sólo despliegan actividad muy alta, tal que vuelve superflua cualquier purificación del polímero obtenido con ellos, sino que mantienen esta actividad en niveles muy altos aún en presencia de hidrógeno o de otros transferidores de cadena aptos para la regulación del peso molecular

En el caso de la polimerización del etileno es posible, por ejemplo, regular el peso molecular dentro de intervalos correspondientes a valores de la viscosidad intrínseca, en tetralina y a  $135^{\circ}\text{C}$ , comprendidos entre 1 y 3 dl/g aproximada-

401491



mente, al mismo tiempo que se mantiene el rendimiento en polímeros a niveles que permiten evitar la purificación de los residuos catalíticos.

5. El polietileno obtenible con los catalizadores de este invento es un polímero fundamentalmente lineal y muy cristalino, con índices de densidad iguales o superiores a 0,96 g/cc y excelentes características de elaborabilidad, superiores en general a las del polietileno obtenido con los catalizadores tradicionales del tipo Ziegler.

10. Los catalizadores según este invento pueden usarse particularmente en la polimerización o copolimerización del etileno, pero también en la polimerización de otros monómeros olefínicos polimerizables con catalizadores de Ziegler (por ejemplo, el propileno).

15. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar más detalladamente el invento y carecen de alcance limitativo.

Ejemplo 1

20. En un matraz de cuatro cuellos provisto de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro, mantenido en atmósfera de gas inerte y que contenía 21 g (2 moles) de  $Al(isoC_4H_9)_3$  en 68 cc de n-heptano, se añadieron en porciones sucesivas 5 g (1 mol) de  $MgCl_2 \cdot H_2O$ .

25. A causa de la exotermia de la reacción, la suspensión empezó a hervir; cuando este efecto se hubo agotado (al cabo de 1/2 hora aproximadamente), se calentó la mezcla en reflujo de heptano por 2 horas más. Después del enfriamiento, se filtró el producto de la reacción en una placa porosa, se le lavó dos veces con n-heptano y por último se le secó en vacío.

30. 1 gramo del soporte así obtenido se suspendió en 50 cc de n-heptano, en un matraz de tres cuellos provisto de agitador y embudo alimentador y puesto bajo atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron en este matraz 0,04 g de  $TiCl_4$  y por últi-

401491



mo se agregaron a gotas 0,02 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  para precipitar  $\text{TiCl}_3$  sobre el compuesto de magnesio. El producto así obtenido contenía, después de lavado con n-heptano y secado, 0,55 % en peso de titanio.

5. 0,1856 gramos del catalizador así preparado se introdujeron, junto con 1000 cc de n-heptano y 2 gramos de  $\text{Al}(\text{isoc}_4\text{H}_9)_3$  bajo atmósfera de nitrógeno, en una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros de capacidad, provista de agitador de paleta (velocidad de giro = 200 r.p.m.) y calentado a temperatura de 85° C.
10. A este reactor se alimentaron etileno (10 atmósferas) e hidrógeno (3 atmósferas) y se mantuvo la presión constante durante toda la prueba por introducción continua de etileno. Al cabo de 4 horas se interrumpió la polimerización, se descargó de la autoclave la suspensión, se separó el polímero por filtración
15. y se le secó en vacío a 100° C. Se obtuvieron así 305 gramos de polietileno granulado, con una densidad aparente de 0,360 g/cc y una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135° C, de 2,4 dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 300.000 g/g de Ti.

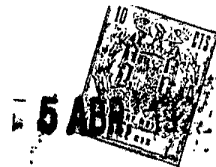
20. Ejemplo 2

Se repitió la preparación del componente catalítico descrita en el Ejemplo 1, pero con la diferencia de que se usaron 10 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mol) y 117 g de  $\text{Al}(\text{isoc}_4\text{H}_9)_3$  (12 moles) y de que se trataron 2,8 g de soporte con 0,11 g de  $\text{TiCl}_4$  y 0,31 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  en heptano anhidro.

El producto así obtenido contenía 1,05 % en peso de titanio y 2 % en peso de aluminio.

0,1521 gramos de este componente catalítico se usaron para la polimerización de etileno en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron así 209 gramos de un polímero con una densidad aparente de 0,320 y una viscosidad intrínseca de 2,6 dl/g. El rendimiento en polímero ascendió a 131.000 g/g de Ti.

401491



Ejemplo 3

Se repitió la preparación del componente catalítico descrita en el Ejemplo 1, pero con la diferencia de que se usaron 7,5 g (1 mol) de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y 86,5 g (12 moles) de

5.  $Al(isoC_4H_9)_3$  en 236 cc de n-heptano. Luego se trataron 2,5 g del soporte con 0,15 g de  $TiCl_4$  y 0,31 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  en 40 cc de n-heptano.

El producto así obtenido contenía 2,12 % en peso de titanio, 0,1659 g de este catalizador se utilizaron para la polimerización de etileno en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 323 g de polímero, con un rendimiento de 94.500 g/g de Ti, una densidad aparente de 0,359 y una viscosidad intrínseca de 2,5.

10.

Ejemplo 4

En el mismo matraz que se ha descrito en el Ejemplo 1 se suspendieron 10 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (1 mol) en 100 cc de n-heptano y se trataron con 93 g (12 moles) de  $Al(n-C_3H_7)_3$ .

15.

La reacción, una vez iniciada, prosiguió espontáneamente.

Sobre 1 g del producto sólido así obtenido se precipitó  $TiCl_3$  } por tratamiento con 0,04 g de  $TiCl_4$  en presencia de 0,025 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  según los procedimientos que se han indicado en el Ejemplo 1. El análisis del producto sólido así obtenido mostró un contenido de magnesio de 14,8 % aproximadamente en peso, 0,35 % en peso de titanio y 18 % en peso de aluminio.

20.

25.

0,41 g del catalizador se utilizaron para la polimerización de etileno en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1.

Se obtuvieron así 90 g de polímero, lo que corresponde a un rendimiento de 61.400 g/g de Ti.

30.

401491



El polímero mostró una densidad aparente de 0,370 y una viscosidad intrínseca de 2,6.

Ejemplo 5

- Se suspendieron en 100 cc de n-heptano 10 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
5. y se trató la suspensión con 75 g de  $Al(C_2H_5)_3$  (suspensión heptánica al 20 %). Luego se calentó la masa en reflujo hasta que ya no se notó más desprendimiento de gas. El producto sólido de la reacción, después de filtrado en una placa porosa y secado en vacío, dió un peso de 14 g.
10. Sobre 1,0 g de este producto se precipitó  $TiCl_3-\beta$  a partir de 0,02 g de  $TiCl_4$  y 0,015 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , según los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 1.
- El producto así obtenido contenía 0,19 % en peso de titanio y 20 % en peso de aluminio.
15. 0,56 g de este producto se usaron luego para la polimerización de etileno en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron así 50 g de polímero, con un rendimiento de 47.000 g/g de Ti, densidad aparente de 0,390 g/cc y viscosidad intrínseca de 2,7 dl/g.

20.

Ejemplo 6

- Se suspendieron en 20 cc de n-heptano 2,0 g del producto sólido obtenido por reacción de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  con  $Al(n-C_3H_7)_3$  en las cantidades y en las condiciones indicadas en el Ejemplo 4, y se trató la suspensión con 0,082 g de  $TiCl_4$ , añadido a gotas a la temperatura del ambiente. Se mantuvo en agitación a la temperatura del ambiente por una 1/2 hora y luego se calentó la masa hasta 60°C durante una hora. Por último, se enfrió todo, se filtró en una placa porosa y se secó en vacío. El sólido así obtenido contenía 0,90 % en peso de titanio.
- 25.
30. 0,15 g de este sólido se usaron luego para la polimerización de etileno en las mismas condiciones que se han indica-

401491



do en el Ejemplo 1, Se obtuvieron así 100 g de polímero (lo que corresponde a 0,380 g/cc) con viscosidad intrínseca de 2,7 dl/g.

= . =

REIVINDICACIONES

5. Describo el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 22790-A/71 del 6 de Abril de 1.971.
10. 1.- Procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización de olefinas, caracterizado por hacerse reaccionar:
- a) un hidruro o un compuesto organometálico de los metales de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico, con
  - 15. b) un sólido obtenido poniendo en contacto un compuesto de titanio con el producto sólido de la reacción entre un haluro hidratado de magnesio y un compuesto organometálico de los metales de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico,
20. en cantidades correspondientes a una relación molar de compuesto organometálico / H<sub>2</sub>O no inferior a 1, cuyo producto de reacción constituye el catalizador.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro hidratado de magnesio está representado por la fórmula MgX<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, en la que
- X es un halógeno y
  - n es un número superior a 0, comprendido entre 0 y 6.
30. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el haluro de magnesio hidratado es

401491



un cloruro hidratado de magnesio.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el compuesto organometálico que se hace reaccionar con el haluro hidratado de magnesio es un trialkil-

5. aluminio.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la reacción entre el haluro hidratado de magnesio y el compuesto organometálico se realiza en presencia de un diluyente inerte, a temperatura comprendida entre 50° y 150° C, pero preferentemente entre 80° y 100° C.

10.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el compuesto de titanio es el tetracloruro de titanio.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el componente catalítico b) contiene titanio en cantidades comprendidas entre 0,1 % y 10 % en peso.

15.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el componente catalítico b) se obtiene por precipitación del compuesto de titanio sobre el producto sólido obtenido por reacción del haluro hidratado de magnesio y el compuesto organometálico.

20.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que opcionalmente, el componente catalítico a) consiste en la fase líquida de la reacción entre el haluro hidratado de magnesio y el compuesto organometálico.

25.

10.- Procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización de olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

30.



401491



Madrid, a 5 de Abril de 1972  
MONTECATINI EDISON, S.p.A.  
p.a.

~~JOHN E. BERN~~

mpc.