

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑬ A1
		422.345	
	⑫	FECHA DE PRESENTACION	
		16 Enero 1974	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
P 20 43 508.9	2 Septiembre 1970	República Federal Alemana

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		394.575

⑤④ TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA HOMOPOLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS"

⑦① SOLICITANTE (S)
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

⑦② INVENTOR (ES)
1) Dr. Rudolf Amtmann ; 2) Dr. Bernd Diedrich

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
D. Pablo Agudo Obregón



" PROCEDIMIENTO PARA LA HOMOPOLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS".

Int. Cl.: C 08 F

Memoria Descriptiva

Es sabido que pueden polimerizarse ~~alfa-olefinas y~~

5 sus mezclas por el procedimiento de Ziegler de baja presión. Para ello, se emplean como catalizadores compuestos de los elementos de los Grupos Secundarios IV a VI del Sistema Periódico en mezcla con compuestos metalorgánicos de los elementos de los Grupos I a III del Sistema Periódico y se trabaja, en general, en suspensión, en solución o también en fase gaseosa.

10 Se conocen, además, unos procedimientos en los cuales se emplean los componentes del catalizador en unión de una materia sólida inorgánica.

15 En la Patente belga 650.679 y en la Patente francesa 1.448.320, se transforman con compuestos metálicos de transición en catalizadores de Ziegler hidroxiclорuros de metales bivalentes de la fórmula general  $M(OH)Cl$ . Sin embargo, se obtienen elevados rendimientos de polimerización por gramo de catalizador solo cuando se trabaja a presiones de por lo menos 20 atmósferas relativas.

20 Son desventajosos el modo de obtención bastante complicado, del  $Mg(OH)Cl$ , empleado con preferencia, mediante una muy prudente y gradual deshidratación de  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  a 285°C. y,



además, el contenido relativamente elevado de cloro del soporte.

25 Sin embargo, los rendimientos de polimerización siguen siendo poco satisfactorios. Por ejemplo, con 2 mg de Ti fijados sobre 2 g de ácido silícico, se obtienen 340 g de polietileno.

30 Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la homopolimerización y copolimerización de olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , donde R es hidrógeno o un resto de hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, en suspensión o en fase gaseosa, a temperaturas aproximadas de 20 a 200°C, a presiones de hasta aproximadamente 50 atmósferas, en presencia de un catalizador mixto constituido por un catalizador que contiene magnesio y titanio (componente A) y un compuesto metalorgánico de los Grupos I - III del Sistema Periódico (componente B), eventualmente regulando con hidrógeno el peso molecular, caracterizado por el hecho de que el componente A es  
35 obtenido por transformación de compuestos de magnesio que contienen grupos hidroxilicos y libres de halógeno con alcoholatos de titanio tetravalentes sin halógeno, y tetrahalogenuro de  
40 silicio.

La obtención del componente A puede verificarse adicionando con el alcoholato de titanio el compuesto de Mg que contiene grupos hidroxilicos y exento de cloro, en un hidrocarburo inerte y añadiendo a gotas tetracloruro de silicio a esta  
45



suspensión, y agitando, Para la transformación, se recomiendan temperaturas de 0° - 200°C., y preferiblemente de 50° - 150°C., determinando el límite superior de temperatura por la temperatura de descomposición del correspondiente compuesto de titanio.

50 En principio, son posibles temperaturas inferiores a 0°C., pero hay entonces que aceptar más largos tiempos de duración de reacción. A continuación, se sigue agitando la suspensión para la reacción ulterior a 80°C - 150°, y preferiblemente a 50° - 120°C.

55 El tiempo de agitación depende de las temperaturas del ensayo y del grado de transformación deseado y es, convenientemente, de 2 - 20 horas. El grado de transformación aumenta, de manera muy general, al aumentar la temperatura y el tiempo de agitación.

60 Para aislar al componente A, se separan los compuestos solubles en hidrocarburo mediante lavado reiterado con un hidrocarburo inerte. Como hidrocarburos inertes, son adecuados los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, como el pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, así  
65 como los hidrocarburos aromáticos como el benceno y el xilol. También pueden utilizarse fracciones hidrogenadas de aceite Diesel. El lavado con hidrocarburo separa los compuestos de titanio no fijados sobre la materia sólida, y el tetracloruro de silicio.

70 Otra forma de ejecución para la obtención del compo-



nente A consiste en adicionar simultáneamente el compuesto de magnesio suspendido en un hidrocarburo inerte con los alcoholatos de Ti y el tetracloruro de silicio, a temperaturas de 20° - 200°C., y preferiblemente de 20° - 120°C.

75 Para la reacción ulterior, se agita la suspensión a 20° - 150°C.

El producto de reacción insoluble en hidrocarburo vuelve luego a lavarse, como se ha descrito anteriormente. Además, el componente A puede ser obtenido adicionando con tetracloruro de silicio, el compuesto de magnesio en un hidrocarburo inerte, añadiéndose a gotas a esta suspensión el compuesto de titanio, a temperatura de 20° - 200°C., y preferiblemente de 50°C - 120°C., y agitando.

80 Convenientemente, para la obtención del componente A, se transforman de 1 a 4 partes molares del compuesto de magnesio que contiene grupos hidroxilicos con 0,1 - 4 partes molares de alcoholatos de titanio y 0,5 - 5 partes molares de tetracloruro de silicio.

Compuestos de titanio para la obtención del componente A, se emplean alcoholatos de titanio tetravalentes libres de halógeno, como los compuestos de titanio de la fórmula general  $Ti(OR)_4$ , representando R restos de alquilo iguales o distintos con 1 - 6 átomos de carbono y/o alcoholatos de titanio condensados y/o alcoholatos condensados de titanio y de aluminio y/o de titanio y de silicio (obtenidos por ejemplo según



la patente USA 3.458.552).

Mencionense a título de ejemplo el  $Ti(\text{Dibutilo})_4$ ,  
 $[Ti(OR)_3O_{1/2}]_n$  ( $n=2-10$ ) ( $R=1-6$  átomos de C),  $Ti(OR)_3-O-Si(OR)_3$   
( $R=1-6$  átomos de C)  $Ti(OR)_3-O-Al(OR)_2$  ( $R=1-6$  átomos de C).

100 Es particularmente preferido el empleo de  $Ti(\text{Dipropil})_4$  y/o  $Ti(\text{DiC}_4\text{H}_9)_4$ . También pueden emplearse mezclas de alcoholatos de titanio, preferiblemente de isopropilato de titanio y/o isobutilato de titanio con ésteres de ácido silícico y/o alcoholatos de aluminio. Como ésteres de ácidos silícico, y respectivamente alcoholato de aluminio, se emplean preferiblemente  
105  $Si(\text{Dipropil})_4$  y respectivamente  $Al(\text{Dipropil})_3$ .

Para la obtención del componente A, se emplean compuestos de magnesio que contienen grupos hidroxílicos y exentos de hidrógeno. Además de grupos OH, los compuestos de magnesio pueden contener especialmente grupos de nitrato, sulfato, carbonato, óxido, fosfato, silicato o carboxilato.  
110

Es preferible el empleo de compuestos de magnesio con un contenido de grupos hidroxílicos de 0,2 - 2, y preferiblemente 0,5 - 2 mol de grupos OH por átomo-gramo de magnesio, y de un tamaño medio de gránulos de 1 - 100 micras.  
115

La obtención del compuesto de magnesio se verifica por métodos conocidos. Así, la obtención del compuesto de magnesio que contiene grupos hidroxílicos y carbonato puede verificarse, por ejemplo, adicionando soluciones acuosas de sales de magnesio, como  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$ , etc.  
120



$\text{Na}_2\text{CO}_3$  acuoso o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o con mezclas de soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .

75 Los precipitados que se separan son lavados y, a continuación, ampliamente deshidratados y finamente molidos. El secado se realiza convenientemente a temperaturas de 150° - 250°, eventualmente a presión reducida.

80 Como compuestos de magnesio que contienen grupos hidroxilos y de sulfato, pueden emplearse, por ejemplo, cementos de magnesio-óxido-sulfato tratados a temperaturas de 160 - 250°, que se forman al actuar sobre  $\text{MgO}$  solución acuosa de  $\text{MgSO}_4$ . Ventajosamente, se emplea una relación molar  $\text{MgO}:\text{MgSO}_4$  de 3:1 a 5:1.

85 Para la obtención del compuesto de magnesio que contiene grupos  $\text{OH}$ , puede también hacerse reaccionar  $\text{MgO}$  con agua y/o ácido de la fórmula  $\text{HX}$ , representando  $\text{X}$  un nitrato, (carbonato)  $1/2$ ,  $(\text{SiO}_4)_{1/4}$ ,  $(\text{PO}_4)_{1/3}$ , (sulfato)  $1/2$ , resto de carboxilato, preferiblemente acetato. Convenientemente, se transforman por g de  $\text{MgO}$  de 0,5 a 30 m.moles de agua y respectivamente de  $\text{NX}$ .

90 Para la obtención del componente A, se emplean halógenos de silicio y preferiblemente tetracloruro de silicio.

95 El contenido de titanio del componente A puede oscilar entre 0,01 a 10 mg-átomo de titanio por gramo de componente A, pudiendo ser influido por la duración de la reacción, la concentración de los alcoholatos de titanio tetravalentes



exentos de halógeno empleados, y por la relación molar de transformación alcoholato de titanio : tetracloruro de silicio.

La transformación en el grado de valencia inferior activo para la polimerización del compuesto tetravalente de titanio del componente A se verifica convenientemente durante la polimerización por el compuesto metalorgánico (componente B), a temperaturas de 20° - 200°.

Sin embargo, el componente A puede ser tratado también antes de la polimerización con el compuesto metalorgánico a temperaturas de -30° hasta 100°, y preferiblemente de 0° - 20°, y ser empleado a continuación en la polimerización. Cuando se emplean compuestos alúminoorgánicos que contienen cloro, es recomendable lavar el producto de reacción obtenido. En la polimerización, se verifica una activación con ulterior compuesto alúminoorgánico, a temperaturas de 20 - 200°.

La polimerización de olefinas es ejecutada en solución, en suspensión o en fase gaseosa, de manera continua o discontinua, a temperaturas de aproximadamente 20° - 200°, y preferiblemente de aproximadamente 50° - 150°C. La presión es de hasta 50 atmósferas aproximadamente, y preferiblemente de aproximadamente 1,5 - 8 atmósferas. En principio, son también posibles presiones y temperaturas más altas o más bajas que las indicadas.

Para la polimerización en suspensión, son adecuados los disolventes inertes corrientes para el procedimiento de Ziegler, como ya se describió más detalladamente con referen-



cia a la obtención del componente A.

Ejemplo

Copolimerización de etileno/propileno.

125 En un autoclave de vidrio de 1 l, se cargaron 500 ml de aceite Diesel. Después de calentar a 80° y desplazar el aire con etileno, se añadieron 5 mmol de  $Al(C_2H_5)_3$  y 3,5 ml ( $\approx$  0,1 mmol de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador indicada en el Ejemplo 1 b).

130 La polimerización fue ejecutada a 90° mediante introducción de 40g de etileno/h., 1,5 g de propileno/h y tanto hidrógeno que el contenido en la fase gaseosa era del 10% en peso.

Después de 6 horas, se interrumpió la polimerización a una presión de 7 atmósferas.

135 Previa filtración, se obtuvieron 180 g de un copolímero de etileno/propileno de un índice  $\eta$  esp./c de 3,1 dl/g y de una densidad de 0,930  $gcm^{-3}$ .

140 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 20 43 508.9 y tiene la prioridad de fecha 2 Septiembre 1.970 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.



REIVINDICACIONES

=====

145 1.) Procedimiento para la homopolimerización y copo-  
limerización de olefinas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , donde  
R representa hidrógeno o un resto de hidrocarburo con 1 a 8 áto-  
mos de carbono, en solución, en suspensión o en fase gaseosa,  
a temperaturas de aprox. 200 a 200°C., a presiones de hasta aprox.  
50 atmósferas, en presencia de un catalizador mixto, constitui-  
150 do por un catalizador que contiene magnesio y titanio (componente  
A) y un compuesto metalorgánico del Grupo I-III del Siste-  
ma Periódico (componente B), eventualmente regulado con hidró-  
geno el peso molecular, caracterizado por obtenerse el componen-  
te B por transformación de compuestos de magnesio, exentos de  
155 halógeno y que contiene grupos hidroxílicos, con alcoholatos  
de titanio tetravalentes exentos de halógeno y tetrahalogenuro  
de silicio.

2.) " PROCEDIMIENTO PARA LA HOMOPOLIMERIZACION Y CO-  
POLIMERIZACION DE OLEFINAS".

Esta patente de invención consta de 9 hojas foliadas  
y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Enero de 1,974