

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



26 ENE. 1978

(Case F.2157)

CERTIFICADO DE ADICION

CONCEDIDA

ES 11 21 22
NÚMERO **449957** (10) A2
FECHA DE PRESENTACION
20-7-76

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 25388 A/75	(32) FECHA 21 Julio 1975	(33) PAIS Italia
---	------------------------------------	----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA 446.441
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN

"MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 446.441, por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPONENTES DE CATALIZADORES UTILES PARA POLIMERIZAR OLEFINAS"

(71) SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)

**Umberto Ciannini - Enrico Albizzati -
Sandro Parodi - Franco Pirinoli**

(73) TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos componentes de catalizador para la polimerización y copolimerización de olefinas, al método de prepararlos, a los catalizadores obtenidos de éstos y a su empleo en la (co)polimerización de olefinas.

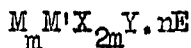
5.

Más concretamente el presente invento se refiere a catalizadores que exhiben una elevada actividad en la polimerización de etileno o alfa-olefinas o mezclas de etileno con alfa-olefinas y/o con diolefinas o multiolefinas.

10.

La solicitud de patente nº 446.441, depositada el 27 de marzo de 1.976, a nombre de la peticionaria, describe sistemas catalíticos aptos para polimerizar olefinas, constituidos por la combinación de un compuesto metalorgánico de un metal de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica y un complejo metálico que tiene la fórmula general:

15.



en donde:

M = Mg, Mn y/o Ca;

20.

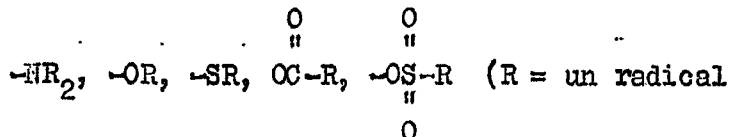
m = un número variable de 0,5 a 2;

M' = Ti, V y/o Zr;

X = Cl, Br o J;

Y = uno o mas átomos o grupos iguales o distintos entre sí elegidos entre átomos de halógeno, átomo de halógeno y contemporáneamente átomos de oxígeno,

25.



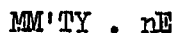
- hidrocarbúrico, en particular un alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo), anión acetilacetato, anión acetilacetato y contemporáneamente átomos de oxígeno; estando presentes dichos grupos o átomos
5. en un número tal que satisfaga la valencia de M' ;
 n = un número variable de 0,5 m a 20 m ;
 E = un compuesto donador de electrones elegido entre las clases de compuestos siguientes:
10. a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos;
b) alcoholes;
c) éteres;
d) aminas;
e) ésteres de ácido carbónico;
f) nitrilos;
15. g) ésteres de ácido fosfórico y fosforoso y oxiclorigenato de fósforo.

La peticionaria ha descubierto ahora, y este es el objeto del presente invento, que es posible utilizar, en lugar de los complejos metálicos antes citados, otros complejos metálicos análogos que, en combinación con compuesto metalorgánicos de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica, proporcionan catalizadores para la polimerización de olefinas, exhibiendo una elevada actividad catalítica.

20.

Los componentes catalíticos de conformidad con el presente invento son complejos de la fórmula general:

25.

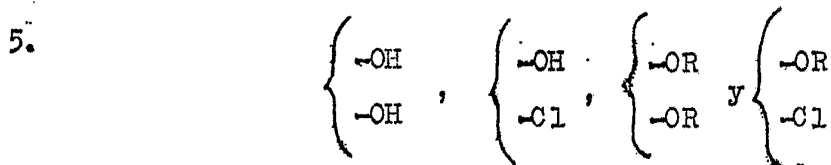


en donde

M = Mg, Mn o Ca;

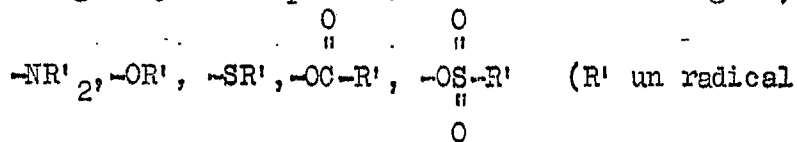
M' = Ti, V o Zr;

T = oxígeno, anión CO_3^{2-} o un par de grupos monovalentes elegidos entre



en donde R es un alquilo, cicloalquilo, arilo o alquil-
larilo, comprendiendo todos estos grupos de 1 a 20
átomos de carbono;

10. Y = uno o más átomos iguales o distintos entre sí
elegidos entre átomos de halógeno, átomos de
halógeno y contemporáneamente átomos de oxígeno,



15. hidrocarbúrico, en particular un alquilo, arilo,
cicloalquilo o aralquilo), anión acetilacetato,
anión acetilacetato y contemporáneamente átomos
de oxígeno; estando presentes dichos grupos o átomos
en número tal que satisfaga la valencia de M';

n = un número variable de 0,5 a 20;

E = un compuesto donador de electrones elegido entre
las clases de compuestos siguientes:

25. a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos;
b) alcoholes;
c) éteres;
d) aminas;
e) ésteres de ácido carbónico;

f) nitrilos,

g) ésteres de ácido fosfórico y fosforoso y oxiclорuro de fósforo.

- En el campo de las clases antes citadas de compuestos donadores de electrones se han obtenido resultados particularmente interesantes con ésteres alquílicos de ácidos alifáticos o aromáticos en donde el alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono; ésteres ROR' en donde R y R' iguales o distintos entre sí, pueden ser alquilos con 1 a 8 átomos de carbono o arilos; nitrilos aromáticos; ésteres alquílicos de ácido fosfórico o fosforoso en donde el alquilo contenga de 1 a 8 átomos de carbono.
5. 10.

- Los compuestos típicos de las clases antes citadas que proporcionan los mejores resultados con respecto a la actividad de los catalizadores de éstos obtenidos son los siguientes:
- 15.

acetato de etilo, benzoato de etilo, metanol, etanol, éter etílico, tetrahidrofurano, piridina, etilen-carbonato, benzonitrilo, oxiclорuro de fósforo.

- Los complejos antes citados pueden prepararse haciendo reaccionar cantidades equimolares de compuesto ME y $M'Y$, a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y $150^{\circ}C$, en particulares disolventes E que actúan como compuestos donadores de electrones y se aíslan mediante cristalización en dicho disolvente o mediante evaporación de dicho disolvente o mediante precipitación con un disolvente en donde son insolubles los complejos.
20. 25.

Cuando el compuesto ME o compuesto $M'Y$ sea poco soluble en el disolvente E , es aconsejable llevar a cabo

la reacción antes citada en otro disolvente donador de electrones E' apropiado, con el fin de obtener el complejo NM'TY.nE' que, después del aislamiento, se trata a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 150°C

5. con un exceso de disolvente E que separa el disolvente E'. Para efectuar esta separación también es posible adicionar un exceso de disolvente E a la solución del complejo MM'TY.nE' en el disolvente E'.

- También es posible hacer reaccionar los compuestos
10. MT y M'Y en una relación molar distinta de 1:1 y obtener todavía componentes catalíticos dotados de buena actividad: en este caso, mediante cristalización o evaporación del disolvente o mediante precipitación con un disolvente apropiado se aísla una mezcla que está constituida por el complejo
15. deseado (o el complejo conteniendo el disolvente E') y por un complejo constituido por el compuesto MT o el compuesto M'Y y el disolvente E (o el disolvente E').

- Entre los compuestos de Ti, V o Zr útiles para preparar los complejos antes descritos pueden citarse los siguientes:
20. $TiCl_3$, $TiCl_4$, $TiOCl_2$, $TiBr_4$, TiI_4 , Cl_3TiOCH_3 , $Cl_2Ti(OC_4H_9)_2$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Cl_3TiN(C_6H_5)_2$, $Cl_3TiOCOC_6H_5$, $Cl_3TiSC_6H_5$, Cl_3 -Ti-acetilacetato, $Cl_3TiOSO_2C_6H_5$, $Cl_3TiOC_6H_5$, VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$, $Cl_2VOC_4H_9$, $V(OC_4H_9)_3$, ClV (acetilacetato) $_2$, $Cl_2VOCOC_6H_5$, VO-acetilacetato, $ZrCl_4$,
25. $Cl_3ZrOC_4H_9$.

A continuación se exponen algunos ejemplos de complejos metálicos comprendidos en la fórmula general anteriormente expuesta:

- $MgTiOCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$
 $MgTiOCl_3 \cdot 4CH_3COOC_2H_5$
 $MgTiOCl_3 \cdot 5C_2H_5OH$
 $MgTiCl_5OH \cdot 2CH_3COOC_2H_5$
 5. $MgTi(OC_2H_5)_2(OCH_3)Cl_3 \cdot CH_3COOC_2H_5$
 $MgTiCl_4(OC_2H_5)_2 \cdot CH_3COOC_2H_5$
 $MgTiOCl_3 \cdot 2(n-C_3H_7)_2O$
 $MgTiOCl_3 \cdot 5POCl_3$

Los compuestos metalorgánicos particularmente apropiados para la preparación de los catalizadores según este invento son, por ejemplo:

- $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(i-C_4H_9)_2Cl$,
 $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_2H_5)_2Br$,
 $(C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_2Al-N-Al(C_2H_5)_2$,
 15. $(C_2H_5)_2Al-O-\overset{O}{\parallel}Al(C_2H_5)_2$, $LiAl(i-C_4H_9)_4$, $Li-i-C_4H_9$,
 $Zn(C_4H_9)_2$. O

La relación molar entre el compuesto metalorgánico y el complejo que contiene Ti, V o Zr no es crítica y en el caso de la (co)polimerización de etileno y alfa-olefinas está comprendida, de preferencia, entre 10 y 100.

Los catalizadores de conformidad con este invento se utilizan en la (co)polimerización de olefinas, en particular de etileno, propileno, buteno-1 y 4-metilpenteno-1, según técnicas convencionales, o sea en fase líquida, en presencia o ausencia de un disolvente inerte, o en fase gaseosa. En calidad de disolvente inerte puede utilizarse ventajosamente un hidrocarburo alifático o cicloalifático como,

por ejemplo, hexano, heptano, ciclohexano.

La temperatura de la (co)polimerización puede estar comprendida entre -80° y 200° C, de preferencia entre 50° y 100° C, operando a la presión atmosférica o bajo presión.

5. Durante la (co)polimerización se regula el peso molecular según métodos conocidos, operando, por ejemplo, en presencia de haluros de alquilo, compuestos metalorgánicos de Zn o Cd, o hidrógeno.

10. Los ejemplos siguientes se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento industrial, sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1.

15. Se suspendieron 2,02 g (50,1 m.moles) de MgO, en atmósfera de nitrógeno, en 160 cc de acetato de etilo anhidro.

Se instilaron 5,57 cc (50,1 m.moles) de $TiCl_4$ y se hizo reaccionar el conjunto durante 3 horas a 40° C; de este modo se obtuvo una solución amarilla.

20. Se aisló el producto reaccional mediante evaporación del disolvente y el polvo amarillo resultante exhibió con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula $MgTiOCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$.

25. En la tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba I).

EJEMPLO 2.

Se disolvieron 1,75 g (11,3 m.moles) de $TiCl_3HR$, en atmósfera de nitrógeno, en 250 cc de acetato de etilo anhidro a 60° C.

Se adicionó sucesivamente 0,46 g (11,3 m.moles) de MgO. Se hizo reaccionar a 60°C durante 20 horas, obteniéndose de este modo una solución negra, que luego se evaporó hasta sequedad.

5. El polvo negro resultante reveló, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula $MgTiOCl_3 \cdot 4CH_3 - COOC_2H_5$.

En la Tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba II).

10.

EJEMPLO 3.

Se disolvieron 1,85 g (12 m.moles) de $TiCl_3$, en atmósfera de nitrógeno, en 180 cc de alcohol etílico anhidro a 60°C. A continuación, se le adicionaron 0,484 g (12 m.moles) de MgO. Se hizo reaccionar a 60°C durante 8 horas, obteniéndose de este modo una solución parda y un polvo, en suspensión, también de color pardo.

15.

Se evaporó esta suspensión hasta sequedad y el polvo pardo resultante reveló, con el análisis una composición correspondiente a la fórmula $MgTiOCl_3 \cdot 5C_2H_5OH$.

20.

En la Tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba III).

EJEMPLO 4.

Se disolvió parcialmente 1,88 g (24,4 m.moles) de HO-Mg-Cl, en atmósfera de nitrógeno, en 160 cc de acetato de etilo anhidro a 60°C.

25.

Se instilaron 2,68 cc (24,4 m.moles) de $TiCl_4$ y

se hizo reaccionar el conjunto durante 3 horas y 30 minutos: luego se evaporó hasta sequedad la solución de color amarillo resultante.

5. Se obtuvo un polvo amarillo que, con el análisis, exhibió una composición correspondiente a la fórmula $MgTiCl_5 \cdot OH \cdot 2CH_3COOC_2H_5$.

En la Tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba IV).

10. EJEMPLO 5.

Se suspendieron 1,68 g (14,7 m.moles) de $Mg(OC_2H_5)_2$ en atmósfera de nitrógeno, en 100 cc de acetato de etilo anhidro a 60°C.

15. A esta solución se instiló una solución de 2,73 g (14,7 m.moles) de Cl_3TiOCH_3 en 50 cc de acetato de etilo. Se hizo reaccionar durante 4 horas a 60°C, obteniéndose de este modo una solución incolora.

20. Se aisló el producto reaccional mediante evaporación del disolvente y el polvo blanco resultante reveló, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula $MgTi(OC_2H_5)_2(OCH_3)Cl_3 \cdot CH_3COOC_2H_5$.

En la Tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba V).

25. EJEMPLO 6.

Se suspendieron 3,6 g (33 m.moles) de $Mg(OC_2H_5)_2$ en atmósfera de nitrógeno, en 200 cc de acetato de etilo anhidro a 60°C, y se instilaron 3,6 cc (33 m.moles) de $TiCl_4$.

Se hizo reaccionar a 60°C durante 4 horas, obteniéndose de este modo una solución de color pardo claro.

5. Se aisló el producto reaccional mediante la evaporación del disolvente y el polvo pardo resultante, exhibió, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula $MgTiCl_4 \cdot (OC_2H_5)_2 \cdot CH_3COOC_2H_5$.

En la Tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba VI).

10. EJEMPLO 7.

Se adicionaron 0,5 g del complejo $MgTiOCl_3 \cdot 4CH_3COOC_2H_5$ (preparado según el ejemplo 2) a 20 cc de éter di-propílico anhidro; se hizo reaccionar el conjunto a 60°C durante 8 horas y de este modo se obtuvo una solución negra.

15. La reacción de reemplazo se terminó evaporando $CH_3COOC_2H_5$, aislándose luego el producto resultante mediante la evaporación del éter di-propílico.

De este modo se obtuvo un polvo negro que, con el análisis, reveló una composición correspondiente a la fórmula $MgTiOCl_3 \cdot 2(n-C_3H_7)_2O$.

20.

En la Tabla se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico (Prueba VII).

EJEMPLO 8.

25. Se adicionó 1,2 g del complejo $MgTiOCl_3 \cdot 4CH_3COOC_2H_5$ (preparado según el ejemplo 2) a 20 cc de oxiclورو de fósforo, se hizo reaccionar el conjunto a 60°C durante 8 horas, obteniéndose así una solución verde.

La reacción de reemplazo se terminó evaporando el

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ y el producto se aisló sucesivamente mediante evaporación del oxiclорuro de fósforo.

Se obtuvo un polvo pardo claro que, con el análisis, reveló una composición correspondiente a la fórmula $\text{MgTiOCl}_3 \cdot$

5. 5POCl_3 .

La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (Prueba VIII).

Polimerización de etileno

10. En una autoclave de acero inoxidable, con 3 litros de capacidad, equipada con agitador de ancla y calentada a la temperatura deseada se introdujo una cantidad apropiada de los complejos catalíticos preparados en los ejemplos precedentes y 1000 cc de n-heptano desulfurado, anhidro y desai-

15. reado, junto con 1 o 2 cc de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, en atmósfera de nitrógeno. Se adicionó hidrógeno y etileno a la presión parcial prefijada y se mantuvo constante la presión total durante toda la polimerización mediante la continua alimentación de etileno.

20. Después de 4 horas de reacción se interrumpió la polimerización, se filtró y se secó el polímero resultante.

25. La viscosidad inherente del polímero η_{in} se determinó en tetrahidronaftaleno a 135°C , utilizando concentraciones de 0,25 g de polímero en 100 cc de disolvente; el rendimiento se expresa en gramos de polímero obtenido por gramo de Ti.

Las condiciones operativas y los resultados de las distintas pruebas se exponen en la Tabla siguiente.

TABLA

Prue ba	Complejo catalítico			Al al- qui lo	Polimerización				Polímero		
	Tipo	mg	%Ti		Al(i- C ₄ H ₉) ₃	Eti- leno Atm.	Hi- dró- ge- no Atm.	Tem- pera- tura °C	Tiem- po req. h.	Pro- duc- to g	N. al/g
I	MgTiOCl ₄ · 2CH ₃ COOC H ₅	26	11,4	2 cc	10	3	85	4	270	1,82	91000
II	MgTiOCl ₃ · 4CH ₃ COOC H ₅	50	13,2	1 cc	10	3	100	4	420	2,10	63500
III	MgTiOCl ₃ · 5C ₂ H ₅ OH	47	10,9	1 cc	10	3	95	4	280	1,95	55000
IV	MgTiCl ₅ OH · 2CH ₃ - COOC ₂ H ₅	17	11,05	2 cc	10	3	85	4	320	2,05	170000
V	MgTi(OC ₂ H ₅) ₂ (OCH ₃) ₂ · Cl ₃ · CH ₃ COOC ₂ H ₅	50	11,80	1 cc	10	3	100	4	240	2,13	40000
VI	MgTiCl ₄ (OC ₂ H ₅) ₂ · CH ₃ COOC ₂ H ₅	54	12,16	2 cc	10	3	85	4	310	2,63	47500
VII	MgTiOCl ₃ · 2CH ₃ CH ₂ - CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	47	11,9	2 cc	10	3	100	4	170	1,90	30000
VIII	MgTiOCl ₃ · 5POCl ₃	49	5,50	2 cc	10	3	95	4	210	2,05	77000

REIVINDICACIONES PRACTICA ESPAÑOLA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud italiana nº 25588 A/75 de fecha 21 de Julio de 1975.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 446.441, por "Procedimiento para preparar componentes de catalizadores útiles para polimerizar olefinas", cuyas mejoras comprenden la preparación de componentes de catalizador según la fórmula general dada en la patente principal, con estructura

10.



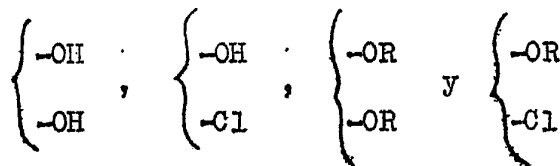
en donde

M = Mg, Mn o Ca;

15.

M' = Ti, V o Zr;

T = oxígeno, anión CO₃" o un par de grupos monovalentes elegidos entre



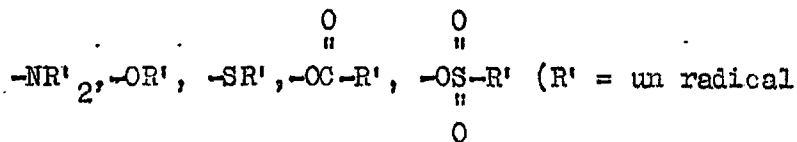
20.

en donde R es un alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilario, comprendiendo todos estos grupos de 1 a 20 átomos de carbono;

Y = uno o mas átomos iguales o distintos entre sí elegidos entre átomos de halógeno, átomos de

25.

halógeno y contemporáneamente átomos de oxígeno,



- hidrocarbúrico, en particular un alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo), anión acetilacetato, anión acetilacetato y contemporáneamente átomos de oxígeno; estando presentes dichos grupos o átomos
5. en número tal que satisfaga la valencia de M';
n = un número variable de 0,5 a 20;
E = un compuesto donador de electrones elegido entre;
- a) ésteres de ácidos orgánicos carboxílicos;
b) alcoholes;
10. c) éteres;
d) aminas;
e) ésteres de ácido carbónico;
f) nitrilos;
g) ésteres de ácido fosfórico y fósforoso y oxiclóruo de
15. fósforo,
- caracterizadas porque el compuesto MI se hace reaccionar, a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 150°C, con el compuesto M'Y en el disolvente donador de electrones E seleccionado, y se aísla el complejo resultante de dicho disolvente mediante cristalización en el mismo disolvente o mediante evaporación de dicho disolvente o mediante precipitación con un disolvente en donde sean insolubles los complejos.
- 20.
2. Mejoras, de conformidad con la reivindicación
25. 1, caracterizadas porque en su realización el compuesto MI se hace reaccionar, a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 150°C, con el compuesto M'Y en un disolvente donador de electrones E' apropiado en donde

son solubles ambos reactivos y se adiciona, subsiguientemente, un exceso del disolvente donador de electrones E seleccionado al complejo aislado $MM'TY.nE'$ o a la solución del complejo $MM'TY.nE'$ en el disolvente E' .

5. 3.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas en que los reactivos MT y M'Y se utilizan en una relación molar MT/M'Y igual a 1:1.

10. 4.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas, en una variante de su realización porque los reactivos MT y M'Y se utilizan en una relación MT/M'Y diferente de 1:1.

5.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 446.441, por "Procedimiento para preparar componentes de catalizadores útiles para polimerizar olefinas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 Julio 1976

p.a.

JAIIME ISERN

D. P.

Firmado: JOSE L. MCRA

mpc.