



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO -450.193	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 27-7-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 31891/75	30-7-75	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN CATALIZADOR ZIEGLER SOPORTADO"

71 SOLICITANTE (S) BP CHEMICALS LIMITED (Case CHE 3974)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Britannic House, Moor Lane, Londres EC2Y 9BU., Inglaterra

72 INVENTOR (ES) David Leslie Hyde y Kenneth Clark Kirkwood

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-63.604)

La presente invención se refiere a un catalizador de polimerización Ziegler soportado, y al uso del catalizador en la polimerización de 1-olefinas.

5 Se ha sabido durante mucho tiempo que pueden polimerizarse olefinas tales como el etileno poniéndolas en contacto, en condiciones de polimerización, con un catalizador que comprende un compuesto de un metal de transición, por ejemplo tetracloruro de titanio, y un co-catalizador o activador, por ej. un compuesto organometálico tal como el trietil-aluminio. Los catalizadores de este tipo se denominan generalmente catalizadores Ziegler, y así se denominarán en toda esta Memoria descriptiva. El catalizador y el co-catalizador conjuntamente se denominarán catalizadores Ziegler activados. También es conocida la deposición de tales catalizadores sobre materiales de soporte tales como carburo de silicio, fosfato de calcio, carbonato de magnesio o de sodio. En la Memoria descriptiva de la Patente Británica 969.764 se describe un catalizador del tipo Ziegler soportado que comprende (a) el producto de la reacción, efectuada en un hidrocarburo líquido inerte en ciertas condiciones, entre un compuesto de halogenuro u oxihalogenuro de un metal de los grupos IVa, Va y VIa del Sistema Periódico según Mendeleev, y un óxido inorgánico en partículas, finamente dividido y seco (tal como se define en la misma), distinto de la sílice, alúmina, o alúmina-sílice, que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 1 micra y que tiene sobre sí grupos hidroxilo superficiales, y (b) (como co-catalizador) un compuesto organometálico o un hidruro de metal tal como se define en ella. Se dice que son ejemplos de óxidos inorg

10

15

20

25

30

gánicos adecuados el óxido de titanio, óxido de zirconio, el óxido de torio y el óxido de magnesio.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador Ziegler soportado perfeccionado.

5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un catalizador de Ziegler soportado, que comprende impregnar un material de soporte que contiene magnesio con el producto de la reacción entre un compuesto de metal de transición que con-
10 tiene halógeno, distinto de un compuesto que contenga flúor, y un alcohol alifático, en condiciones sustancialmente anhidras.

El material de soporte que contiene magnesio puede ser, por ejemplo, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de
15 magnesio, hidroxiclорuro de magnesio, carbonato de magnesio, halogenuros de magnesio hidratados, sales de magnesio de ácidos orgánicos o sales de magnesio calcinadas, por ejemplo cloruro u oxalato de magnesio calcinado. Los mate-
20 riales de soporte que contienen magnesio preferidos son el óxido de magnesio, y el producto del calentamiento conjunto de cloruro de magnesio anhidro y un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de 150 a 1.000°C. El óxi-
do de magnesio se prefiere de modo particular. Calidades
25 de óxido de magnesio que pueden emplearse en la presente invención tienen preferiblemente un tamaño de partículas mayor de 0,01 micra, por ejemplo de 0,01 a 500 micras, y lo más preferible de 1 a 100 micras. Se prefiere particularmente el óxido de magnesio con un área superficial en
30 el intervalo de 1 a 1.000 metros cuadrados por gramo y un

contenido de hidroxilo inferior a 0,2 grupos OH por átomo de magnesio. Se prefiere emplear óxido de magnesio que se haya obtenido por descomposición térmica de hidróxido de magnesio, aunque también son adecuados los óxidos de magnesio obtenidos, por ejemplo, descomponiendo térmicamente carbonato de magnesio, nitrato de magnesio o carbonato básico de magnesio, o por combustión de magnesio metálico.

El compuesto de metal de transición que contiene halógeno tiene que reaccionar con el alcohol alifático en las condiciones de reacción empleadas. Durante la reacción se forma halogenuro de hidrógeno, y éste puede desprenderse en forma de halogenuro de hidrógeno gaseoso, o quedar en disolución si la reacción se efectúa en un disolvente o un alcohol en exceso, o bien el halogenuro de hidrógeno puede formar un complejo con el producto de reacción. Es adecuado que el compuesto de metal de transición que contiene halógeno sea un compuesto que contiene halógeno de un metal de los grupos 4A, 5A ó 6A del Sistema Periódico de Mendeleev. Son ejemplos de compuestos adecuados los halogenuros, halo-alcóxidos u oxihalogenuros de titanio, vanadio, zirconio y cromo, o sus mezclas. Los compuestos de metal de transición que contienen halógeno preferidos son los que tienen la fórmula general $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, donde $0 \leq n < 4$ y R es un grupo de hidrocarburo, preferiblemente un grupo alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Lo más preferible es que n tenga cualquier valor de 0 a 3 inclusive. Son ejemplos de compuestos de metal de transición preferidos el $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(iOPr)Cl_3$, $ZrCl_4$ y $VOCl_3$, o sus mezclas.

La cantidad empleada de compuesto de metal de

transición que contiene halógeno es, adecuadamente, al me-
nos suficiente para dar una concentración de metal de
transición en el catalizador final en el intervalo de 0,1
a 30%, preferiblemente de 0,5 a 15%, y lo más preferible-
5 mente de 1 a 7%, basado en el peso total de catalizador.
Si se desea, puede emplearse un exceso, por ejemplo hasta
100 veces la concentración en el catalizador final, de
compuesto de metal de transición que contiene halógeno,
siempre que el catalizador final contenga de 0,1 a 30% de
10 metal de transición.

El alcohol alifático empleado en la presente in-
vención es, adecuadamente, un alcohol de cadena recta o
ramificada que contiene hasta 12 átomos y preferiblemente
1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, iso-
15 propanol e isobutanol.

Adecuadamente, la cantidad de alcohol empleada es
de 0,1 a 4,0 moles, preferiblemente de 1,0 a 3,5, y lo más
preferible de 1,5 a 3,0 moles por mol de compuesto de me-
tal de transición.

20 La impregnación del material de soporte que con-
tiene magnesio puede efectuarse, por ejemplo, haciendo
reaccionar el compuesto de metal de transición que contie-
ne halógeno con el alcohol alifático, en presencia del ma-
terial de soporte que contiene magnesio. Alternativamente,
25 puede hacerse reaccionar el compuesto de metal de transi-
ción que contiene halógeno y el alcohol alifático, y aña-
dirse después al material de soporte que contiene magnesio.

La reacción entre el compuesto de metal de tran-
sición que contiene halógeno y el alcohol alifático se efec-
30 túa preferiblemente en presencia de un disolvente inerte,

siendo ejemplos de disolventes adecuados el hexano, ciclohexano, isobutano, isopentano, tolueno y los disolventes mixtos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. La reacción puede efectuarse a cualquier temperatura que se desee. Se ha encontrado que normalmente son satisfactorias las temperaturas en el intervalo de 0 a 150°C.

La impregnación del material de soporte que contiene magnesio se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 240°C, y más preferiblemente en el intervalo de 40 a 140°C. La impregnación puede efectuarse en presencia de un diluyente inerte o un disolvente del producto de reacción entre el compuesto de metal de transición que contiene halógeno y el alcohol. Son diluyentes inertes adecuados (que en algunos casos son también disolventes de dicho producto de reacción), por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos saturados tales como el éter de petróleo, butano, pentano, hexano, heptano, metilciclohexano, y los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, tolueno y xileno. Cuando se emplea un diluyente o disolvente inerte, con frecuencia es conveniente efectuar la impregnación del material de soporte que contiene magnesio a la temperatura de reflujo del disolvente.

Preferiblemente, cualquier exceso de compuesto de metal de transición que quede en el catalizador después de la impregnación (es decir compuesto del metal de transición que no haya reaccionado o que no haya sido absorbido por el material de soporte) se elimina del catalizador, por ejemplo por lavado con disolvente, filtración, centrifugación, o cualquier otra técnica conveniente que no tenga un efecto perjudicial para el catalizador.

Todas las fases de la preparación del catalizador se efectúan preferiblemente en ausencia de humedad.

La presente invención proporciona también un procedimiento de polimerización de 1-olefinas que comprende poner en contacto, en condiciones de polimerización, el material monómero con el catalizador Ziegler soportado de la presente invención, en presencia de un activador de catalizador Ziegler.

El procedimiento de polimerización según la presente invención puede aplicarse a la polimerización de 1-olefinas, por ej. etileno o propileno, o mezclas de olefinas, por ej. etileno con otras 1-olefinas, por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-penteno-1, 1,3-butadieno, ó isopreno. El procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno con hasta 40% en peso (basado en el monómero total) de comonómeros, es decir, de otra u otras 1-olefinas.

Como en el caso de otros catalizadores Ziegler soportados, el catalizador de la presente invención tiene que activarse con un activador de catalizador Ziegler. Los activadores de catalizador Ziegler, y los métodos por los que se usan para activar catalizadores Ziegler, son muy conocidos. Son ejemplos de activadores de catalizadores Ziegler los derivados orgánicos de metales de los Grupos I, II, III y IV del Sistema Periódico. Se prefieren particularmente los trialcoxilaluminios o un halogenuro de alcohol-aluminio, por ej. trietil- o tributil-aluminio.

Las condiciones de polimerización pueden estar

de acuerdo con las técnicas conocidas empleadas en polimerización con catalizador Ziegler soportado. La polimerización puede efectuarse en fase gaseosa, o en presencia de un medio de dispersión en el que es soluble el monómero. Como medio de dispersión líquido puede usarse un hidrocarburo inerte que es líquido en las condiciones de polimerización, o el propio monómero o monómeros mantenidos en estado líquido a su presión de saturación. Si se desea, la polimerización puede efectuarse en presencia de hidrógeno gaseoso u otro agente de transferencia de cadena, para variar el peso molecular del polímero producido.

Preferiblemente, la polimerización se efectúa en condiciones tales que el polímero se forma en forma de partículas sólidas en suspensión en un diluyente líquido. En general, el diluyente se selecciona de parafinas y cicloparafinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono por molécula. Diluyentes adecuados comprenden, por ejemplo, el isopentano, isobutano y ciclohexano. Se prefiere el isobutano.

La polimerización puede realizarse en condiciones continuas o discontinuas.

Los métodos para recuperar la poliolefina producto son bien conocidos en la técnica.

El catalizador de polimerización de la presente invención puede usarse para fabricar, con alta productividad, polímeros y copolímeros de etileno de alta densidad que tienen propiedades que los hacen adecuados para moldeo por inyección. Los catalizadores tienen una alta actividad, y son capaces, en condiciones de proceso en forma de partículas, de producir polímeros que tienen una

distribución comercialmente útil de tamaños de partículas.

La invención se ilustra además por medio de los Ejemplos siguientes, en los que el Índice de Fluidéz ($MI_{2,16}$) y el Índice de Fluidéz a alta carga ($MI_{21,6}$) se determinaron según el método ASTM 1238, usando cargas de 2,16 kg y 21,6 kg. respectivamente; las unidades son gramos por 10 minutos.

Ejemplo 1

Un óxido de magnesio conocido como Maglite D, suministrado por Plasticchem Ltd., Esher, Surrey, Inglaterra, y fabricado por descomposición térmica de hidróxido de magnesio, se secó a una presión de 100 mm Hg a 150°C durante 1,5 h., y después se enfrió hasta la temperatura ambiente en un desecador.

150 ml de ciclohexano seco y 57 ml de isopropanol se añadieron a un matraz que se había lavado con nitrógeno seco. Se añadieron lentamente con agitación 36,4 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se calentó a reflujo durante 0,5 horas, momento en que parte, pero no la totalidad, del HCl producido, se había eliminado por ebullición. Se cree que el producto es un complejo de $Ti(OPr^i)_2Cl_2, HCl$ y Pr^iOH en exceso. Después se añadieron 10 g del óxido de magnesio seco, y la mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas más. Después de enfriar, el catalizador se lavó seis veces con ciclohexano (partes alícuotas de 150 mL), y en ese momento la concentración de titanio en el líquido de lavado era de menos de 1 g/litro. El catalizador se almacenó bajo nitrógeno y se usó en forma de una suspensión en ciclohexano.

La polimerización se efectuó en un recipiente de

1 reacción de acero inoxidable de 2 litros, con agitación.
El catalizador sólido se añadió en forma de una suspensión
en ciclohexano al reactor purgado con gas inerte, y se man-
tuvo a 60-75°C. Después se añadió isobutano (1 litro) que
5 contenía trietilaluminio, y la mezcla se llevó hasta la tem-
peratura de reacción. Se añadió hidrógeno ($4,2 \text{ kg/cm}^2$) y la
presión total se llevó hasta 42 kg/cm^2 por adición de eti-
leno. Se añadió continuamente etileno para mantener esta
presión a medida que progresaba la reacción. Los resultados
10 se indican en la Tabla.

Ejemplo 2

Una cantidad de óxido de magnesio conocida como Ma-
glite K (10 g) se puso en suspensión en 100 ml de ciclohexa-
no seco y se introdujo en un recipiente de reacción purgado
15 con nitrógeno. Por medio de un embudo de goteo se añadieron
lentamente 12,2 ml de TiCl_4 . Luego se añadieron 19,1 ml de
isopropanol durante 15 minutos por medio de un embudo de go-
teo. La mezcla se puso a reflujo durante 2 horas, y durante
este tiempo parte de HCl se eliminó por ebullición, aunque
20 otra parte quedó asociada con el $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}_2$ producido y
el Pr^iOH en exceso.

El catalizador se lavó con porciones de 150 ml de
ciclohexano para eliminar los compuestos de titanio que no
habían reaccionado, hasta que la concentración de titanio en
25 los líquidos de lavado era de menos de 1 g/litro, y se alma-
cenó bajo nitrógeno.

La polimerización se efectuó como en el Ejemplo 1;
los resultados se dan en la Tabla.

Ejemplo 3

30 31,7 g de ZrCl_4 se mezclaron con 37,8 g de TiCl_4
en una caja de manipulación con guantes. Se añadieron
100 ml de ciclohexano y después 44,8 g de isopropanol por

medio de un embudo de goteo. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1/2 hora, y durante este tiempo una parte, aunque no la totalidad, del HCl producido se eliminó por ebullición. Se añadieron 10,9 g de MgO (Maglite K, Plasticchem Ltd., Esher, Surrey) en forma de una suspensión en 50 ml de ciclohexano seco. La mezcla se puso a reflujo durante una hora más. El catalizador se lavó después con porciones de 150 ml de ciclohexano de nueva aportación para eliminar los compuestos de metal de transición no absorbidos, y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. La polimerización se realizó como en el Ejemplo 1; los resultados se dan en la Tabla.

Ejemplo 4

6,3 ml de VOCl_3 se añadieron a 29,2 ml de TiCl_4 en un embudo de goteo y se añadieron lentamente a una mezcla, agitada y purgada con nitrógeno, de 57,0 ml de isopropanol en 100 ml de ciclohexano. Se formó un precipitado y se disolvió calentando la mezcla hasta alrededor de 60°C . Se añadieron 10,0 g de MgO Maglite K (Plasticchem Ltd., Esher, Surrey) en forma de una suspensión en 50 ml de ciclohexano seco, y la mezcla se calentó bajo reflujo durante 3 horas. Parte del HCl se expulsó por ebullición, pero el resto quedó asociado con la mezcla. El catalizador se lavó con ciclohexano de nueva aportación (porciones de 150 ml) para eliminar los compuestos de metal de transición que no habían reaccionado. El catalizador se almacenó bajo nitrógeno en forma de una suspensión en ciclohexano.

Los ensayos de polimerización se efectuaron como en el Ejemplo 1; los resultados se dan en la Tabla.

TABLA

Ejemplo	Peso (g)		Tem. de reacción °C	Duración del experimento minutos	Peso de polímero (g)	MI _{2,16}	MI _{21,6}
	Catalizador	AlEt ₃					
1	0,085	0,167	86	40	489	3,2	24
2	0,098	0,167	92,0	60	448	2,1	25
3	0,112	0,334	84,0	60	259	1,5	26
4	0,043	0,167	89,5	60	241	0,48	28

Ejemplo	Análisis granulométrico (% peso/peso de polímero)			
	>1000µm	1000-500µm	500-250µm	250-106µm
1	18,6	60,8	20,2	0,4
2	11	47	38	4
3	1	18	46	33
4	41	48	6	4

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento de producción de un catalizador Ziegler soportado, que comprende impregnar un material de soporte que contiene magnesio con el producto de la reacción de un compuesto de metal de transición que
10 contiene halógeno, distinto de un compuesto que contiene flúor, con un alcohol alifático, en condiciones sustancialmente anhidras.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material de soporte es óxido de magnesio.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el óxido de magnesio es el producto de la descomposición térmica del hidróxido de magnesio.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material de soporte es el producto del calentamiento conjunto de cloruro de magnesio y un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de 150° a
20 1000°C.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2ª ó 3ª, en el que el óxido de magnesio tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 100 micras, un área superficial de 1 a 1000 metros cuadrados/gramo, y un contenido de hidroxilo de menos de 0,2 grupos OH por átomo
25 de magnesio.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
30 reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de

metal de transición que contiene halógeno es un halogenuro, oxihalogenuro o alcoxihalogenuro de titanio, vanadio, zirconio o cromo.

5 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio que tiene la fórmula general $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, donde $0 \leq n \leq 4$ y R es un grupo alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

10 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que n tiene cualquier valor de 0 a 3 inclusive.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el compuesto de titanio es tetracloruro de titanio.

15 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de metal de transición que contiene halógeno empleado es al menos suficiente para dar una concentración de metal de transición, en el catalizador final, en el intervalo de 0,5 a 15%, basada en el peso total de catalizador.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcohol alifático contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

25 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que el alcohol es metanol, etanol, isopropanol o isobutanol.

30 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de alcohol empleada está en el intervalo de 0,1 a 4,0 moles

1 por mol de compuesto de metal de transición que contiene haló
geno empleado.

5 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
en el que el compuesto de metal de transición que contiene
halógeno es tetracloruro de titanio, y el alcohol alifático
es isopropanol.

15ª.- Un procedimiento de producción de un catali
zador Ziegler soportado.

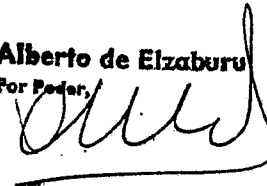
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas má-
quina por una sola cara.

Madrid, 10. AGO. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
For Peder.



05087

TGG.