

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 453.941	(12) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 3-12-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.657  
Case BPC  
4017

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 49813/75	(32) FECHA 4-12-75	(33) PAIS Gran Bretaña
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN CATALIZADOR DE ZIEGLER SOBRE SOPORTE"		
(71) SOLICITANTE (S) THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Britannic House, Moor Lane, Londres EC2Y 9BU, Inglaterra		
(72) INVENTOR (ES) John Gabriel Speakman		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de -  
producción de un catalizador Ziegler soportado, y al empleo del ca-  
talizador en la polimerización de olefinas.

5 Es sabido desde hace tiempo que las olefinas tales como  
el etileno pueden polimerizarse poniéndolas en contacto, en condi-  
ciones de polimerización, con un catalizador que comprende un com-  
puesto de un metal de transición, por ej. tetracloruro de titanio,  
y un co-catalizador o activador, por ej. un compuesto organometáli-  
co, tal como trietilaluminio. Los catalizadores de este tipo se de-  
10 nominan generalmente catalizadores Ziegler, y por este nombre se co-  
nocerán en todas esta memoria descriptiva. Es sabido también que  
los catalizadores Ziegler pueden depositarse sobre materiales de so-  
porte tales como carburo de silicio, fosfato de calcio, carbonato  
de sodio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, hidroxiclорuro  
de magnesio y cloruro de magnesio, para dar los llamados "cataliza-  
dores Ziegler soportados", y que estos catalizadores pueden usarse,  
15 juntamente con un co-catalizador (por ej. trietilaluminio) para po-  
limerizar olefinas.

20 La presente invención proporciona un procedimiento de pro-  
ducción de un catalizador Ziegler soportado, que comprende tratar  
un material de soporte que contiene magnesio con un compuesto de -  
titanio que contiene halógeno, a una temperatura inferior a 40°C,  
siendo el material de soporte que contiene magnesio el producto ob-  
tenido calentando, a una temperatura en el intervalo de 150-1000°C,  
25 un halogenuro de magnesio o un alcóxido de magnesio, con sílice o  
compuesto de sílice que tiene grupos hidroxilo superficiales.

30 La invención proporciona además un procedimiento para po-  
limerizar 1-olefinas, que comprende poner en contacto una 1-olefi-  
na monómera, en condiciones de polimerización, con (A) el cataliza-  
dor de Ziegler soportado de la presente invención, y (B) un activa-

1 dor de catalizador Ziegler.

El material de soporte que contiene magnesio es, preferiblemente, el producto obtenido calentando un halogenuro de magnesio, preferiblemente cloruro de magnesio, con sílice a una temperatura  
5 en el intervalo de 150 a 1000°C, y preferiblemente 300-800°C. La sílice o el compuesto de sílice tiene preferiblemente un diámetro medio de partículas en el intervalo de 30 a 300 micras, y un área superficial (B.E.T.) de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo; adecuadamente, la cantidad de halogenuro o alcóxido de magnesio usada  
10 es suficiente para dar una concentración de magnesio en el intervalo de 0,5 a 20%, y preferiblemente de 3 a 10%, basada en el peso de la sílice y el compuesto de magnesio conjuntamente. Para conocer más detalles de los materiales de soporte que contienen magnesio de este tipo, puede hacerse referencia a la solicitud de patente española nº 432.834, presentada el 12 de diciembre de 1974, y la solicitud  
15 de patente de los EE. UU., también en tramitación y de los mismos autores, nº 529.391, presentada el 4 de diciembre de 1974. El material de soporte que contiene magnesio tiene que estar sustancialmente exento de agua antes de tratarlo con el compuesto de titanio que contiene halógeno.  
20

El compuesto de titanio que contiene halógeno es un compuesto de titanio tetravalente que contiene al menos un átomo de halógeno unido químicamente al titanio. Los compuestos preferidos tienen la fórmula general  $Ti(OR)_nX_{4-n}$ , donde n es 0, 1, 2, ó 3, X  
25 es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, y R es un grupo orgánico. R es preferiblemente un grupo alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos de compuestos preferidos el tetracloruro de titanio y el dicloro diisopropilato de titanio.

Adecuadamente, la cantidad de compuesto de titanio empleado  
30 do es suficiente para dar una concentración de titanio en el catali-

1 zador en el intervalo de 0,01 a 20% en peso, y preferiblemente de  
I a 10% en peso, basada en el peso total de catalizador. La canti-  
dad empleada, para un compuesto de titanio y un material de soporte  
dados, es, preferiblemente, no mayor que la cantidad que es absor-  
5 bida por el soporte. La cantidad que es absorbida por un soporte  
dado depende en cierto grado del tratamiento técnico empleado, pero  
puede determinarse una medida aproximada de la cantidad de titanio  
que es absorbida por un soporte dado, como sigue:

El material de soporte que contiene magnesio se pone en  
10 suspensión con 5 veces su peso de una disolución, al 7,5% en peso/po-  
so, del compuesto de titanio en un disolvente inerte, se agita a -  
temperatura ambiente durante 15 minutos a velocidad suficiente para  
mantener el soporte en suspensión. Después, la suspensión se fil-  
tra y se lava con dos partes alícuotas del disolvente inerte, sien-  
15 do cada parte alícuota de alrededor de 5 veces el peso de la mues-  
tra original de soporte. La cantidad de titanio en el filtrado más  
los líquidos de lavado se determina por medio de una técnica analí-  
tica convencional, y de aquí puede calcularse por diferencia el pe-  
so de titanio absorbido. Si se encuentra que el material de sopor-  
20 te es tan poroso que no se forma una suspensión con la técnica ante-  
rior, se añade más disolvente inerte hasta que se forma una suspen-  
sión. Para la mayoría de los compuestos de titanio según la inven-  
ción, se ha encontrado que el ciclohexano es un disolvente inerte  
adecuado.

25 El tratamiento del material de soporte que contiene magne-  
sio con el compuesto de titanio se efectúa a una temperatura inferior  
a 40°C, preferiblemente inferior a 30°C, y preferiblemente por enci-  
ma de -25°C. El tratamiento puede efectuarse, por ejemplo, mezclando  
tetracloruro de titanio (que es líquido a temperatura ambiente) con  
30 el material de soporte; o mezclando una disolución de un compuesto

POOR  
QUALITY

1 de titanio que contiene halógeno en un disolvente inerte volátil -  
adecuado con el material de soporte, y dejando que el disolvente se  
evapore o evaporando el disolvente bajo presión reducida; o hacien-  
do pasar el vapor de un compuesto que contiene halógeno por el mate-  
5 rial de soporte. Son disolventes inertes volátiles adecuados, por  
ejemplo, los hidrocarburos tales como el ciclohexano, éter de petro-  
leo, isobutano, o benceno, o éteres tales como el tetrahidrofurano  
o el éter dietílico. Cuando se quiere usar una técnica de impreg-  
nación con vapor, el vapor del compuesto de titanio puede hacerse  
10 entrar en el material de soporte usando un gas portador (por ej. ni-  
trógeno) o una técnica de deposición a vacío. Si el tratamiento da  
como resultado una reacción exotérmica entre el compuesto de tita-  
nio y el material de soporte, hay que tomar medidas para asegurarse  
de que la temperatura de la mezola se mantiene por debajo de 40°C.

15 En un método particularmente preferido de impregnación, el material  
de soporte que contiene magnesio se pone en suspensión con una mez-  
cla de tetracloruro de titanio, un disolvente inerte volátil y un  
alcohol inferior, por ej. isopropanol. Preferiblemente, la canti-  
dad de tetracloruro de titanio es suficiente para dar de 1 a 10% en  
20 peso de titanio, basado en el peso de catalizador total, y la canti-  
dad de alcohol es, adecuadamente, de 0,1 a 3,9 moles, y preferible-  
mente de 1,0 a 3,0 moles, por mol de  $TiCl_4$ . La cantidad de disolven-  
te inerte es, adecuadamente, de 2 a 20 g por g. de soporte.

Si, después del tratamiento, se encuentra que el cataliza-  
25 dor Ziegler soportado contiene compuesto de titanio que contiene ha-  
lógeno libre, es decir compuesto que no es absorbido por el material  
de soporte, es preferible eliminar el material libre del cataliza-  
dor, por ejemplo por lavado con disolvente usando un hidrocarburo u  
otro disolvente inerte en el que es soluble el compuesto de titanio.  
30 o, si el compuesto de titanio es apreciablemente volátil, purgando

1 con gases el catalizador a presión atmosférica o reducida.

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  
5 1-olefinas, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-penteno-1, o dienos, por ej. 1,3-butadieno o isopreno. El procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno con hasta 40% en peso (basado en monómero total) de comonómeros, es decir una o más 1-olefinas diferentes a él.  
10

Como con los catalizadores Ziegler soportados convencionales, el catalizador de la presente invención se activa con un activador de catalizador Ziegler. Los activadores de catalizadores Ziegler y el método por el que se usan para activar catalizadores Ziegler son bien conocidos. Son ejemplos de activadores de catalizadores Ziegler los derivados orgánicos o hidruros de metales de los Grupos I, II, III y IV del Sistema Periódico. Se prefieren particularmente los trialcohol-aluminios, por ej. trietil- o triisobutil-aluminio, o un halogenuro de alcohol-aluminio.  
15

Las condiciones de polimerización pueden estar de acuerdo con técnicas conocidas usadas en la polimerización con catalizadores Ziegler soportados. 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 del propio monómero o los monómeros mantenidos en estado líquido bajo 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.  
20  
25  
30

POOR  
QUALITY

1 La polimerización se efectúa preferiblemente en condiciones tales que el polímero se forma como partículas sólidas en suspensión en un diluyente líquido. Generalmente, el diluyente se selecciona de entre parafinas y cicloparafinas que tienen de 3 a 30  
5 átomos de carbono por molécula. Los diluyentes adecuados incluyen, por ejemplo, el isopentano, isobutano y ciclohexano. Se prefiere el isobutano.

La polimerización puede efectuarse en condiciones continuas o discontinuas.

10 Los métodos de recuperar el producto de poliolefina son muy conocidos en la técnica.

El catalizador de polimerización de la presente invención puede usarse para fabricar polímeros y copolímeros de etileno de alta densidad, con alta productividad, que tienen propiedades que los  
15 hacen adecuados para el moldeo por inyección. El polímero obtenido tiene también una mejor distribución de tamaños de partículas, con un contenido de finos típicamente muy bajo.

La invención se ilustra además por medio de los Ejemplos siguientes:

20 En los Ejemplos, el Índice de Fluidez,  $IM_{2,16}$ , se determinó según el método ASTM 1238, usando una carga de 2,16 kg; Las unidades son gramos por 10 minutos.

#### Ejemplo 1

##### Preparación del soporte

25 31,7 g de sílice Davison de Calidad 951 se introdujeron en un horno y se fluidizaron con un flujo de 1,0 litro/min de nitrógeno seco, mientras se secaban durante 3 horas a 200°C. La sílice se dejó enfriar y después se añadieron 12,0 g de  $MgCl_2$  (calidad anhidra técnica B.D.H.). La mezcla se fluidizó con un flujo de 1,0  
30 litro/min de nitrógeno seco, y se calentó a 500°C durante 7 horas.

1 Se recogieron 34,7 g de soporte de catalizador, y se almacenaron en una atmósfera seca.

#### Preparación del catalizador

13,2 g del soporte se pusieron en suspensión con 65 ml de  
5 ciclohexano seco y desoxigenado, y se añadieron 2,1 ml de  $TiCl_4$  y 2,9 ml de  $Pr^iOH$  (esto fué suficiente para dar alrededor de 7% de Ti en forma de  $Ti(OPr^i)_2Cl_2$  sobre el catalizador). La mezcla se colocó en un tubo de vidrio de 165 mm de altura y 45 mm de diámetro, con un material sinterizado de vidrio de malla "0" en la base, a  
10 través del cual se hizo pasar nitrógeno seco a alrededor de 1 litro/min. El catalizador se agitó en este aparato durante 5 horas hasta que estuvo seco. El catalizador se guardó en una atmósfera de nitrógeno seco.

#### Polimerización

15 Se efectuaron polimerizaciones en autoclaves agitados de acero inoxidable de 1,9 litros (A) y 3,8 litros (B). El catalizador se introdujo en el reactor, que se purgó con nitrógeno y se mantuvo a 30-40°C. Se añadió trietilaluminio, y después 750 ml (A) ó 1000 ml (B) de isobutano. El reactor se calentó hasta que la presión del isobutano alcanzó 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos (58°C). Se añadió  
20 hidrógeno (cuando se empleó, véase Tabla). Un calentamiento adicional llevó al reactor hasta la temperatura de polimerización (95°C) y se dejó entrar etileno hasta llevar la presión total del contenido del reactor hasta 42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Se añadió etileno -  
25 continuamente para mantener esta presión durante la polimerización. Los resultados se dan en la Tabla.

#### Ensayo comparativo

Se siguió un procedimiento similar al del Ejemplo 1, excepto en que la suspensión de soporte que contenía magnesio, - - -  
30  $Ti(OPr^i)_2Cl_2$  y ciclohexano se calentó a 80°C bajo reflujo durante

1 2 horas, en una atmósfera de nitrógeno seco, y después el ciclohexa-  
no se eliminó por destilación. La polimerización se efectuó como  
en el Ejemplo 1, salvo en que la temperatura era de 80°C.

Como puede verse en la Tabla, este catalizador es mucho  
5 menos sensible al agente de transferencia de cadena de hidrógeno, e  
incluso con una elevada presión parcial de 84 kg/cm<sup>2</sup> manométricos  
da polímero de bajo índice de fluidez. Cuando se añadió hidrógeno  
suficiente para dar un polímero del tipo de moldeo por inyección -  
(MI 5-10), la productividad descendió a un valor bajo (menos de 500  
10 g/g/hora), tan baja que hubo que eliminar residuos de catalizador  
del polímero antes de que fuera comercialmente aceptable.

#### Ejemplo 2

3,31 g del soporte de catalizador descrito en el Ejemplo  
1, 0,7 ml de isopropanol y 0,5 ml de tetracloruro de titanio, se  
15 cargaron en un frasco de Fisher-Porter, en una caja de manejo con  
guantes purgada con nitrógeno. Se introdujeron en el frasco 80 ml  
de isobutano líquido, y la mezcla se agitó bien. Se dejó evaporar  
el isobutano lentamente a temperatura ambiente, y el contenido del  
matraz se purgó a fondo con nitrógeno seco para eliminar los reac-  
20 tivos no absorbidos y el isobutano.

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

#### Ejemplo 3

12,5 g del soporte de catalizador descrito en el Ejemplo  
25 1, 100 ml de éter de petróleo 40-60, 2,0 ml de tetracloruro de ti-  
tanio y 2,8 ml de isopropanol, se mezclaron a fondo. La mezcla se  
colocó en un evaporador giratorio, y el disolvente se mezcló a tem-  
peratura ambiente en una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas.

La polimerización se efectuó como en el Ejemplo 1, y los  
30 resultados se dan en la Tabla.

TABLA

Ejemplo Nº	Reactor	Peso de cata- lizador (g)	Peso de alcohol Al (g)	Presión de hidrógeno (barios)	Productividad (hora <sup>-1</sup> )	MI
1	A	0,159	0,401	0	7990	0
1	B	0,147	0,401	6,9	1710	12,3
1	A	0,168	0,401	6,2	1550	5,32
Ensayo com- parativo	A	0,122	0,267	8,3	1033	0,28
2	B	0,162	0,401	5,5	1850	3,84
3	B	0,104	0,267	6,9	1410	11,6

REIVINDICACIONES

1  
5  
10 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:

15 1ª.- Un procedimiento de producción de un catalizador de Ziegler sobre soporte, que comprende tratar un material de soporte que contiene magnesio con un compuesto de titanio que contiene ha-  
lógeno, a una temperatura inferior a 40°C, siendo el material de so-  
porte que contiene magnesio el producto obtenido calentando, a una  
temperatura en el intervalo de 150 a 1000°C, un halogenuro de mag-  
nesio o un alcóxido de magnesio con sílice o un compuesto de sílice  
20 que tiene grupos hidroxilo superficiales.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material de soporte que contiene magnesio es el producto de calentamiento de sílice con cloruro de magnesio.

25 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª en el que el calentamiento se efectúa a 300-800°C.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de halogenuro o alcóxido de magnesio usado está en el intervalo de 3 a 10%, basada en el peso de la sílice y el compuesto de magnesio conjuntamente.

30 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

POOR  
QUALITY

1 ciones anteriores, en el que el compuesto de titanio que contiene  
halógeno tiene la fórmula general  $Ti(OR)_n X_{4-n}$  donde n es 0, 1, 2 ó  
3, X es halógeno y R es un grupo orgánico.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el  
que el compuesto de titanio es tetracloruro de titanio.

10 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de titanio -  
que contiene halógeno es suficiente para dar una concentración de  
titanio en el intervalo de 1 a 10% en peso, basada en el peso total  
de catalizador.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones anteriores, en el que el tratamiento del material de soporte  
que contiene magnesio se efectúa a una temperatura en el intervalo  
de -25°C a +30°C.

15 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones anteriores, en el que el tratamiento se efectúa mezclando el  
material de soporte que contiene magnesio con una disolución del -  
compuesto de titanio en un disolvente inerte volátil.

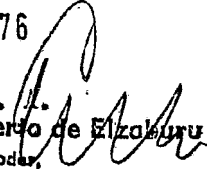
20 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones anteriores, en el que el tratamiento se efectúa mezclando  
el material de soporte que contiene magnesio con tetracloruro de ti-  
tanio, un disolvente inerte volátil y un alcohol inferior.

11ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN CATALIZADOR  
DE ZIEGLER SOBRE SOPORTE".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y  
con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por  
una sola cara.

Madrid, 28. DIC. 1976

P.   
Alberto de Elzaburu  
Por Poderes