

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	NUMERO 456.369	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 28-2-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.237
Case CHE.4097

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 8031/76	1-3-76	Gran Bretaña

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

52 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR ZIEGLER SOPORTADO"

71 SOLICITANTE (S) BP CHEMICALS LIMITED
--

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

72 INVENTOR (ES) Kenneth Clark Kirkwood
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de un catalizador Ziegler soportado y al empleo del catalizador en la polimerización de olefinas.

5 Desde hace mucho tiempo se sabe que las olefinas tal como el etileno pueden polimerizarse 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 ejemplo un compuesto organometálico tal como trietil-aluminio. Los catalizadores de este tipo se denominan generalmente catalizadores Ziegler y se denominarán así a lo largo de esta memoria. El catalizador y co-catalizador juntos se denominarán catalizadores Ziegler activados. También es conocido depositar dichos catalizadores sobre material de soporte tales como carburo de silicio, fosfato de calcio, carbonato de magnesio o sodio.

15 El presente invento proporciona un procedimiento para la producción de un catalizador Ziegler soportado que comprende formar un material soporte calentando la sal de magnesio de un ácido carboxílico orgánico en condiciones tales que al menos parte de ella se convierta en óxido de magnesio, e incorporar un compuesto de un metal de transición en material de soporte así formado.

20 La sal magnesio empleada en el procedimiento del presente invento puede ser la sal de un ácido monocarboxílico o policarboxílico, por ejemplo, formiato de magnesio, acetato de magnesio, oxalato de magnesio, malonato de magnesio o maleato de magnesio, o de ácidos orgánicos

25

30

1 tales como benzoato de magnesio. La sal puede ser anhidra,
hidratada o solvatada.

5 El calentamiento de la sal de magnesio debe lle
varse a cabo en condiciones tales que al menos parte, por
ejemplo 5%, preferiblemente al menos 50% en peso, más pre
feriblemente al menos 60% se convierta en óxido de magne
sio. El grado de conversión en óxido de magnesio puede de
terminarse satisfactoriamente por análisis elemental o --
por difracción de rayos X. La temperatura a la que la sal
10 de magnesio de un ácido carboxílico orgánico comienza a -
descomponerse en óxido de magnesio dependerá, naturalmen
te, de la sal dada, y puede estar por ejemplo en el inter
valo de 300º a 700 ºC. La temperatura de descomposición -
para cualquier sal particular puede determinarse por tanteo.
15 El calentamiento se lleva a cabo preferiblemente a -
una temperatura sólo en el margen superior de la tempera
tura de descomposición de la sal, por ejemplo entre 5 y -
100ºC por encima de la temperatura de descomposición. El
calentamiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, "a va--
20 cío", en un gas inerte tal como vapor de agua o nitrógeno
o en aire. Se prefiere llevar a cabo el calentamiento en
aire. Si se desea, puede emplearse una corriente de gas,
por ejemplo vapor de agua o nitrógeno, para fluidizar la
sal en polvo durante el calentamiento.

25 El producto de calentar la sal de magnesio del
ácido carboxílico se tamiza o criba preferiblemente antes
de que se incorpore el compuesto del metal de transición.
Si el producto del calentamiento contiene terrones puede,
por ejemplo, tamizarse para separar el producto que tenga
30 el tamaño de partícula deseado y los terrones pueden tri-

1 turarse y tamizarse de nuevo. Preferiblemente el producto
empleado como material soporte tiene un tamaño de partícu
la en el intervalo de 1μ a 500μ m (diámetro de partícula
5 medio) y más preferiblemente en el intervalo de 50μ m a -
250 μ m.

El compuesto del metal de transición empleado -
en el presente invento es adecuadamente cualquier compues
to de un metal de transición adecuado para formar catali-
zadores Ziegler. Los compuestos preferidos son los halu-
10 ros, haloalcóxidos y alcóxidos de los metales de los gru-
pos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica. Particularmente
preferidos son los compuestos de titanio que tienen la --
fórmula general $Ti(OR)_n(Cl)_{4-n}$ en la que n tiene un valor
de 0-4 inclusive y R es un grupo alcoholo que contiene --
15 preferiblemente 1-6 átomos de carbono, por ejemplo tetra-
cloruro de titanio, tetraetilato de titanio, tetraisopro-
pilato de titanio, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OiPr)_2Cl_2$ o sus mez-
clas.

La cantidad de metal de transición empleada es
20 convenientemente suficiente para dar una concentración --
del metal en el catalizador en el intervalo de 0,5 a 15%
en peso, preferiblemente 1,5 a 9% en peso basado en el pe
so total de catalizador.

El compuesto del metal de transición puede in--
25 corporarse en el material soporte del presente invento em
pleando cualquier técnica conveniente. Adecuadamente el -
material soporte se trata con el compuesto del metal de -
transición a una temperatura en el intervalo -40° a $150^{\circ}C$
y preferiblemente entre 20° a $100^{\circ}C$. Esto puede llevarse
30 a cabo, por ejemplo, mezclando el material soporte y el -

1 compuesto del metal de transición con o sin un diluyente
inerte o un disolvente para el compuesto del metal de --
transición; o el vapor de un compuesto de un metal de --
transición volátil puede hacerse pasar por un lecho ca--
5 lentado, por ejemplo un lecho fluidizado, del material -
soporte. Se prefiere calentar juntos el material soporte
y el compuesto del metal de transición a una temperatura
en el intervalo de 70 a 100°C durante media a cinco ho--
ras en presencia de un diluyente inerte o un disolvente
10 para el compuesto del metal de transición. Los diluyen--
tes inertes adecuados (que son en algunos casos también
disolventes del compuesto del metal de transición) son,
por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados tales co
mo éter de petróleo, butano, pentano, hexano, heptano, -
15 metil-ciclohexano y ciclohexano e hidrocarburos aromáti-
cos tales como benceno, tolueno y xileno.

Cualquier exceso del compuesto del metal de --
transición que permanezca en el catalizador después de -
la etapa de incorporación se elimina preferiblemente del
20 catalizador, por ejemplo, lavando con un disolvente, por
destilación u otras técnicas convenientes que no tengan
un efecto perjudicial sobre el catalizador. El exceso de
compuestos de titanio que tienen la fórmula $Ti(OR)_n Cl_{4-n}$
como se han descrito antes, se separan preferiblemente -
25 lavando el catalizador varias veces con disolventes, ta-
les como, por ejemplo, los enumerados en el párrafo ante
rior.

La incorporación del compuesto del metal de --
transición se lleva a cabo preferiblemente en ausencia -
30 de oxígeno o humedad.

1 El presente invento proporciona además un pro-
cedimiento para polimerizar l-olefinas que comprende po-
ner en contacto el monómero en condiciones de polimeriza-
ción con el catalizador Ziegler soportado del presente -
5 invento en presencia de un activador del catalizador Zie-
gler.

El procedimiento de polimerización de acuerdo
con el presente invento puede aplicarse a la polimeriza-
ción de l-olefinas por ejemplo etileno o propileno o mez-
10 clas de olefinas, por ejemplo etileno con otras l-olefi-
nas, por ejemplo, propileno, l-buteno, l-penteno, l-hexe-
no, 4-metil-penteno-1, 1,3-butadieno o isopreno. El pro-
cedimiento es particularmente adecuado para la polimeri-
zación de etileno o copolimerización de etileno con has-
15 ta 40% en peso (basado en el monómero total) de comonó-
meros, es decir una o más de otras l-olefinas.

Los activadores del catalizador Ziegler y los
métodos por los cuales se emplean para activar los cata-
lizadores Ziegler son bien conocidos. Ejemplos de activa-
dores del catalizador Ziegler son los derivados orgáni-
20 cos o hidruros de metales de los Grupos I, II, III y IV
de la Tabla periódica. Particularmente preferidos son los
trialcohol-aluminios, por ejemplo trietil- o tributil-alu-
minio o haluros de alcohol-aluminio.

25 Las condiciones de polimerización pueden ser -
empleadas de acuerdo con técnicas conocidas en la polime-
rización Ziegler soportada. La polimerización puede lle-
varse a cabo en fase gaseosa o en presencia de un medio
de dispersión en el que sea soluble el monómero. Como un
30 medio de dispersión líquido puede emplearse un hidrocar-

1 buro inerte que es líquido en las condiciones de polime-
rización o el monómero o monómeros mantenidos en estado
líquido bajo su presión de saturación. La polimerización
puede llevarse a cabo, si se desea, en presencia de hi-
5 drógeno gaseoso u otro agente de transferencia de cadena
para variar el peso molecular del polímero producido.

La polimerización se lleva a cabo preferible-
mente en condiciones en las que el catalizador Ziegler -
soportado activado se pone en suspensión en un diluyente
10 líquido de modo que el polímero se forme como partículas
sólidas en suspensión en el diluyente líquido. De los di-
luyentes adecuados son, por ejemplo, seleccionados de pa-
rafinas y cicloparafinas que tienen de 3-30 átomos de --
carbono por molécula. Ejemplos de diluyentes incluyen --
15 isopentano, isobutano y ciclohexano. Se prefiere el iso-
butano.

La polimerización puede llevarse a cabo en con-
diciones continuas o discontinuas.

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

El catalizador de polimerización del presente
invento puede emplearse para formar polímeros y copolíme-
ros de etileno de elevada densidad con una productividad
elevada que tengan propiedades que los hacen adecuados -
25 para moldeo por inyección.

El invento se ilustra por los ejemplos siguien-
tes:

En los ejemplos el índice de fusión ($IM_{2,16}$) y
el índice de fusión de carga elevada ($IM_{21,6}$) se determi-
naron de acuerdo con el método ASTM 1238 empleando car-
30

1 gas de 2,16 kg y 21,6 kg respectivamente; las unidades -
son gramos por diez minutos "RIM"; es la relación de índi
ce de fusión $M_{21,6}/MI_{2,16}$.

5 Ejemplo 1A

Se colocaron 80 g de acetato de magnesio seco
(BDH Laboratory Reagent) en una estufa a 200°C. La estu-
fa se calentó rápidamente a 375°C y se mantuvo a dicha -
temperatura durante 20 horas. Se purgó la estufa con ni-
trógeno durante las primeras seis horas. Se obtuvieron -
10 21,3 g de un polvo gris pálido grueso. El polvo se tritu-
ró con un mortero y su mano. Antes del empleo se coloca-
ron 10 g del soporte en una estufa a 150°C bajo vacío du-
rante 2 horas para asegurar la sequedad. No se observó -
15 pérdida de peso adicional.

Se agitaron 57 ml de isopropanol y 150 ml de -
ciclohexano bajo una atmósfera de nitrógeno anhidro y se
añadieron lentamente 36,4 ml de $TiCl_4$. La solución amari-
lla resultante se llevó a reflujo durante 2 horas. La so-
lución se dejó enfriar hasta 55°C y se añadieron 10 g --
20 del soporte, preparado como se ha descrito antes. La mez-
cla se llevó a reflujo durante 3 horas y la suspensión -
de catalizador se lavó varias veces con ciclohexano para
asegurar que la concentración de titanio en el disolven-
te era menor de 1 g/l. El volumen se llevó hasta 500 ml
25 con ciclohexano anhidro y el catalizador se manejó como
suspensión con un contenido en sólidos de 51 mg/ml. El -
análisis del catalizador proporcionó (p/p) - Ti 4,77%, -
Cl 34,25%.

30

1 Ejemplo 1B

5 Se colocaron 70 g de acetato de magnesio anhidro (BDH Laboratory Reagent) en una estufa a 200°C. La temperatura se subió rápidamente hasta 600°C. No se empleó purga gaseosa. Esta temperatura se mantuvo durante 16 horas y se obtuvieron 18,7 g de un polvo gris grueso (similar al formado en el primer ejemplo). Este se trituró en un mortero y su mano y se preparó un catalizador como en el ejemplo 1A. El contenido de sólidos de este catalizador era 60,5 mg/ml. El análisis del catalizador proporcionó (p/p) - Ti 5,60%, Cl 25,90%.

10

Ejemplo 2

15 Se colocaron 80 g de oxalato de magnesio hidratado, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (BDH Laboratory Reagent) en una estufa a 125°C. La estufa se calentó rápidamente a 600°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 17 horas. La estufa se purgó con nitrógeno durante las primeras seis horas para evitar una acumulación peligrosa de monóxido de carbono. El peso del polvo blanco fino resultante era 20,5 g. El soporte se secó previamente y el catalizador se preparó como se ha descrito en el ejemplo 1A. Se requirieron seis lavados para eliminar las sales de titanio libres. El contenido de sólidos de la suspensión de catalizador era 79 mg/ml. El análisis del catalizador proporcionó Ti 4,86% Cl 33,64%.

20

25

POLIMERIZACION

30 Se llevaron a cabo polimerizaciones empleando los catalizadores del ejemplo 1 y 2 en un autoclave agi-

1 tado de acero inoxidable de 2,3 litros. El reactor se -
purgó con nitrógeno, se calentó a 70°C y a continuación
se añadieron 2 ml de la suspensión del catalizador con
5 una jeringuilla. A éste le siguió el co-catalizador de
trietil-aluminio en un litro de isobutano. La temperatu
ra se aumentó hasta 85°C. Se añadió hidrógeno hasta la
presión requerida, seguido por etileno que llevó la pre
10 sión total del contenido de reactor a 41,4 bares. Se --
añadió etileno continuamente para mantener esta presión
durante la reacción. Los datos de la polimerización y -
las propiedades de los polímeros se muestran en la Ta--
bla.

15

20

25

30

T A B L A

Preparación del catalizador	Peso del catalizador (mg)	Peso del co-catalizador (mg)	Presión parcial de H ₂ (bares)	Productividad (g/g hora)	IM _{2,16} (g/10 minutos autos)	RIM	Tamaño del polímero (>500 um (p/p))	Tamaño del polímero (>100 um (p/p))
Ej. 1A	102	251	5,2	5.602	5,52	25,8	10,8	1,3
"	102	251	7,6	4.156	18,48	23,9	17,4	3,2
Ej. 1B	121	251	5,2	3.813	3,54	31,8	48,1	0,1
"	121	251	6,9	2.975	4,38	28,2	51,9	Nada
Ej. 2	158	251	5,2	1.981	3,24	26,5	96,0	Nada
"	158	251	6,9	1.373	9,60	26,7	91,6	Nada

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un procedimiento para la obtención de un
catalizador Ziegler soportado que comprende formar un -
material soporte calentando la sal de magnesio de un --
ácido carboxílico orgánico en tales condiciones que al
menos parte de dicha sal se convierta en óxido de magne-
sio, e incorporar un compuesto de un metal de transi- -
ción al material soporte así formado.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei--
vindicación 1ª, en el que la sal de magnesio es formia-
to de magnesio, acetato de magnesio, oxalato de magne--
sio, malonato de magnesio, maleato de magnesio o benzoa-
to de magnesio.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei--
vindicación 1ª ó 2ª, en el que al menos el 50% en peso
de la sal de magnesio se convierte en óxido de magnesio.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquie-
ra de las reivindicaciones anteriores, en el que al me-
nos 60% de la sal de magnesio se convierte en óxido de
magnesio.

25 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquie-
ra de las reivindicaciones anteriores, en el que el ca-
lentamiento se lleva a cabo a una temperatura sólo en -
el margen superior a la temperatura de descomposición -
de la sal.

30 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquie-

1

ra de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto del metal de transición tiene la fórmula general $Ti(OR)_n(Cl)_{4-n}$ en la que n tiene cualquier valor de 0 a 4 inclusive y R es un grupo alcohilo que contiene preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono.

5

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto del metal de transición es tetracloruro de titanio.

10

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto del metal de transición empleada es suficiente para dar una concentración de metal de transición en el catalizador en el intervalo de 1,5 a 9% en peso basado en el peso total del catalizador.

15

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que el compuesto $Ti(OR)_n(Cl)_{4-n}$ se forma haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con isopropanol en presencia de un diluyente y la mezcla de reacción se emplea para impregnar el material soporte.

20

10ª.- Un procedimiento para la obtención de un catalizador Ziegler soportado.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an

30

tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 09.MAR.1977

P.A. Oscar de Elizaburu
Por Poder.



F C M