



268846

268846

MEMORIA DESCRIPTIVA

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, DE ESPAÑA,  
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT GOBAIN, DE NACIONALIDAD  
FRANCOESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)  
Boulevard Victor Hugo, nº 62,

s o b r e :

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES  
DESTINADOS A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"



Es conocido transformar el etileno en polímeros sólidos por medio de catalizadores obtenidos por reacción de cloruro de aluminio y polvo de aluminio sobre una olefina de pequeño peso molecular, siendo estos catalizadores adicionados en el momento del empleo de combinaciones de metales de los grupos IVa, Va y VIa del sistema periódico.

5.-

En todos los casos, la preparación del catalizador se efectúa con ayuda de olefinas de pequeño peso molecular.

La Solicitante ha descubierto que se obtienen catalizadores particularmente activos para la polimerización de olefinas y en particular del etileno preparando complejos líquidos por reacción de cloruro de aluminio anhidro con hidrocarburos aromáticos o derivados de éstos, siendo efectuada esta reacción en presencia de hidrácidos halógenos gaseosos

10.-

15.- y adicionando complejos de polvo de aluminio y de una combinación de metales de los grupos IVa, Va, VIa, antes de aplicarlos a la polimerización de las olefinas. Contrariamente a lo que ocurre en el caso de catalizadores similares ya conocidos cuya preparación supone la intervención de olefinas de pequeño peso molecular, según la invención se obtienen catalizadores de composición regular y bien definidos.

15.-

20.-

Como combinaciones aromáticas que convienen para la preparación de los catalizadores según la invención se puede citar el benceno y sus derivados de sustitución como el tolueno, los xilenos, el etilo-benceno, el mesitileno o incluso hidrocarburos bencénicos halogenados como el o-diclorobenceno y el m-dicloro-bencenos así como los hidrocarburos aromáticos más pesados como la tetralina o el metilnaftaleno.

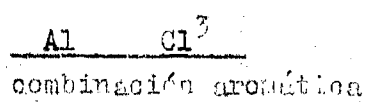
25.-

7 JUL 1954

La preparación de los catalizadores según la invención se efectúa de todo un simple mezclando los hidruros orgánicos o sus derivados, con el cloruro de aluminio anhidro y saturado o su autoclave la mezcla con hidrógeno o hidrógeno gaseoso, en particular gas clorhídrico. De estas condiciones el cloruro de aluminio anhidro pasa enteramente a solución y se obtienen combinaciones complejas cuyo color va del amarillo al castaño. Estas combinaciones pueden ser preparadas hasta una proporción molecular

5.-

10.-



de 1/1. Estos complejos pueden ser conservados indefinidamente y no son sensibles a la humedad.

Por adición a estos complejos de polvo de aluminio y de combinaciones de metales de los grupos IVa, Va y VIa del sistema periódico, tales como el tetracloruro de titanio, el pentacloruro de vanadio, el cloruro de cobaltano, el cloruro de cromo o el cloruro de hierro, se obtienen composiciones que constituyen los catalizadores propiamente dichos para la polimerización de las olefinas inferiores. La proporción de los componentes puede variar entre amplios límites. En efecto, una proporción ponderal de cloruro de aluminio con relación al polvo de aluminio que varía de 10/1 a 1/1 puede convenir. Por otro lado, la proporción molecular de cloruro de metal de los grupos IVa, Va y VIa con relación al cloruro de aluminio puede ir de 1/1 a 10/1.

15.-

20.-

25.-

La reacción de polimerización es efectuada poniendo en contacto bajo presión en un autoclave el catalizador según la invención con la olefina de pequeño peso molecular hasta que la absorción de la olefina cese.

30.-

Se puede también trabajar del modo siguiente :

7 Jul



Se mezcla el catalizador en proporción favorable con disolventes orgánicos indiferentes antes de la introducción bajo presión de la olefina de pequeño peso molecular. Se introduce seguidamente solo dicha olefina para llevarla al contacto del catalizador. La polimerización se efectúa a la temperatura ambiente, se recomienda utilizar temperaturas que varían de 20° a 100 °C; las temperaturas más elevadas favorecen la formación de polímeros grasientos de pequeño peso molecular.

La presión puede igualmente variar entre amplios límites.

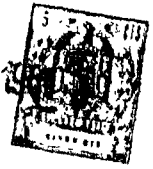
Se trabaja ventajosamente con presiones comprendidas entre 5 y 500 atmósferas y manteniendo estas presiones constantes.

Si se trabaja en ausencia de diluyente, el producto polimerizado es obtenido directamente bajo forma de un polvo cuyo color va del amarillo al castaño. Se puede obtener en estado más puro, bajo forma de polvo blanco, tratándolo según el método usual por medio de ácidos y alcoholes boucos, preferentemente en presencia de agentes humectantes. El peso molecular de los productos obtenidos depende de la temperatura reaccional utilizada, y puede variar entre amplios límites (aproximadamente de 10.000 hasta 200.000).

El procedimiento puede ser realizado tanto de discontinuo como en continuo. En el último caso se utiliza ventajosamente un aparato del género en espiral introduciéndose el monómero y el catalizador por un extremo de la espiral y de la parte continuamente el polímero por el otro extremo, en estado sólido o pastoso.

Una ventaja importante de la invención reside en el hecho de que el catalizador se encuentra en estado líquido y puede por este hecho ser introducido en el medio reaccional durante la polimerización, por medio de bombas dosificadoras.

268848



EJEMPLO 1

Se satura con gas clorhídrico en un autoclave bajo una presión de 50 atmósferas a la temperatura ambiente, una mezcla de 200 partes en peso de benceno seco y 100 partes en peso de cloruro de aluminio anhidro. Se calienta sucesivamente a 60°C. La presión disminuye. Desde que la disminución de la presión termina, lo que exige alrededor de 4 horas, el cloruro de aluminio ha pasado totalmente a solución y el complejo con el benceno se ha formado.

5.-

10.-

De modo similar se pueden preparar los complejos correspondientes a partir de *p*-xileno, de *o*-diclorobenceno o de nitrobenzeno, con cloruro de aluminio anhidro y gas clorhídrico.

2,3 partes del complejo obtenido con el benceno son oxidadas con 1,7 partes de tetracloruro de titanio y 1,5 partes de

15.-

polvo de aluminio y colocadas en un autoclave en presencia de etileno bajo 35 atmósferas, a una temperatura de 60°C, durante una duración suficiente para que la absorción del etileno se termine.

Se obtiene un polímero sólido que puede ser transformado en un polvo blanco por calentamiento con metanol y ácido clorhídrico.

20.-

El rendimiento es prácticamente cuantitativo. El producto posee un punto de fusión de 125°C y un peso molecular de 50.000. La densidad es de 0,95 y el porcentaje de cenizas es inferior a 0,1%.

El producto es fuertemente cristalino y se deja trabajar también por moldeo bajo presión o por inyección para obtener piezas de cualquier naturaleza.

25.-

EJEMPLO 2

Se calienta en presencia de etileno, a 60°C en un autoclave bajo 60 atmósferas, hasta la cesación de la absorción del etileno, una mezcla de 40 partes del complejo benzenico preparado según

30.-

268846  
268846



el ejemplo 1 con 0,4 parte del cloruro de titanio y 0,3 parte de polvo de aluminio y se opera seguidamente como en el ejemplo 1.

Se obtiene, con un rendimiento prácticamente cuantitativo, un polímero cuyo punto de fusión es de 126/127°C y de densidad 0,952.

EJEMPLO 5

Se calientan en presencia de etileno, bajo 10 atmósferas, durante 6 horas a 70°C, 5 partes del complejo benecónico obtenido

según el ejemplo 1, 1,7 partes del cloruro de titanio, 0,3 parte de polvo de aluminio y 170 partes del heptano normal seco.

La masa viscosa obtenida es tratada con 250 partes de metanol y 60 partes de ácido clorhídrico concentrado lo que

supone una fuerte decoloración del producto que puede llegar hasta el blanco. El precipitado obtenido es secado y lavado a 80°C después del lavado con agua.

Se obtiene un rendimiento superior al 80% del rendimiento teórico. El producto tiene un punto de fusión de 123/124°C y una densidad de 0,948.

NOTA

En resumen, esta patente de invención recubre sobre las siguientes reivindicaciones:

1.- Un procedimiento para la preparación de catalizadores destinados a la polimerización de olefinas, caracterizado porque consiste en preparar unos complejos líquidos, por reacción de cloruro de titanio anhidro con hidrocarburos aromáticos, eventualmente con sus derivados, en presencia de hidrácidos haloorganados gaseosos y en adicionar estos complejos con polvo de aluminio y una combinación de metales de los grupos IVa, Va y VIa del sistema periódico.



28.- Un procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque se utiliza el benceno como hidrocarburo aromático.

38.- Un procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque como hidrocarburos aromáticos se utilizan derivados del benceno, tales como el p-xileno, el o-diclorobenceno, eventualmente el nitrobenceno.

48.- Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como hidrógeno halógenoado se utiliza el gas clorhídrico.

58.- Un procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque dicho catalizador es utilizado en asociación con disolventes orgánicos, indiferentes.

68.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DESTINADOS A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS", según queda descrito

en la presente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 7 páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 JUL 1951

COMPAÑIA DE SAN JORDIN,

*Benito*