

270584

P.- 21.670



S. 60/9

270534

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N

formulada el 18 de Septiembre de 1.961, con el Nº 270.584

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida  
en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DEL PROPILENO"

El presente invento se refiere a un procedimiento de polimerización del propileno en polímeros cristalinos, una importante fracción de los cuales es de estructura isotáctica.

5            Es conocido polimerizar el propileno al contacto de catalizadores complejos obtenidos por reacción de compuestos de metales de los grupos IVa, Va y VIa de la Clasificación Periódica de los Elementos, con metales, hidruros o compuestos organometálicos de metales de los grupos I, 10            II y III de la misma clasificación.

270584



Los compuestos de los metales de transición son más particularmente halogenuros, alcóxidos o halógeno-alcóxidos de titanio o de vanadio.

5 Con ayuda de estos catalizadores, se preparan generalmente polímeros del propileno cuya fracción insoluble en el hexano hirviendo excede raramente del 75 al 80% - del polímero total.

10 La solicitante ha puesto a punto un procedimiento que permite la preparación de polipropileno en el cual el porcentaje en polímero cristalino pasa de 85% y puede llegar cerca del 95% del polímero total.

15 El procedimiento consiste en efectuar la polimerización del propileno en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto organometálico sobre la parte insoluble en los hidrocarburos de un compuesto complejo obtenido por reacción de un compuesto de un metal de transición con un compuesto de fórmula H X en la cual X es un átomo de selenio o de azufre.

20 El catalizador utilizado en el procedimiento según el invento es preparado haciendo reaccionar el hidrógeno seleniado o sulfurado con el compuesto del metal de transición, eventualmente en presencia de un hidrocarburo inerte, filtrando el precipitado que se forma, lavándolo al abrigo de la humedad con ayuda de un disolvente seco y secándolo bajo vacío. Se hace reaccionar luego este precipitado complejo con un compuesto organo metálico, de preferencia inmediatamente antes del comienzo de la polimerización, al abrigo de la humedad del aire.

30 Los compuestos de metales de transición utilizados en el procedimiento según el invento, son principalmente

270504



los halogenuros de los metales de los grupos IVa, Va y  
VIa de la Clasificación Periódica y, de preferencia, el  
tetracloruro de titanio.

5 La reacción entre el tetracloruro de titanio, y el  
hidrógeno seleniado o sulfurado se puede efectuar a di-  
versas temperaturas. Se puede hacer reaccionar, por ejem-  
plo, a temperatura ambiente, el hidrógeno seleniado o  
sulfurado en estado gaseoso con tetracloruro de titanio  
puro o en solución en un hidrocarburo tal como el he-  
10 xano. Es posible igualmente operar a temperatura más ele-  
vada, por ejemplo a la temperatura de ebullición del te-  
tracloruro de titanio o a la del hidrocarburo utilizado  
como disolvente.

15 Una vez que el hidrógeno seleniado o sulfurado en-  
tra en contacto con el tetracloruro de titanio líquido,  
en solución, o en estado de vapor, se forma un importan-  
te precipitado violeta-negro cristalino que después de  
lavado y secado se presenta en forma de un polvo fino o  
de pajuelas.

20 La naturaleza exacta de este precipitado cristali-  
no no está todavía bien definida. Se trata probablemente  
de un complejo constituido por una combinación en propor-  
ciones bastantes variables de tres compuestos de fórmu-  
las  $TiX_2$ ,  $TiXCl$  y  $TiXCl_2$  en las cuales X es un átomo de  
25 selenio o de azufre, según el reactivo empleado.

El examen de este complejo por difracción de los  
rayos X no ha permitido hasta ahora descubrir en él com-  
puestos conocidos. Se ha podido demostrar sin embargo,  
por el mismo examen, la ausencia de las sales  $TiCl_3$  y  
30  $TiCl_2$ , así como selenio o azufre en estado libre.

270584



La tabla I siguiente, permite comparar los resultados del análisis elemental de dos complejos a base de titanio, de selenio y de cloro, uno preparado a la temperatura ambiente y el otro a la temperatura de ebullición de la solución de tetracloruro de titanio en el hexano. Cada uno de estos complejos ha sido tratado luego por el aluminio trietilo y ha servido para una prueba de polimerización del propileno, lo que permite comparar la actividad específica de los dos catalizadores.

Tabla I

Temperatura de preparación del complejo	Elementos dosificados en el compuesto complejo						Actividad específica del catalizador gr polímero/gr complejo.hora
	Se		Ti		Cl		
	gr/kg	at g/kg	gr/kg	at g/kg	gr/kg	at g/kg	
Ambiente	284	3,60	287	5,99	373	10,5	26
Ebullición de la solución	285	3,61	272	6,58	388	10,9	8

Se observa que la composición elemental del complejo parece variar bastante poco en función de la temperatura de reacción. Las actividades especificadas de los catalizadores preparados tratando los dos compuestos complejos por el aluminio trietilo son, sin embargo, muy diferentes. El catalizador a base del complejo preparado a temperatura ambiente tiene una actividad más de tres veces superior. Parece que es la conformación física en la cual es obtenido el complejo la que provoca la diferencia de actividad del catalizador. Preparado a temperatura am-

270584



biente, el complejo se presenta en forma de un polvo muy fino que posee una gran superficie específica. Por el contrario, cuando es preparado a temperatura elevada, el complejo está constituido por pajuelas cristalinas brillantes que tienen una superficie específica relativamente pequeña.

El compuesto organometálico que se hace reaccionar con el compuesto complejo en el momento de la preparación del catalizador, se elige entre los derivados organometálicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la clasificación periódica. Se prefiere utilizar los derivados alcoholados, eventualmente halogenados, del aluminio y, por ejemplo, el aluminio trietilo.

La polimerización del propileno puede tener lugar según las técnicas conocidas: o bien en ausencia de todo disolvente, o bien en solución en un hidrocarburo que es a la vez solvatado del monómero y del polímero, o bien en presencia de un hidrocarburo en el cual solo el monómero es soluble. El líquido de dispersión es un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de polimerización, o el monómero puro, mantenido en estado líquido bajo la presión de saturación.

Los ejemplos que siguen ilustran el objeto del presente invento sin limitar por ello su alcance.

Ejemplo I

a) Preparación del compuesto complejo a base de Ti, Cl y Se

Aproximadamente 30 gr. de  $TiCl_4$  puro son disueltos en hexano depurado y secado. Se hace burbujear en

270584



la solución, a temperatura ambiente, una corriente de  $H_2$ . Es previamente secado sobre  $CaCl_2$  y  $P_2O_5$ . La solución se colorea inmediatamente en castaño y se separa un precipitado violeta-negro. Al final de la reacción, se decanta el precipitado, se lava varias veces por puesta en suspensión y agitación en hexano fresco, y luego se seca. Este complejo a base de titanio, selenio y cloro, se presenta bajo la forma de un polvo muy fino que es analizado. Los resultados del análisis elemental aparecen en la Tabla II siguiente

Tabla II

Elemento	gr/Kgr	at gr/Kgr	at gr/at gr de Ti
Se	264	5,85	1,18
Ti	238	4,96	1
Cl	203	5,72	1,15
Por diferencia: $H_2$ y/o Se.	97	-	-

b) Polimerización del propileno

976,5 mgr del complejo a base de Ti, Cl y Se que acaba de ser preparado, son puestos en suspensión en 40  $cm^3$  de hexano seco. Se añaden a la suspensión 813 mgrs de aluminio trietilo. La suspensión es introducida entonces en un autoclave de acero inoxidable de 1,5 L de capacidad y diluida por 1 L de hexano seco. La temperatura del autoclave es llevada a 40° C y se introducen en él 200 gr: de polímero puro. Después de 10 horas de reacción, se abre el autoclave para dejar escapar el monómero y se fil-

27038



tra la suspensión de polipropileno. El polímero es lavado con hexano seco y luego tratado por medio de una solución alcalina de agua oxigenada. Se somete finalmente a un tratamiento al vapor de agua en presencia de Na OH. El polímero depurado es sometido luego a la extracción por el heptano hirviente. Se comprueba que 85% del polímero está constituido de polipropileno insoluble cristalino.

Ejemplo II

10 a) Preparación del compuesto complejo a base de Ti, Cl y S

En un matraz provisto de un refrigerante, se llevan a ebullición 84,5 gr. de tetracloruro de titanio. Por un tubo de admisión de gas, que se sumerge en el líquido se hace llegar una corriente lenta de H<sub>2</sub>S previamente secada sobre CaCl<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El líquido en ebullición se colorea inmediatamente de castaño oscuro y no tarda en formarse un precipitado violeta-negro. Se prosigue la reacción hasta el momento en que el tubo burbujeador se tapona. El precipitado es decantado, lavado y secado. Está formado por pajuelas cristalinas de las cuales se hace el análisis elemental. Los resultados de este análisis figuran en la Tabla III siguiente:

Tabla III

Elemento	gr/Kgr	at gr/Kgr	at gr/atgr de Ti
S	210	6,59	0,91
Ti	350	7,30	1
Cl	410	11,58	1,58
Por diferencia: H <sub>2</sub> y/o S	30	-	-

270584



b) Polimerización del propileno

Se ponen en suspensión en 1 L de hexano depurado y secado, 255 mg del compuesto a base de Ti, S y Cl que acaba de ser preparado. Se añaden a la suspensión 820  
5 mgr. de aluminio trietilo y luego se introducen en un - autoclave de una capacidad de 1,5 L. Se añaden 200 gr. de propileno y se calienta el autoclave a la temperatura de 40<sup>o</sup> C. La reacción se prosigue durante 10 horas. Se abre el autoclave para dejar escapar el monómero y se -  
10 filtra la suspensión de polipropileno. El polímero se lava con hexano y luego, en ebullición, por una solución normal de Na OH. Después de un último lavado con agua, el polímero es secado y luego sometido a la extracción por el heptano hirviente. Se comprueba que 93% del po-  
15 límero está constituido de polipropileno insoluble cristalino.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 30 de Noviembre de 1.960, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-  
20 bre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25 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 siguientes:

30 1<sup>a</sup>. - Un procedimiento de polimerización del propileno para obtener polímeros cristalinos elevados, ca-

270584



racterizado porque se opera en presencia de un cataliza-  
dor obtenido haciendo reaccionar un compuesto organo-  
metálico sobre la parte insoluble en los hidrocarburos  
de un compuesto complejo obtenido por reacción de un  
5 compuesto de un metal de transición con un compuesto de  
fórmula  $H_2X$  en la cual X es un átomo de selenio o de -  
azufre.

2º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-  
rizado porque el compuesto del metal de transición es  
10 el tetracloruro de titanio.

3º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-  
rizado porque el compuesto organo-metálico es un compues-  
to alcoholado de un metal de los Grupos I, II, III o IV  
de la Tabla Periódica.

15 4º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-  
rizado porque el compuesto organo-metálico es un deriva-  
do alcoholado del aluminio.

5º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-  
rizado porque la reacción del compuesto del metal de tran-  
20 sición y  $H_2Se$  o  $H_2S$  tiene lugar a temperatura ambiente,  
haciendo reaccionar  $H_2Se$  o  $H_2S$  con el compuesto puro o  
en solución en un hidrocarburo.

6º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-  
rizado porque la reacción entre el compuesto de metal de  
25 transición y  $H_2Se$  o  $H_2S$  tiene lugar a la temperatura de  
ebullición del compuesto o a la del hidrocarburo en el -  
cual está disuelto.

7º. - Un procedimiento de polimerización del pro-  
pileno.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede.

270504



y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 3 OCT 1961  
P. A.

*[Handwritten signature]*