



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
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:
"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y DE COPOLIMERIZACION DE
LAS OLEFINAS".-

El presente invento concierne a un procedimiento
de polimerización y de copolimerización de las olefinas en
presencia de catalizadores sólidos nuevos.

5 Se ha propuesto ya polimerizar el etileno en pre-
sencia de un catalizador constituido por un compuesto orga-
nometálico y un derivado de un metal de transición, deposi-
tado sobre un soporte inerte que puede ser, por ejemplo
polietileno preformado (patente belga 552.550). En este
procedimiento el catalizador es depositado simplemente en
10 la superficie del compuesto macromolecular, cuya naturaleza



es idéntica a la del polímero que se desea fabricar.

Un procedimiento diferente consistiría en unir químicamente el catalizador con un compuesto macromolecu-
lar que presenta grupos reactivos. La patente británica
5 834.217 describe un procedimiento de este tipo en que se
hace reaccionar el tetracloruro de titanio con celulosa
para formar ésteres titánicos de la celulosa. Estos son
activados luego por compuestos organometálicos. Las acti-
vidades obtenidas con este tipo de catalizadores son extre-
10 madamente reducidas, lo que se explica por el número ele-
vado de sitios reactivos, los grupos hidroxilos, que posee
la celolosa. El derivado del titanio se fija entonces com-
pletamente en el seno del polímero por todas sus valencias
y origina una reticulación del soporte que llega a ser así
15 casi inactivo.

Eligiendo un soporte que presenta un número de
grupos hidroxilos convenientemente determinado, se pueden
obtener catalizadores que presentan actividades mucho más
elevadas. La patente belga 663.922 describe un procedimien-
20 to en que se utiliza como soporte un copolímero de alcohol
vinílico que contiene de 1 a 20% molares de alcohol viníli-
co en su molécula. Sin embargo, a alta temperatura, el
copolímero de soporte es menos estable que la poliolefina
Puede haber, pues, formación de productos de degradación
25 coloreados que alteran el aspecto de la poliolefina.

La solicitante ha descubierto que, utilizando co-
mo soporte un policondensado derivado del formol y de un
compuesto aminado, era posible obtener, después de la
reacción con un compuesto de un metal de transición y acti-
30 vación con un compuesto organometálico, catalizadores que

337001



presentan actividades elevadas y no presentan los defectos de los catalizadores soportados mencionados mas arriba.

5

10

El invento consiste en efectuar la polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un policondensado derivado del formol y de un compuesto aminado, siendo activado este producto por un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos I a III de la tabla periódica.

15

El soporte utilizado en el procedimiento que constituye el objeto del invento puede ser fabricado por todos los procedimientos clásicos de preparación de los policondensados a base de formol y de derivados aminados.

20

25

30

Un tipo de resina que conviene particularmente bien se obtiene por reacción de melamina con formol en exceso. Se fabrica esta resina muy sencillamente calentando a reflujo melamina y una solución acuosa de formol sobre los grupos aminos de la melamina para formar grupos $\text{N}^{\text{H}}\text{CH}_2\text{OH}$. En el curso de la segunda etapa, hay condensación por la intervención de un cierto número de estos grupos. Estas reacciones de condensación son mas o menos numerosas según que el caldeo sea mas o menos intenso y mas o menos largo. En consecuencia, es posible actuar sobre el número de los grupos activos $-\text{CH}_2\text{OH}$ que permanecen disponibles para fijar el compuesto de un metal de transición. Dos parámetros pueden ser modificados con esta finalidad; la cantidad de formol empleada y el grado de reticulación por caldeo.

337001



Otras resinas que pueden ser utilizadas para la puesta en práctica del procedimiento que constituye el objeto del invento son las resinas ucaformol, que presentan grupos hidroxilos del mismo tipo.

5

El mecanismo de la fijación química de los compuestos de metales de transición, que se efectúa de los grupos OH, puede representarse, como sigue, si M' representa un metal de transición y X un grupo reactivo monovalente fijado sobre M'.

10



15

Los compuestos de metales de transición utilizables para la preparación de los nuevos catalizadores se eligen entre aquellos que contienen radicales que presentan una buena reactividad frente a los grupos hidroxilos. Se pueden utilizar especialmente halogenuros, halógeno-alcóxidos y alcóxidos de metales de los grupos IVA, Va y VIA de la tabla periódica, y mas particularmente, derivados del titanio y del vanadio; por ejemplo : $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_3$, $VOCl_3$, VCl_5 o $VO(OC_4H_9)_3$

20

La reacción de fijación del compuesto de un metal de transición va acompañada de la liberación de los productos de descomposición. Cuando este compuesto es un cloruro, se observa un desprendimiento de cloruro de hidrógeno, por ejemplo:

25:



Cuando se parte de un alcóxido, hay liberación de una cierta cantidad del alcohol correspondiente. Estos compuestos, así como los productos de partida en exceso, son eliminados por lavado del catalizador.

30

337001



La reacción de fijación debe ser efectuada al abrigo de la humedad. Se comprueba generalmente un aumento de la cantidad del compuesto de metal de transición fijo sobre el soporte cuando se eleva la temperatura de reacción. Esta no debe rebasar, sin embargo, ciertos límites, para evitar la degradación o la reticulación completa del compuesto macromolecular,

Se puede poner en presencia de la resina seca y molida finamente, el compuesto de un metal de transición en estado puro. Se calienta la mezcla hasta una temperatura inferior en algunos grados a la de ebullición del compuesto de un metal de transición.

Se puede disolver también el compuesto del metal de transición en un hidrocarburo tal como el hexano el xileno o la tetralina y poner el soporte en suspensión en esta solución.

Después de la refrigeración hasta la temperatura ambiente, se lava el producto de la reacción con un hidrocarburo anhidro, tal como el hexano, y se seca.

El catalizador preparado de esta manera debe ser activado por puesta en contacto con un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos I, II y III de la tabla periódica. Los trihaloaluminios y los halogenuros de alcohol aluminio convienen particularmente bien como activadores.

El procedimiento que constituye el objeto del invento se aplica a la polimerización y a la copolimerización de las olefinas, y especialmente, a la fabricación del polietileno, del polipropileno, del polibuteno y de copolímeros etileno-propileno. Estos pueden ser vulca-

337001



nizados según los procedimientos clásicos; poseen, entonces, excelentes propiedades mecánicas.

5 La polimerización y la copolimerización pueden ser ejecutadas según la técnicas conocidas: en fase gaseosa, es decir, en ausencia de todo medio líquido disolvente del monómero, o en presencia de un medio de dispersión en el cual el monómero es soluble. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de polimerización, o los monómeros mismos mantenidos en el estado líquido bajo su presión de saturación.

10 Los ejemplos que siguen estan dados para ilustrar el invento sin limitar su objeto.

Ejemplo I

15 a) Preparación de la resina melamina-formol

Se introduce en un recipiente de un litro provisto de un condensador de reflujo un mol de melamina, o sea 126 gr y 4,5 moles de formol, o sea 365 gr de una solución acuosa a 37%. Se mezcla y se calienta a reflujo durante aproximadamente 20 minutos. La masa blanca obtenida despues de la refrigeración del producto se seca durante 2 horas 30 minutos a 75°C, en estufa ventilada. Luego se muele a 500 micras. El producto fino se seca de nuevo durante tres horas a 120°C bajo corriente de nitrógeno.

25 b) Reacción con $TiCl_4$

Se ponen en suspensión 30 gr de resina melamina-formol preparada como antes en 150 cm³ de $TiCl_4$ puro. Se lleva todo a 130°C en 45 minutos y se mantiene a esta

30

337001



temperatura durante una hora. Se deja refrigerar hasta la temperatura ambiente. Se separa el sólido, se lava cuidadosamente con el hexano anhidro y se seca el soporte así modificado. El producto contiene 175 gr de Ti por 1000 gr de materia.

c) Polimerización del etileno

En un autoclave de 3 litros, de acero inoxidable, seco y barrido por una corriente de nitrógeno, se introducen sucesivamente 0,955 gr de activador organoaluminico $Al(iC_4H_9)_3$ en solución en el hexano, un litro de hexano depurado y 0,73 gr del catalizador preparado como se ha descrito mas arriba.

A la vez que se agita, se lleva la temperatura a $80^{\circ}C$. Luego se introduce hidrógeno y etileno, estando cada uno a una presión parcial de 10 kgr/cm^2 . Se mantiene la presión total constante durante toda la duración de la prueba por medio de aportaciones de etileno.

Después de dos horas, se recogen 196 gr de polietileno. Esto representa un rendimiento de 268 gr de polietileno por gr de catalizador.

Ejemplo 2

Se polimeriza el propileno con intervención de un catalizador idéntico al utilizado en el ejemplo 1.

Se introducen en un autoclave de 1,5 litros sucesivamente 6,15 gr de activador organoaluminico $Al(iC_4H_9)_3$ y luego, 0,864 gr de catalizador, 500 cm^3 de hexano depurado y, finalmente, 250 gr de propileno.

Se calienta a $50^{\circ}C$ durante 5 horas y bajo agitación. Se recogen 17 gr de polipropileno. El rendimiento es, pues, de 19 gr de polipropileno por gr de catalizador.

337001



Ejemplo 3

Se copolimeriza el etileno y el propileno en ausencia de disolvente y en contacto con un catalizador idéntico al utilizado en el Ejemplo 1.

5

Se introducen en un autoclave de 1,5 litros sucesivamente 2,736 gr de activador organoaluminico $Al(i.C_4H_9)_3$ en solución en el hexano, 0,846 gr de catalizador y 335 gr de propileno. Se lleva la presión a 19,2 kg/cm^2 por introducción de etileno. Se aumenta la temperatura hasta 40°C, agitando a la vez y manteniendo la presión total constante por adición de etileno. Se realiza así una solución con 7,5 moles por ciento de etileno en el propileno líquido.

10

Después de dos horas, se recogen 95 gr de un copolímero de etileno-propileno, amorfo y elastómero, que contiene 41 moles por ciento de propileno, calculados por análisis infrarrojo. El rendimiento es de 112 gr de copolímero propileno-etileno por gr de catalizador.

15

Se realiza por medio de este copolímero una composición que contiene.

20

- 100 partes de elastómero
- 50 partes de negro de carbono HAF
- 5 partes de peróxido de dicumilo Dicup 40 c
- 0,3 partes de azufre Crystex.

25

Esta composición se vulcaniza durante 45 minutos a 165°C. El vulcanizado está dotado de las propiedades mecánicas siguientes:

30

- Módulo de elasticidad a 100 por 100 de alargamiento: 22 kg/cm^2
- Módulo de elasticidad a 300 por 100 de alargamiento: 117 kg/cm^2

337001



Tensión de rotura 234 kg/cm²

Alargamiento a la rotura: 435 %

5 Se comprueba que el copolímero propileno-etileno preparado según el procedimiento del invento posee, después de la vulcanización, excelentes propiedades mecánicas.

Ejemplo 4

10 Se ponen en suspensión 10 gr de una resina preparada como se ha descrito en el ejemplo 1 a) en 10 ml de VOCl_3 y 30 ml de TiCl_4 puros, bajo agitación. Se lleva todo a 90°C en 40 minutos y se mantiene allí durante una hora a esta temperatura. Se deja refrigerar, se separa el sólido obtenido, se lava abundantemente con hexano anhidro y luego se seca. Se obtiene un sólido catalítico que contiene 0,4 gr de vanadio y 63 gr de titanio por kgr de materia.

15 1,178 gr. de este sólido y 3,132 gr de triisobutilaluminio se emplean para una prueba de copolimerización del etileno y del propileno en las condiciones dadas en el ejemplo 3. Se obtienen después de 5h 30 min, 73 gr de copolímero cauchoso.

Ejemplo 5

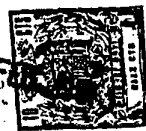
25 Se hace reaccionar, como se describe en el Ejemplo 4, pero a 115°C, 13,5 gr de la misma resina melamina-formol con 20 ml de VOCl_3 y 30 ml de TiCl_4 . Se obtiene un sólido que contiene 75 gr de Ti y 3,2 de V por kgr de materia. 1,722 gr de este sólido y 3,915 gr de triisobutilaluminio, utilizados para una prueba de copolimerización del etileno y del propileno en las condiciones dadas en el ejemplo 3, han proporcionado

30

337001

despues 5 h 30 min 51 gr de copolímero cauchoso.

18



Ejemplo 6

A) Preparación de la resina urea formol

5 En un recipiente de 0,5 L provisto de un condensador de reflujo y de un agitador, se introducen 130 gr de una solución acuosa de formaldehído a 37%, llevada a pH 7,5 por adición de una solución de sosa cáustica 0,1 N, y se añaden 60 gr de urea.

10 Se calienta a reflujo y bajo agitación durante 5 h, luego se lleva la temperatura a 85°C y se expulsa el agua bajo vacío hasta aumento neto de la viscosidad de la solución. Se acidifica esta última por el ácido acético y se lleva todo a 100°C. Se recoge un producto blanco y duro que se muele, se seca bajo vacío a 60°C
15 durante 5 h y que se conserva bajo nitrógeno.

b) Reacción con $TiCl_4$

20 Se ponen en suspensión 21 gr de la resina urea-formol preparada como se ha descrito mas arriba en 100 ml de $TiCl_4$ puro. Se lleva todo a 130°C en una hora y se mantiene allí durante tres horas. Se deja refrigerar, se separa el sólido, se lava cuidadosamente con hexano anhidro y se seca. El sólido así obtenido contiene 1,8 gr de titanio por kgr. de materia.

c) Copolimerización del etileno y del propileno

25 Se realiza la prueba en las condiciones precisadas en el ejemplo 3, con 5,018 gr del sólido preparada como se ha descrito mas arriba y 0,783 gr de triisobutil aluminio. Se obtienen después de 7 h, 32 gr de sólido cauchoso.
30

337001

Ejemplo 7

18 FEB



5

Se repite la prueba de copolimerización del etileno y del propileno en las mismas condiciones, pero con 3,654 gr de un sólido catalítico obtenido por reacción de una resina urea-formaldehído con $TiCl_4$ y que contiene 0,7 gr de Ti por kgr.

10

Se recogen, después de 55 minutos solamente 7,7 gr de producto que, después de la separación del sólido catalítico, ha proporcionado 4 gr de copolímero de etileno-propileno cauchoso. La actividad catalítica es de 565 gr de copolímero por hora y por gr de $TiCl_4$ fijado sobre la resina.

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia con fecha 24 de febrero de 1966 bajo el número 50.946, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20

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:

25

1.- Procedimiento de polimerización y de copolimerización de las olefinas, caracterizado por que se opera en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un policondensado derivado del formol y de un compuesto aminado, siendo activado este producto por

30

337001

10.2.67



un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el policondensado derivado del formol y de un compuesto aminado se elige entre las resinas melamina-formol y urea-formol.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de un metal de transición es un halogenuro, un halógeno-alcóxido o un alcóxido de un metal de los subgrupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de un metal de transición es el tetracloruro de titanio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el activador es un trialcoholaluminio o un halogenuro de alcoholaluminio.

20

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, aplicado a la polimerización del etileno, del propileno y del buteno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, aplicado a la copolimerización del etileno y del propileno.

25

8.- Procedimiento de polimerización y de copolimerización de las olefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

30

337001



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

Madrid,

P.A.

18 FEB. 1967

Alberio de Elizaburu

[Handwritten signature]

337001

10.2.67

VHM.

- 13 -