

339437

8 ABR



Caso S. 66/8

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

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 PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS
BAJO UNA PRESION INFERIOR A 50 ATMOSFERAS"

=====

El presente invento concierne a un procedimiento
para la polimerización de olefinas y en particular de etile
no, en presencia de catalizadores sólidos perfeccionados.
Concierne igualmente a la fabricación de estos catalizado -
res perfeccionados.

5

En la Patente Belga nº 545.968 del 10.3.1956, la
firma solicitante ha descrito catalizadores convenientes pa
ra la polimerización de compuestos olefínicos, obtenidos por
acción de compuestos de los subgrupos a de los grupos 4º a
6º de la tabla periódica, sobre compuestos con acción reduc

10



tora de los metales escogidos entre los subgrupos b de los mismos grupos 4^o a 6^o de la Tabla Periódica.

Estos compuestos con acción reductora están escogidos preferentemente entre los metales, hidruros y compuestos organometálicos de silicio, estaño y plomo.

Según la Patente citada, la preparación de los catalizadores y la polimerización de los monómeros olefínicos se efectúan en disolventes orgánicos inertes.

Esta técnica es la única que ha sido utilizada, hasta ahora, para la preparación de catalizadores de este tipo. La misma no ha conducido jamás más que ha catalizadores poco activos que solo han proporcionado cantidades apreciables de poliolefinas gracias a la utilización de presiones considerables, de temperaturas relativamente elevadas o de duraciones de reacción particularmente largas. Este hecho se verifica tanto en el caso de catalizadores a base de alcohilsilanos (Patente Británica 830.424), como en el de catalizadores a base de alcohilestaños (Patente Francesa 1.134.740 y 1.155.965), y de alcoholplomos (Patente Belga 546.474).

Se ha encontrado ahora que preparando estos catalizadores en condiciones muy particulares, se obtienen sólidos catalíticos que son mucho más activos para la polimerización de olefinas.

El invento consiste en polimerizar las olefinas, y en particular el etileno, por medio de catalizadores obtenidos por reacción de compuestos de los subgrupos a de los grupos 4^o a 6^o de la Tabla Periódica, con compuestos con acción reductora de los metales escogidos entre los subgrupos b de los mismos grupos 4^o a 6^o, efectuándose es-



ta reacción, previamente a la polimerización, en ausencia de disolvente y eventualmente en presencia de una pequeña cantidad de un soporte sólido inerte.

5 Los compuestos de los subgrupos a de los grupos 4^o a 6^o, utilizados para la preparación de los catalizadores, están escogidos preferentemente entre los compuestos líquidos a la temperatura de reacción, por ejemplo los tetracloruros de titanio y de vanadio y los oxiclорuros de vanadio y cromo.

10 Los compuestos de metales de los subgrupos b de los grupos 4^o a 6^o dotados de propiedades reductoras, son, por ejemplo, metales, aleaciones, hidruros y compuestos organometálicos derivados de elementos tales como plomo, estaño y silicio.

15 El invento se aplica particularmente a la preparación de catalizadores a base de hidruros de silicio y especialmente de triálcohil- y triaril-silanos, de dialcohil - y diaril-silanos.

20 La reacción entre los dos elementos constitutivos del catalizador se efectúa en ausencia de cualquier disolvente a una temperatura comprendida entre 20 y 150°C. Se trabaja generalmente a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C., efectuándose la elección de esta temperatura en función de las propiedades reductoras del segundo elemento constitutivo del catalizador.

25 Convenientemente, se puede efectuar la reacción en presencia de una pequeña cantidad de un sólido inerte, particularmente cuando el producto resultante de la reacción de los elementos constitutivos del catalizador tiene tendencia a aglomerarse o a adherirse a las

30



paredes del recipiente. Este es el caso especialmente de los catalizadores a base de compuestos reductores del silicio.

5 Con el fin de evitar la contaminación del producto final, la poliolefina, se utiliza preferentemente, como sólido inerte, esta olefina propiamente dicha. La cantidad de poliolefina que se ha de utilizar en este caso está comprendida preferentemente entre 0,2 y 5g por g de mezcla de elementos constitutivos del catalizador.

10 La reacción entre los elementos activos del catalizador se debe efectuar al abrigo de la humedad y del oxígeno, y partiendo de reactivos lo más puros que sea posible y, en todos los casos, perfectamente secos. La poliolefina utilizada como soporte es lavada o barrida
15 convenientemente durante largo tiempo por nitrógeno antes de su empleo.

Después de terminada la reacción, se puede activar eventualmente el catalizador obtenido, por adición de cloruro de aluminio.

20 Es importante que los elementos constitutivos del catalizador estén lo mejor dispersados que sea posible en la superficie del soporte, si se utiliza dicho soporte.

25 A. este efecto, una variante particularmente interesante del procedimiento de preparación de los catalizadores que constituyen el objeto del invento consiste en disolver el compuesto de un elemento de los subgrupos a de los grupos 4^o a 6^o en un disolvente inerte muy volátil, en suspender el soporte, por ejemplo una
30 poliolefina, en esta solución, en evaporar el disolvente



y en añadir después el compuesto con acción reductora. De esta manera, se mejora la dispersión del catalizador en la superficie del soporte.

5 El catalizador así preparado puede ser utilizado tal como está para la polimerización de olefinas y en particular para la fabricación de polietileno de alta densidad.

10 La polimerización de etileno en presencia de los catalizadores obtenidos según el procedimiento perfeccionado que constituye el objeto del invento, no necesita emplear presiones o temperaturas elevadas; se puede trabajar bajo una presión reducida entre 1 y 50 atmósferas y a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C.

15 Se puede realizar la polimerización según cualquiera de las técnicas bien conocidas: en suspensión o en solución en un disolvente orgánico inerte, o también en seco, en ausencia de disolvente o diluyente.

20 En el caso de la polimerización en suspensión, en un disolvente orgánico inerte tal como hexano o pentano, se trabaja preferentemente a temperaturas comprendidas entre 50 y 100°C y bajo presiones de 10 a 40 atmósferas.

25 Los polietilenos así obtenidos se caracterizan por ausencia prácticamente total de ramificaciones y por un peso específico muy elevado.

30 Aplicados a la polimerización de alfa olefinas superiores y en particular del propileno, los nuevos catalizadores proporcionan productos muy cristalinos y de alto grado de estereoregularidad.



Ejemplo 1.- (de referencia). Se efectúa la reacción entre el tetracloruro de titanio y el trietilsilano en solución en benceno y en ausencia de polietileno sólido.

5 En un matraz de fondo redondo de 50 ml, seco y barrido por nitrógeno, se introducen 2 ml de una solución de $TiCl_4$ de 200 g/l en octano, y 1,84 ml de una solución de 200 g/l, de trietilsilano en octano.

10 Se lleva la mezcla a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 120 minutos bajo agitación, y después se enfría. No aparece ningún precipitado. Por óxido-reducción se mide el grado de reducción de $TiCl_4$ a $TiCl_3$ y se comprueba que es prácticamente nulo.

15 Bajo atmósfera inerte, se transfieren 2 ml de la solución preparada tal como se indica anteriormente a un autoclave de 1,5 l seco y barrido por nitrógeno, llenado con 700 ml de hexano. Se efectúa el ensayo de polimerización a 90°C y bajo una presión de etileno constante de 30 kg/cm². Después de 120 minutos, la cantidad
20 de polietileno formada es nula.

Ejemplo 2.- Se efectúa la reacción entre tetracloruro de titanio y trietilsilano en ausencia de disolvente, según la técnica seguidamente detallada.

25 En un matraz de fondo redondo de 10 ml y haciendo pasar nitrógeno por él, se introducen 0,15 ml de $TiCl_4$ y 0,55 ml de $(C_2H_5)_3Si-H$. Se lleva el conjunto a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 120 minutos. Se comprueba la aparición de un precipitado pardo adherido a las paredes del matraz de fondo redondo.

30 El matraz de fondo redondo con su contenido, y



por lo tanto el precipitado, es introducido barriendo con nitrógeno, en un autoclave de 1,5 l que contiene 700 ml de hexano.

5 Se lleva el conjunto a 90°C y se introduce etileno de tal manera que se mantenga una presión constante de 30 kg/cm². Después de 60 minutos. Se enfría el autoclave y se elimina por desgasificación el manómetro que no haya reaccionado. Se obtienen 0,5 g de polietileno.

10 Ejemplo 3.- Se dispersan 0,15 ml de TiCl₄ disuelto en 1 ml de pentano seco, sobre 1 g de polietileno seco y barrido por nitrógeno, contenido en un matraz de fondo redondo de 10 ml. Este polietileno se presenta bajo forma de un polvo fino clasificado entre 150 y 15 350 micras.

Se agita la mezcla y después se evapora totalmente el pentano. Se añade seguidamente 0,55 ml de trietilsilano, se calienta hasta 80°C y se mantiene la mezcla a esta temperatura durante 120 minutos.

20 Trabajando como en el ejemplo 2, se transfiere el catalizador a un autoclave de 1,5 l, y se efectúa la polimerización del etileno. Después de 60 minutos se obtienen 56 g de polietileno.

25 Este polietileno se caracteriza por un peso molecular viscosimétrico de 700.000 (calculado según la relación de Tung), un peso específico de 0,947 g/cm³ y un contenido de insaturación, determinado por espectro-
30 botometría de infrarrojos, de: 0,03 dobles enlaces "trans internos" por 1000 átomos de carbono 0,24 dobles enlaces vinílicos por 1000 átomos de carbono; 0,01 do-



bles enlaces vinilidénicos por 1000 átomos de carbono.
Su contenido en grupos metilo es prácticamente nulo.

Ejemplo 4.- Se trabaja exáctamente como en el ejemplo 3, pero después de la preparación del catalizador y antes de su introducción en el autoclave se añaden
5 50 mg. de $AlCl_3$ y se prosigue el calentamiento a $80^{\circ}C$ durante 50 minutos.

Después de 60 minutos de polimerización en las condiciones del ejemplo 3, se obtiene 48 g de polietileno, que presenta un peso molecular viscosimétrico de
10 400.000 (calculado según la relación de Tung).

Ejemplo 5.- En un matraz de fondo redondo de 10 ml, se dispersa de la manera lo más uniforme posible 0,08 ml de $TiCl_4$ puro sobre 0,75 g de un polietileno en
15 polvo, seco y conservado bajo atmósfera de nitrógeno. El diámetro de los granos de este polietileno está comprendido entre 150 y 350 micras.

Seguidamente, se añaden de manera uniforme, 0,45 ml de tetrabutilestaño al polietileno impregnado
20 con $TiCl_4$. Las cantidades de reactivos utilizados son tales que la totalidad del líquido catalítico permanece absorbida sobre el polietileno que sirve de soporte.

Se lleva la mezcla a $40^{\circ}C$ y se deja curar a esta temperatura durante 160 minutos.

25 Seguidamente se transfiere este catalizador, bajo atmósfera inerte, a un autoclave de 1,5 l. que contiene 0,7 l de hexano seco. Se lleva el conjunto a $75^{\circ}C$. y se introduce etileno de manera que se mantenga una presión constante de 10 kg/cm^2 .

30 Después de 1 hora, se desgasifica el etileno



que no hay reaccionado y se recogen 85 g de polietileno que presenta las propiedades siguientes:

Indice de fusión (según la norma ASTM D 1238-62 T) : 1,3

5 Peso específico: 0,959 kg/dm³

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 26 de Abril de 1.966 Nº 66-05579 se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

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:

20

1.-Un procedimiento para la polimerización de olefinas bajo una presión inferior a 50 atmósferas en presencia de un catalizador obtenido por reacción de compuestos de los subgrupos a de los grupos 4º a 6º de la Tabla Periódica con compuestos con acción reductora de los metales escogidos entre los subgrupos b de los mismos grupos 4º a 6º, caracterizado porque se realiza la polimerización en presencia de un catalizador obtenido poniendo en contacto previamente los dos constituyentes del catalizador, en ausencia de disolvente y a una temperatura comprendida entre 20 y 150ºC.

25

30



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los compuestos de los subgrupos a de los grupos 4º a 6º de la Tabla Periódica están escogidos entre los tetracloruros de titanio y de vanadio y los oxiclорuros de vanadio y de cromo.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los compuestos con acción reductora de los metales escogidos entre los subgrupos b de los grupos 4º a 6º, son hidruros o compuestos organometálicos de plomo, estaño o silicio.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara en presencia de 0,2 a 5 g de un soporte inerte, por g de mezcla de los constituyentes del catalizador.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispersa previamente al compuesto de los subgrupos a de los grupos 4º a 6º sobre un soporte inerte, antes de ponerlo en contacto con el otro constituyente del catalizador.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es preparado en presencia de un soporte inerte constituido por una poliolefina similar a la producción en el curso de la polimerización.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es activado por adición de cloruro de aluminio.

8.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas bajo una presión inferior a 50 atmósferas.

18 ABR



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

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

Madrid, 18 ABR 1967

P. A.

Alberto de Elzaburu
Mar Robles

13.4.67

-11-

JMS/.