

P.- 36.273

346210

DGRD-RVH/AD-Brevets et
documentation centrale-
procédé pour la polymérisation
et la copolymérisation des
oléfinés-
Cas S.66/50

346210

Memoria descriptiva



para solicitar ler. CERTIFICADO DE ADICION por - años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de~~ nacionalidad belga

con domicilio en 33, Rue Prince Albert, Ixelles, Bruselas,
Bélgica

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-
CIPAL Nº 302.678, expedida el 25 de Noviembre de 1964,
por: Procedimiento para la polimerización y la copoli-
merización de las olefinas" (Clase Internacional C08f)



El presente invento concierne a un procedimiento para la polimerización y copolimerización de olefinas, y en particular del etileno, en presencia de catalizadores nuevos.

5 En la Patente Nº 302.678, se ha descrito un procedimiento para la polimerización y copolimerización de olefinas en presencia de un catalizador que se ha obtenido activando, con un compuesto organometálico, al producto que resulta de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un compuesto sólido constituido por un hidroxidocloruro de un metal bivalente. Este último es preferentemente el hidroxidocloruro de magnesio, que responde a la fórmula $Mg(OH)Cl$.

10 Según estas patentes, el compuesto organometálico está escogido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica, y en particular los trialcoholaluminios y los halogenuros de alcoholaluminio.

15 Se ha encontrado ahora que la activación de los productos que resultan de la reacción entre un hidroxidocloruro de un metal bivalente y un compuesto de un metal de transición, puede realizarse de manera muy eficaz por medio de compuestos organometálicos que se derivan de un metal M' del 4º grupo principal de la tabla periódica, y que presentan al menos un enlace $M'-H$.

20 El procedimiento que constituye el objeto del invento consiste en realizar la polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido



do por un hidroxiclорuro de un metal bivalente, y un activador constituido por un compuesto organometálico que se deriva de un metal M' del 4º (cuarto) grupo principal de la tabla periódica y que presenta al menos un enlace M'-H.

5

El activador utilizado es escogido preferentemente entre los compuestos organometálicos del silicio y del estaño. Entre estos últimos, pueden utilizarse los hidruros de dialcohistestaño y de trialcohistestaño, y en particular aquellos cuyos grupos alcohilo contienen de 2 a 8 átomos de carbono.

10

Los compuestos organometálicos del silicio que se pueden utilizar en el procedimiento que constituye el objeto del invento, pueden escogerse entre las clases siguientes:

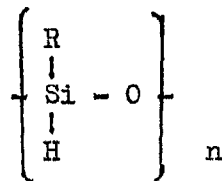
15

a) los hidruros de alcohilsilicio o de arilsilicio, y en particular los hidruros de dialcohilsilicio y de trialcohilsilicio;

b) los hidruros de alcoxisilicio o de ariloxisilicio;

20

c) los aceites de hidrógenoalcohilsiliconas de fórmula



25

en que R es un grupo alcohilo y preferentemente un grupo metilo, y n es un número entero superior a 1.

El hidruro de tributilestaño es muy particularmente conveniente como activador a causa de su poder reductor suficiente y su facilidad de preparación par-

30

346210



tiendo de derivados comerciales, tales como el cloruro de tributilestaño.

5 Si bien el empleo de los activadores que constituyen el objeto del presente invento conduce a catalizadores que presentan actividades algunas veces inferiores a las de los catalizadores activados por compuestos organoalumínicos, compensan este inconveniente por una inestabilidad química y una reactividad netamente menores, que permiten su manipulación bajo las condiciones habituales y no con el exceso de precauciones que exigen los
10 con puestos organoalumínicos.

Estos activadores pueden utilizarse tal como están, en el estado puro, o bajo forma de soluciones en el diluyente de polimerización, por ejemplo el hexano.
15

La activación puede efectuarse inmediatamente antes de la introducción de los monómeros; también se puede dejar madurar al catalizador durante un tiempo más o menos largo, a la temperatura ambiente o a temperatura
20 más elevada.

El otro elemento del catalizador está constituido por el producto de la reacción entre un soporte sólido y un compuesto de un metal de transición.

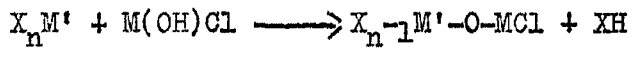
Un hidroxiclорuro de un metal bivalente M, que responde a la fórmula $M(OH)Cl$, es utilizado a título de soporte de reacción. Se emplean preferentemente los hidroxiclорuros que poseen una estructura laminar con apilamiento compacto de los aniones. Los hidroxiclорuros de magnesio, de calcio, de cadmio, de zinc y de hierro responden especialmente a esta condición.
25
30

17.10.1967



Estos hidroxiclорuros pueden prepararse según los métodos clásicos, por ejemplo partiendo de los cloruros y óxidos o hidróxidos de los metales bivalentes. Después de reducción a la forma de finas partículas y de un secado intenso, pueden ser utilizados para la reacción con los compuestos de metales de transición.

La fijación química de los compuestos de metales de transición se efectúa por intermedio de los grupos OH. Si M' representa un metal de transición y X un grupo reactivo monovalente fijado sobre M', la reacción puede representarse de la siguiente manera:



En cuanto a los compuestos de metales de transición que se pueden utilizar para la preparación de los catalizadores, se escogerán entre los que contienen radicales que presentan una buena reactividad frente a los grupos hidroxilo. Se pueden utilizar especialmente halógenuros, halógeno-alcóxidos y alcóxidos de metales de los grupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica, y más particularmente derivados de titanio y de vanadio; por ejemplo, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $VOCl_3$, VCl_4 o $VO(OC_2H_5)_3$.

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



Estos productos de descomposición, así como los



productos de partica en exceso, son eliminados por lavado del catalizador.

5 La reacción de fijación debe efectuarse al abrigo de la humedad. Puede realizarse en un diluyente líquido inerte tal como un hidrocarburo.

No obstante, se prefiere trabajar según la técnica que constituye el objeto de la Patente belga Nº 681.805, es decir con el compuesto del metal de transición prácticamente puro, en el estado líquido, y efectuar, después de la reacción de fijación químicamente dicha, una extracción del sólido catalítico obtenido, por medio del compuesto de metal de transición que es llevado hasta una temperatura de 80 a 180°C.

15 Después de terminarse la reacción de fijación y, eventualmente, la extracción, el sólido catalítico es tratado para la eliminación de los restos de compuesto de metal de transición no fijados químicamente sobre el soporte. Este tratamiento puede realizarse por lavado por medio de un disolvente tal como hexano, o por evaporación, preferentemente bajo presión reducida, o bajo barrido con un gas inerte.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento se aplica a la polimerización y a la copolimerización de las olefinas y especialmente a la fabricación del polietileno, del polipropileno y de los copolímeros de etileno y propileno.

25 Aplicados a la polimerización del etileno, los catalizadores de acuerdo con el invento permiten la fabricación de un polietileno que presenta propiedades excepcionales. Este polietileno posee especialmente un



grado de linealidad tal que contiene menos de 1 grupo CH_3 por 1000 átomos de carbono. No presenta ningún vestigio de insaturación vinílica, trans-interna o vinilidénica.

5 Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, están destinados a ilustrar el presente invento.

Ejemplo 1

10 Se prepara un catalizador de polimerización haciendo reaccionar 5 g. de $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (preparado tal como se describe en la patente belga N^o 681.805) con 25 ml. de TiCl_4 , a 130°C durante 1 hora, y extrayendo después el sólido obtenido con TiCl_4 hirviendo durante 1 hora y, finalmente, lavando el producto con hexano. El catalizador obtenido contiene 2,2 mg. de titanio por gramo.

15 Se introducen sucesivamente, bajo barrido con nitrógeno, en un autoclave de vidrio de 1 litro, secado por barrido con nitrógeno durante 12 horas a 30°C :

- 3,2 ml. de una solución con 200 g/l de hidru-
ro de tri-n-butil-estaño en hexano;

20 - 500 ml. de hexano técnico depurado y secado;
- 0,970 g. del catalizador preparado tal como se describe anteriormente.

25 Se calienta a 60°C , al mismo tiempo que se desgasifica el sistema con los vapores de hexano para eliminar el gas inerte, y después se introduce el etileno bajo la presión de 6,7 kg/cm².

30 Se deja polimerizar durante 2 horas, manteniendo al mismo tiempo la presión constante por aportación de etileno, y después se elimina por desgasificación el etileno que no ha reaccionado, se abre el autoclave, se sepa-



ra el polietileno del diluyente por filtración, se lava el producto con metanol y se seca bajo vacío a 60°C.

5 De esta manera, se recogen 74 g. de un polietileno que presenta un punto de fusión de 143°C, medido por análisis térmico diferencial, y cuyo examen por espectrometría de infrarrojos ha revelado menos de 1 grupo metilo por 1000 átomos de carbono y una nula insaturación vinílica, vinilidénica y trans-interna.

Ejemplo 2

10 Se trabaja tal como se describe en el ejemplo 1, pero en un autoclave de 3 litros.

Los reactivos empleados son:

- 27 ml. de una solución con 20 g/l de SnBu_3H en hexano;
- 15 - 1 litro de hexano técnico depurado y secado;
- 0,812 g. del catalizador preparado tal como se describe en el Ejemplo 1.

Se trabaja bajo una presión de etileno de 8,7 kg/cm².

20 Después de 2 horas, se recogen 81 g. de un polietileno que presenta las mismas características que el preparado en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

25 Se trabaja en un autoclave de 3 litros tal como se describe en el ejemplo 2.

Los reactivos empleados son:

- 32 ml. de una solución con 20 g/l de SnBu_3H en hexano;
- 1 litro de hexano técnico depurado y secado;
- 30 - 0,967 mg. del catalizador preparado tal como



se describe en el Ejemplo 1.

Se realiza la polimerización bajo una presión parcial de hidrógeno de 7 kg/cm² y una presión parcial de etileno de 7 kg/cm².

- 5 Después de 4 horas, se recogen 60 g. de polietileno que presenta las características siguientes:
- temperatura de fusión, determinada por análisis térmico diferencial: 139°C;
 - viscosidad inherente a 160°C en tetralina,
10 l/g: 0,54;
 - densidad real kg/cm³: 0,956;
 - número de grupos CH₃, determinado por espectrofotometría de infrarrojos: menos de 1 por cada 1000 átomos de carbono;
 - 15 - insaturación vinílica, vinilidénica o trans-interna: nula.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 21 de Octubre de 1.966 bajo el Nº 81.065 se acoge a los beneficios del Artículo
20 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Ier Certificado de Adición en España, son los siguientes:

30 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 302.678, expedida el 25 de noviembre de 1.964, por: "Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas", caracterizadas



porque se trabaja en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un hidroxloruro de un metal bivalente y un activador constituido por un compuesto organometálico que se deriva de un metal M' del 4º (cuarto) grupo principal de la tabla periódica y que presenta al menos un enlace M'-H.

5

10

15

20

25

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el activador está escogido entre los hidruros de trialcohistañ y de dialcohistañ, los hidruros de tri-alcohilsilicio y dialcohilsilicio, los hidruros de alcoxisilicio y los aceites de hidrógeno-alcohilsilicona.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el soporte sólido está constituido por un hidroxloruro de magnesio, de calcio, de cadmio, de zinc o de hierro.

4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto de un metal de transición es un halogenuro, un halógeno-alcóxido o un alcóxido de un metal de los subgrupos IVa, Va ó VIa de la tabla periódica.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto de un metal de transición fijado sobre el soporte, es un halogenuro de titanio.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la olefina polimerizada es etileno.



7.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 302.678, expedida el 25 de Noviembre de 1.964, por: Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas".

5

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 OCT. 1964
P.A.

Alberto de Euzkadi
[Signature]

346210

17.10.1967
MCC.