

227610



227610

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS DE ALFA-OLEFINAS DE ELEVADO PESO MOLECULAR SUBSTANCIALMENTE LINEALES, SÓLIDOS Y CRISTALINOS", a favor de MONTECATINI, società generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, residente en MILÁN (Italia) via F. Turati, número 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar olefinas, en particular etileno, en polímeros de elevado peso molecular, por medio de catalizadores que contienen compuestos órgano-metálicos.

5.

La preparación de los polímeros de elevado peso molecular cristalinos, lineales, de alfa-olefinas, en particular de etileno y propileno, por medio de catalizadores obtenidos de compuestos de alquil-aluminio y compuestos de metales de transición de los grupos 4^o a 8^o del sistema periódico ya ha sido descrito y también es objeto de anteriores solici-

10.

227610



5. tudes de patente del solicitante. Los catalizadores obteni-
des de compuestos órgano-metálicos de aluminio, zinc o mag-
nesio permiten, operando bajo pequeñas presiones y a tempera-
turas inferiores a 100°C, la producción de polímeros linea-
les de alto peso molecular de alfa-olefinas con buenos rendi-
mientos. El uso de catalizadores de este tipo, no obstante,
no está libre de desventajas, a causa de la extrema reactivi-
dad de los compuestos órgano-metálicos de los elementos
mencionados anteriormente, los cuales se descomponen en el
10. aire y se inflaman espontáneamente. Además, la preparación de
dichos compuestos órgano-metálicos es muy crítica y relativa-
mente cara.

Ahora se ha encontrado, y este es un objeto de la pre-
sente invención, que la polimerización de las alfa-olefinas
15. puede ser efectuada de modo similar substituyendo, en la pre-
paración de los catalizadores, los compuestos órgano-metáli-
cos obtenidos del aluminio (o de magnesio o zinc), por deri-
vados de alquil-plomo, en particular por tetraetil-plomo.

Este es un sorprendente descubrimiento porque, aun-
20. que ya era conocido el hecho de que el tetraetil-plomo de
por sí es capaz de polimerizar las olefinas, particularmente
el etileno, operando a temperaturas del orden de 200 a 300°C,
para proporcionar polímeros ramificados líquidos, a través de
un mecanismo que es probablemente del tipo radical (ver, por
25. ejemplo, Taylor and Jones J. Amer. Chem. Soc 52 (1930) 1111,
y Gramer, ibid. 56 (1934) 1234), no podía preverse que el
tetraetil-plomo (cuyo comportamiento es, en otros respectos,
del todo diferente del de los derivados alquílicos de los
metales mencionados anteriormente), se comportase similar-
30. mente a los compuestos de alquil-aluminio, alquil-zinc y



alquil-magnesio, y que fuera capaz de actuar, en combinación con derivados inorgánicos de otros metales, como un agente para la polimerización de olefinas en un procedimiento que, del todo probable no tiene lugar según un mecanismo radical.

5. El descubrimiento de esta facultad de los compuestos de alquil-plomo, en particular del tatraetil-plomo, es de considerable importancia en tanto que con ello se ha encontrado un tipo de catalizador, que puede ser preparado a partir de materias primas fácilmente disponibles comercialmente y de fácil manejo, y que permite conseguir la producción de polímeros elevados cristalinos y lineales de alfa-olefinas, lo cual no ha sido posible hasta la fecha, excepto cuando se emplea los mencionados catalizadores, cuya producción es mucho más crítica y costosa.

10. Según la presente invención, la olefina a polimerizar es puesta en contacto con una solución (en un disolvente, preferiblemente parafínico) del compuesto de alquil-plomo y de una sal (preferiblemente un halogenuro) de un metal de transición de los grupos 4º a 8º del sistema periódico (preferiblemente Ti, Mo o V). La polimerización es llevada a cabo preferiblemente bajo cierta presión a fin de favorecer la disolución de la olefina en el disolvente; dicha presión puede ser, por ejemplo, para el etileno, del orden de 15-30 atm., pero esta polimerización puede ser efectuada bajo una presión sobreatmosférica más baja o a presión normal.

15. A una temperatura comprendida entre 120 a 150°C la polimerización procede rápidamente con la producción de polímeros de elevado peso molecular, los cuales aparecen altamente cristalinos, cuando son examinados por el método de difracción de rayos X, y tienen una estructura substancialmente lineal,

30.



la cual es enteramente similar a la de los polímeros obtenidos con los catalizadores preparados a base de compuestos de alquil-aluminio y de sales de los metales de transición mencionados anteriormente. En general, una temperatura de 90 a 180°C es adecuada para la polimerización.

5.

Los siguientes ejemplos son facilitados, sin limitación, a fin de ilustrar más detalladamente el procedimiento según la presente invención.

EJEMPLO 1

10.

1,3 g de tetraetil-plomo disuelto en 120 cc de un petróleo de naturaleza parafínica son introducidos, bajo nitrógeno, en un autoclave saudider, de acero inoxidable, de 400 cc de capacidad. El autoclave es llenado con etileno y se le añade 0.75 g de $TiCl_4$ disuelto en 120 cc del mismo petróleo. Se empieza el calentamiento y se bombea etileno al interior del autoclave hasta conseguir una presión de 25 atm. Durante la reacción, la temperatura es mantenida a aproximadamente 120°C, y la presión a alrededor de 25 atm., añadiendo olefina siempre que la presión baja de 20 atm. Después de 40 horas de autoclave es enfriado; después de eliminación del etileno en exceso, se añade 100 cc de n-butanol y la mezcla es mantenida en agitación durante una hora. El polímero formado es retirado del autoclave, lavado completamente con n-butanol, ácidos y acetona, obteniéndose de esta manera 65 g de un polímero pulverulento; este polímero tiene un peso molecular de 100,000 y aparece altamente cristalino al ser investigado mediante rayos X.

15.

20.

25.

EJEMPLO 2

30.

1,3 g de tetraetil-plomo disuelto en 120 cc de un petróleo de naturaleza parafínica, son introducidos, bajo



7

nitrógeno, en un autoclave sacudidor de acero inoxidable, de 400 cc de capacidad. Se introduce una suspensión de 0.6 g $TiCl_3$ en 120 cc del mismo petróleo en el autoclave, el cual es llenado con etileno. Se empieza a calentar y se bombea etileno al interior del autoclave hasta conseguir una presión de 25 atm. Durante la reacción la temperatura es mantenida a aproximadamente $120^{\circ}C$ y la presión a alrededor de 25 atm., añadiendo etileno siempre que la presión desciende por debajo de 20 atm. Después de 38 horas, el autoclave es enfriado; luego de retirar el exceso de etileno, se añade 100 cc de n-butanol y la mezcla es mantenida en agitación durante una hora. El polímero formado es retirado del autoclave, lavado completamente con n-butanol, ácidos y acetona.

5.

10.

Se obtiene 42 g de un polímero pulverulento. El polímero tiene un peso molecular de aproximadamente 100,000 y aparece altamente cristalino cuando es investigado mediante rayos X.

15.

E J E M P L O 3

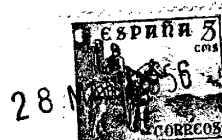
4,4 g de una mezcla que contiene partes equimoleculares de $MoCl_3$ y de $MoCl_5$ y una solución de 12 g (0.037 mol) de tetraetil-plomo en 250 cc de n-heptano, son introducidos en un autoclave de 1,750 cc llenado con nitrógeno. Entonces se introduce etileno en frío hasta una presión de 16 atm. y el autoclave es calentado luego hasta $130^{\circ}C$ y mantenido a esta temperatura durante 24 horas.

20.

25.

Después de este periodo de tiempo los gases que no han reaccionado son evacuados y del autoclave abierto se retira una masa marrón, semisólida, impregnada de un disolvente. El producto de reacción es purificado de los productos inorgánicos presentes, por tratamiento con ácido nítrico diluido

30.



y metanol. Luego el polímero obtenido es filtrado, lavado y secado por calentamiento al vacío. De esta forma se obtiene 30 g de un polímero sólido ligeramente coloreado de amarillo. Este producto aparece altamente cristalino al ser investigado mediante rayos X y muestra en soluciones de tetralina a 135°C, una viscosidad intrínseca mayor que 1.

E J E M P L O 4

5. Se introduce una solución de 12 g (0.037 mol) de tetraetil-plomo en 200 cc de n-heptano, bajo nitrógeno, en un autoclave de 2.150 cc de capacidad. Luego se bombea etileno hasta alcanzar una presión de 15 atm., y a continuación el autoclave es calentado a 81°C. A esta temperatura se añade una solución de 3.5 g de VCl_4 en 50 cc de n-heptano. La temperatura es llevada a 145°C. Veinticuatro horas después del principio del funcionamiento se suelta los gases que no hayan reaccionado y se retira del autoclave una masa líquida que tiene una pequeña cantidad de productos sólidos en suspensión. La purificación es efectuada de modo similar al descrito en el ejemplo precedente. Se obtiene de esta manera 12 g de un polímero sólido en forma de un polvo muy fino, ligeramente coloreado de amarillo, el cual aparece altamente cristalino al ser investigado mediante rayos X.

E J E M P L O 5

10. Se añade 4 cc de tetraetil-plomo a 3 g de tricloruro de titanio suspendidos en 100 cc de N-heptano. Después de mezclar durante unos pocos minutos, la suspensión marrón es introducida en un autoclave sacudidor de 2 litros. Entonces se añade 150 cc de propileno líquido y el autoclave es calentado a 120°C, durante 120 horas, bajo agitación.

15. De la solución de heptano se obtiene 3 g de polipropi-



leno por coagulación con metanol.

E J E M P L O 6

5. Se añade 4 cc de tetraetil-plomo a 3 g de tricloruro de titanio suspendidos en 50 cc de n-heptano. Después de mezclar durante unos pocos minutos, la suspensión es introducida en un autoclave sacudidor de 2 litros. Entonces se añade 56 g de pentenø-1 y 150 cc de n-heptano. El autoclave es calentado durante 20 horas a 120°C.

10. Por evaporación del heptano, después de filtración del catalizador, se obtiene un líquido viscoso que es tratado con metanol, así se precipita 10 g de un polímero de penteno.

15. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

• / •



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n° 531.219 del 29 de Marzo de 1955.

5. 1. Un procedimiento para producir polímeros de elevado peso molecular, substancialmente lineales, cristalinos y sólidos, de alfa-olefinas, caracterizado porque se polimeriza una alfa-olefina en presencia de un catalizador, cuyo catalizador ha sido obtenido de un compuesto de alquil-plomo y un compuesto de un metal de transición de los grupos 4^a a 8^a de un sistema periódico.
10. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquil-plomo es tetraetil-plomo.
15. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es obtenido de tetraetil-plomo y un compuesto de titanio, molibdeno, o vanadio.
20. 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición es un halogenuro de titanio, molibdeno o vanadio.
25. 5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la olefina a polimerizar es etileno.
6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la polimerización es realizada en presencia de un disolvente orgánico, preferiblemente de naturaleza parafínica.
7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la polimerización es conducida a temperaturas comprendidas entre 90 y 180°C y



bajo presión normal o aumentada.

8. Procedimiento para la producción de polímeros de alfa-olefinas de elevado peso molecular substancialmente lineales, sólidos y cristalinos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Marzo de 1956

MONTECATINI, Società Generale per

10. l'Industria Mineraria e Chimica

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.