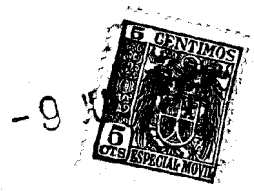


229711



-9 JUL. 1956

229711

Vanderberg Case 30

MEMORIA DESCRIPTIVA

Spain

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 V E I N T E años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Market Street Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE POLIMERIZAR POR LO MENOS UN HIDROCARBURO NO SATURADO QUE CONTIENE UN GRUPO VINILICO"

- o -

Este invento se refiere a un método mejorado de polimerizar hidrocarburos, solos o mezclados con otros hidrocarburos vinílicos, y mediante el cual es posible llevar a cabo la polimerización a la presión atmosférica o a presiones apenas ligeramente elevadas y a temperaturas relativamente bajas, y obtener polímeros y copolímeros que presentan propiedades poco comunes.

K. Ziegler ha descrito un nuevo método de polimerizar el etileno y convertirlo en un polietileno de alto peso molecular, en condiciones de temperatura y de presión relativamente moderadas, utilizando como catalizador para la polimerización una mezcla de un compuesto de un metal



229711

perteneciente a los Grupos IV-B, V-B, VI-B u VIII de la Tabla Periódica, o bien el manganeso, en combinación con un compuesto organometálico de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, el zinc, un metal térreo (especialmente el aluminio) o un metal de tierras raras. El procedimiento usual para llevar a cabo tal proceso consiste en mezclar los dos componentes del catalizador en un hidrocarburo disolvente y hacer pasar luego el etileno a la mezcla catalizadora a la presión atmosférica o a una presión ligeramente elevada y a la temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas. Se ha sugerido la posibilidad de que se opere una reducción de titanio tetravalente o de otro metal de transición al mezclarse con un compuesto organometálico, produciendo una mezcla de compuestos de valencia más baja, pero la mecánica de la reacción no se conoce. El hecho de haberse operado una reacción lo indica generalmente la formación de un precipitado de color, que varía por lo común entre pardo y negro, al mezclarse los dos reaccionantes.

En nuestra solicitud de patente copendiente No. 227.747 presentada *5 de Abril 1956* se describe el empleo de un sistema catalizador de dos componentes para la polimerización de las olefinas, en el cual se utiliza, como uno de los componentes del catalizador, el producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, que se obtiene en la pre-



229711

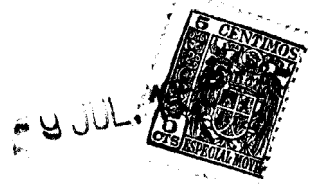
ha visto que empleando la composición catalizadora de dos componentes de este invento, es decir, la mezcla de los productos de reacción obtenidos en la preparación del catalizador de Ziegler en combinación con un compuesto organometálico exento de halógeno, es posible aumentar la proporción del polipropileno cristalino respecto del propileno soluble en hidrocarburos de como 1, según se produce en muestra solicitud copendiente, hasta una cifra de como 19, de acuerdo con la elección que se hace de la combinación catalizadora. En otras palabras, el polipropileno cristalino puede obtenerse con rendimientos de hasta 95 % del total del polímero de propileno, utilizando el sistema apropiadamente escogido de catalizador de dos componentes de este invento.

La mezcla de los productos de reacción empleada como uno de los componentes del catalizador de acuerdo con el método de este invento se prepara fácilmente con sólo mezclar el compuesto metálico definido de los grupos de la Tabla periódica indicados con el compuesto organometálico del metal que se escoge. Como se ha indicado ya, el compuesto del metal de transición puede ser un compuesto de cualquier metal de los Grupos IV-B, V-B, VI-B u VIII de la Tabla Periódica, es decir, el titanio, el circonio, el hafnio, el torio, el vanadio, el columbio, el tántalo, el cromo, el molibdeno, el tungsteno, el uranio, el hierro, el



229711

cobalto, el níquel, etc., o bien el manganeso. El compuesto puede ser una sal inorgánica, tal como un haluro, un oxihaluro, etc., o una sal orgánica o un complejo, tal como un acetilacetato, etc. Son ejemplos de tales compuestos el tetracloruro de titanio y circonio, el cloruro manganeso, el cloruro níqueloso, el cloruro ferroso, el cloruro férrico, el titanato de tetrabutilo, el acetilacetato de circonio, el oxiacetilacetato de vanadio, el acetilacetato de cromo, etc. El compuesto organometálico que se hace reaccionar con uno de los compuestos de metales de transición o mezclas de los mismos puede ser cualquier organocompuesto de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, el zinc, un metal térreo o un metal de tierras raras como, por ejemplo, los alcohilos o los arilos de metales alcalinos, tales como el butil-litio, el amilsodio, el fenilsodio, etc., el dimetilmagnesio, el dietilmagnesio, el dietilzinc, el cloruro de butilmagnesio, el bromuro de fenilmagnesio, el trietilaluminio, el tripropilaluminio, el triisobutilaluminio, el trioctilaluminio, el tridodecilaluminio, el cloruro de dimetilaluminio, el bromuro de dietilaluminio, el cloruro de dietilaluminio, el dicloruro de etilaluminio, la mezcla equimolar de los dos últimos, conocida con el nombre de sesquicloruro de aluminio, el fluoruro de dipropilaluminio, el fluoruro de diisobutilaluminio, el hidruro de dietilaluminio, el dihidruro de



229711

etilaluminio, el hidruro de diisobutilaluminio, etc., y complejos de tales compuestos organometálicos como el tetraetilaluminio sódico, el tetraoctilaluminio lítico, etc.

La reacción entre el compuesto de metal de transición y el compuesto organometálico que sirve para proporcionar el componente de la mezcla de reacción de nuestro catalizador mejorado puede llevarse a cabo mezclando los dos compuestos en cualquier diluyente inerte, como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, tales como el hexano, el heptano, etc., hidrocarburos cicloalifáticos tal como el ciclohexano o hidrocarburos aromáticos, tal como el benceno, el tolueno, el xileno, etc., hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como los clorobenzenos, cloronaftalenos, etc., o cualquier mezcla de tales diluyentes inertes. Puede emplearse cualquier concentración de los dos reactivos que sea cómoda. Otro método que puede utilizarse en la preparación de este componente de catalizador consiste en mezclar sencillamente los dos reactivos, es decir, sin que se utilice un diluyente. La reacción de los dos componentes puede llevarse a cabo a cualquier temperatura, y generalmente es determinada por el disolvente, si es que se emplea, la actividad de los reaccionantes, etc. Por ejemplo algunos alquilos metálicos reaccionan a las temperaturas del hielo seco, mientras que otros ne-



229711

cesitan temperaturas elevadas. Por lo común la reacción se lleva a cabo cómodamente a la temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas, pero podrían emplearse temperaturas que varían de como -50° C. a como 150° C.

Al preparar la mezcla de reacción que se utiliza como uno de los componetes de nuestro catalizador, la relación molar de los dos reaccionantes puede variarse asimismo dentro de amplios límites. Se cree que tiene lugar una reducción del compuesto de metal de transición, de un estado de valencia más alto del metal de transición a un estado de valencia más bajo. De ahí que deba emplearse una cantidad del compuesto organometálico que produzca la cuantía de reducción deseada. Así, pues, se necesitan relaciones más grandes del compuesto organometálico al compuesto de metal de transición para los alcohilos de metales alcalinos que para un trialcoholaluminio y de la misma manera se necesita mayor proporción de un dihaluro de alcoholaluminio que de un monohaluro de dialcoholaluminio. En general, la relación molar del compuesto organometálico al compuesto del metal de transición debe ser de como 0,1:1 a como 100:1 y, de preferencia de 0,3:1 a como 10:1, y todavía más preferible de 0,5:1 a como 2:1. La elección de la relación molar depende, por supuesto, del monómero que se polimeriza, del compuesto del metal de transición, del compuesto organometálico y de las condiciones de reac-

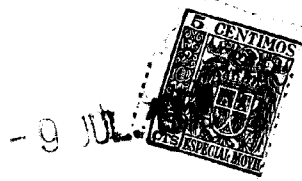


229711

ción que se utilizan.

El hecho de tener lugar una reacción entre el compuesto organometálico y el compuesto de metal de transición se hace patente al punto en los casos en que los dos reactivos son solubles en el hidrocarburo diluyente, puesto que se forma un precipitado insoluble, como, por ejemplo, en el caso de la reacción del tetracloruro de titanio con cualquiera de los alcoholaluminios, etc., o la reacción de compuestos tales como el acetilacetato de circonio con alcoholaluminios que contiene halógeno. En algunos casos el compuesto de metal de transición que se emplea como reaccionante inicial puede no ser soluble en cierto grado apreciable, como por ejemplo, el tetracloruro de circonio, en el diluyente inerte; pero generalmente los subproductos de reducción son entonces solubles. En algunos casos la reacción del compuesto del metal de transición con el compuesto organometálico puede formar una mezcla catalizadora completamente soluble y puede emplearse también esa mezcla.

La mezcla de productos de reacción en el hidrocarburo diluyente puede emplearse inmediatamente o puede dejarse envejecer antes de emplearla. En algunos casos la actividad de la mezcla de reacción se aumenta dejándola envejecer durante cortos períodos de tiempo, por lo menos, antes de emplearse para el método de este invento. El en-



- 9 JUL -

229711

vejecimiento puede llevarse a cabo dejando en reposo la mezcla de reacción a la temperatura ambiente o a una temperatura cercana, durante un período que varía de unas pocas horas hasta semanas, o bien puede acelerarse considerablemente llevando a cabo el envejecimiento a temperaturas elevadas de hasta como 100° C. o más. La mezcla de reacción puede entonces almacenarse a bajas temperaturas, como la de 0° C. o más baja, con lo que se aminoran considerablemente cualesquiera otros efectos de envejecimiento u otros cambios.

Como se ha señalado ya, el método a que se refiere este invento entraña el empleo de un sistema catalizador de dos componentes, uno de los cuales es la mezcla de productos de reacción preparada, según se describe arriba, y el otro, un compuesto organometálico exento de halógeno de un metal escogido de entre el grupo de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, el zinc, metales térreos y metales de tierras raras. Por la expresión "compuesto organometálico exento de halógeno" se quiere dar a entender, desde luego, un compuesto organometálico que no tiene halógeno en la molécula. Este segundo componente del catalizador puede ser el mismo compuesto organometálico que se empleó en la preparación del componente de la mezcla de reacción, si en tal preparación se utilizó un compuesto organometálico exento de halógeno, o bien puede emplearse un



229711

compuesto organometálico diferente. Son ejemplos de los compuestos organometálicos exentos de halógeno, que pueden emplearse, los alcohilos o arilos de metales alcalinos, tal como el butil-lítico, el amilsodio, el fenilsodio, etc.; el dimetilmagnesio, el dietilmagnesio, el dietilzinc, los compuestos trialcoholaluminio o triarilaluminio, el tri-octilaluminio, el tridodecilaluminio, etc., los hidruros de alcoholaluminio o de arilaluminio, tales como el hidruro de dietilaluminio, el dihidruro de etilaluminio, el hidruro de diisobutilaluminio, etc. y complejos de tales compuesto organometálicos como, por ejemplo, el tetraetilaluminio sódico, el tetraoctilaluminio lítico, etc.

Una ventaja muy notable en el empleo de la combinación catalizadora de dos elementos utilizada en este invento para la polimerización de hidrocarburos vinílicos es la de que pueden emplearse concentraciones de catalizador mucho más bajas, y obtenerse sin embargo una tasa práctica, que cuando el compuesto del metal de transición y el alcohol metálico se mezclan simplemente y se emplean como tales. El resultado de ello es que el polímero así producido tiene un contenido inorgánico mucho más bajo. La cantidad de cada uno de los dos componentes del catalizador que se utilizan para llevar a cabo la polimerización de acuerdo con este invento, depende del monómero que se polimeriza, de si se emplea un proceso en lotes o continuo, de



229711

si todos se mezclan a la vez, o, en el método de lotes, uno o ambos se agregan en incrementos, o bien, en el método continuo, se agrega uno o ambos de modo continuo. En general, los límites de la cantidad del componente del catalizador de la mezcla de reacción varían de una cantidad pequeña de catalizador a un gran exceso, como, por ejemplo, de como 0,1 a como 1000 milimoles por mol de monómero y en el método de lotes puede ser de como 0,1 milimol por litro de mezcla de reacción a como 100 milimoles por litro, y en algunos tipos de funcionamiento continua podrían emplearse concentraciones más altas aun. La cantidad de componente de catalizador organometálico exento de halógeno que se agrega al segundo componente del catalizador depende no sólo de las variaciones indicadas, sino también de la actividad del compuesto organometálico que se agrega. Generalmente la relación molar entre el componente organometálico del catalizador y el componente de mezcla de reacción del catalizador está comprendida dentro de los límites de como 0,05:1 a como 100:1, y, de preferencia, de como 0,2:1 a como 20:1.

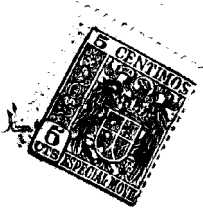
Cabe hacer notar que si bien el segundo componente del catalizador es un compuesto organometálico exento de halógeno, el sistema de polimerización no tiene que estar necesariamente libre de halógeno, ya que el compuesto organometálico que se ha hecho reaccionar con el metal de tran-



229711

sición, al formar los productos de mezcla de reacción que se utilizan como uno de los componentes del catalizador, podría contener halógeno en la molécula. En efecto, el compuesto organometálico exento de halógeno que se agrega como segundo componente del catalizador podría ser un producto crudo, que contuviera algunos compuestos organometálicos que contienen halógeno, o bien podría agregarse una mezcla de compuestos, uno que está exento de halógeno y otro que contiene halógeno, siempre que se agregue una cantidad adecuada de compuesto organometálico exento de halógeno, es decir, una cantidad comprendida dentro de los límites antes indicados.

Como se ha señalado ya anteriormente, este sistema catalizador de dos componentes puede emplearse para la polimerización de cualquier hidrocarburo etilénicamente no saturado que contiene un grupo vinílico, y especialmente de las 1-olefinas lineales, o para la copolimerización de tales hidrocarburos no saturados. Así, pues, puede emplearse cualquier hidrocarburo que tenga la fórmula general: $CH_2=CHR$, en la que R representa hidrógeno, un grupo alcohol, cicloalcohol, arilo, aralcohol o alcarilo. Son ejemplos de hidrocarburos vinílicos que pueden homopolimerizarse o mezclas que pueden copolimerizarse las 1-olefinas lineales, tales como el etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, heptano-1, octeno-1, octadeceno-1, dedoceno-1 terci-



229711

butiletileno, 4- y 5-metilheptenos-1, etc., y los derivados sustituidos de los mismos, tales como el estireno, alilbenceno, vinilciclohexeno, 4-vinilciclohexeno-1, etc., diolefinas, tales como el hexadieno-1,4, etc. y diolefinas conjugadas, tales como el butadieno, isopreno, pentadieno-1,3, etc. Se obtienen resultados especialmente notables en la polimerización del propileno con el sistema catalizador de dos componentes de este invento. Cuando el propileno se polimeriza con el catalizador del tipo de Ziegler, se forman dos tipos de polímeros: uno de ellos es un polímero que tiene una viscosidad un poco más baja y que es soluble en hidrocarburos disolventes, y el otro, un polímero de viscosidad más alta, que es cristalino e insoluble en hidrocarburos disolventes. Empleando la combinación del componente de la mezcla de reacción, preparado con el dicloruro de monoetilaluminio y el tetracloruro de titanio, con un compuesto organometálico, exento de halógeno, según este invento, es posible obtener este polipropileno cristalino, de alto peso molecular, en una cantidad de hasta 95 % del polipropileno que se produce.

La polimerización de los hidrocarburos vinílicos o la copolimerización de cualquiera mezcla de dos o más de tales olefinas puede llevarse a cabo según una gran variedad de procedimientos. El proceso puede llevarse a cabo, ya sea en lotes o en funcionamiento continuo, utilizando o no



- 9 JU

229711

un diluyente orgánico inerte como mezcla de reacción. Cuando se emplean monómeros más volátiles, se prefiere por lo común utilizar un diluyente. Puede emplearse cualquier disolvente orgánico líquido inerte, como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, como el hexano, el heptano, etc., hidrocarburos cicloalifáticos, como el ciclohexano, hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el tolueno, xileno, etc. o cualquier mezcla de tales hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como los clorobencenos, cloronaftalenos, etc.

La elección de la temperatura y presión que se utilizan para el proceso de polimerización depende evidentemente del monómero, de la actividad del sistema catalizador que se emplea, del grado de polimerización que se desea, etc. En general, ^{la} polimerización se lleva a cabo a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente más alta, pero puede utilizarse cualquier temperatura dentro de los límites de como -50° a como 150° C., y, de preferencia, entre -20° C. y como 100° C. De igual manera, si bien puede emplearse la presión atmosférica o una presión de algunos hectogramos por centímetro cuadrado, la polimerización puede llevarse a cabo dentro de amplios límites de presión, por ejemplo, desde un vacío parcial hasta como 35 kilogramos por centímetro cuadrado y, de preferencia, desde la presión atmosférica hasta una presión de como



229711

17,5 kilogramos por centímetro cuadrado. Pueden utilizarse, desde luego, presiones más altas, pero ellas no afectan en general apreciablemente el curso de la polimerización.

La manera en que se agregan los dos componentes del catalizador al sistema de polimerización depende del método según el cual se lleva a cabo la polimerización. Pueden agregarse de una vez, en cualquier orden, o bien pueden agregarse el uno o el otro o ambos en incrementos o de modo continuo durante la polimerización. Pueden obtenerse excelentes resultados y, en algunos casos resultados superiores, mezclando los dos componentes del catalizador, dejando que la mezcla envejezca durante corto tiempo y agregando luego la mezcla, toda de una vez, en incrementos o de modo continuo, al proceso de polimerización. Los dos componentes del catalizador que se combinan para la polimerización dependen del monómero que se está polimerizando, el grado de polimerización, etc. Para olefinas que se polimerizan fácilmente, como el etileno, pueden obtenerse excelente resultados con cualquier combinación del componente de la mezcla de reacción con el componente del catalizador organometálico, exento de halógeno. Para las olefinas que se polimerizan con menos facilidad, se prefieren las combinaciones más activas, como, por ejemplo, la mezcla de reacción producida con el tetracloruro de titanio y un



-9

229711

compuesto organometálico, exento de halógeno, cuando es de baja relación molar, por ejemplo, de como 0,3:1 a como 2:1, o bien la mezcla de reacción que se obtiene con tetracloruro de titanio y un haluro de alcoholaluminio, como uno de los componentes del catalizador, en combinación con el triisobutilaluminio u otro trialcoholaluminio, o hidrocarburos de alcoholaluminio, tal como el hidruro de diisobutilaluminio, como segundo componente del catalizador.

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran la polimerización y copolimerización de una gran variedad de hidrocarburos vinílicos de acuerdo con el método de este invento y algunas de las muchas variaciones que pueden introducirse en este método. El peso molecular de los polímeros producidos en estos ejemplos lo indica la Viscosidad Específica Reducida (VER) que se da para cada uno. Por la expresión "Viscosidad Específica Reducida" quiere darse a entender la η_{sp}/C determinada en una solución al 0,1 % del polímero en decalina, que contiene 0,1 g del polímero por 100 ml. de solución, a 135° C. Cuando se da el punto de fusión del polímero, ese punto representa la temperatura a la cual desaparece la birrefringencia debida a la cristalinidad. Todas las partes y los porcentajes se entienden por peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos 1 a 5

Se reemplazó el aire en una serie de recipientes de



- 9 000 -

229711

polimerización con nitrógeno y en cada uno de ellos se cargaron luego 33 partes de n-heptano y se agregaron 2 partes de etileno, después de hacerse el vacío. Después de una equilibración a 30° C., se agregó una solución del componente del catalizador organometálico (triethylaluminio en los Ejemplos 1 a 3, un triisobutilaluminio crudo, que contenía como 60 % de hidruro de diisobutilaluminio, en el Ejemplo 4, y un triisobutilaluminio puro en el Ejemplo 5) en n-heptano, y luego se agregó la mezcla de los productos de reacción obtenidos al mezclar el tetracloruro de titanio y el alcoholaluminio especificado, en n-heptano. La mezcla de los productos de reacción utilizada como uno de los componentes del catalizador se envejeció en cada caso a la temperatura ambiente durante 35 días en el Ejemplo 1, y durante 2 horas en los Ejemplos 2 a 5. La presión manométrica inicial fué de 3,515 kilogramos por centímetro cuadrado. El alcoholaluminio y la cantidad del mismo, la cantidad de tetracloruro de titanio y la relación molar de los dos que se utilizó en la preparación del componente del catalizador de la mezcla de reacción correspondiente a cada ejemplo, se indican en el Cuadro I. También se expresan en ese cuadro la cantidad de alcoholaluminio que se agregó como segundo componente del catalizador, el tiempo de reacción y la presión final.

Cuando la polimerización hubo terminado, según lo in-



229711

dica el descenso de la presión manométrica a 0, se introdujeron 4 partes de etanol anhidro, a fin de detener la polimerización. El polímero que se había separado en forma de un precipitado insoluble en cada caso se separó por filtración, se lavó dos veces con n-heptano, dos veces con etanol absoluto, se sometió a reflujo durante 15 minutos con 40 partes de una solución metanólica de cloruro de hidrógeno al 10 %, se filtró y se lavó el polímero con metanol hasta que el filtrado quedó libre de ácido. Los polímeros así obtenidos se desecaron durante 4 horas al vacío, a una temperatura de 80° C. La conversión del etileno en polietileno y la Viscosidad Específica Reducida se tabulan también en el Cuadro I. En el Cuadro I y en los siguientes, el símbolo "Et" se usa para designar el radical etilo y el símbolo "iBu" para designar el radical isobutilo.

Los datos que se exponen en el Cuadro I demuestran claramente los resultados considerablemente mejorados que se obtienen cuando se agrega el segundo componente del catalizador (un alcoholaluminio exento de halógeno, en cada caso) a la mezcla de los productos de reacción, comparados con los del empleo de estos últimos sin adición para catalizar la polimerización.

Cuadro I

Componente del catalizador de la mezcla de reacción formado de

Ej. No.	Comp. de metal de transic.		Relación A:T (1)	Componente organometálico del catalizador		Tiempo de reacción Horas	Presión $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	% de conver.	VER
	Partes	Partes		Agregado	Partes				
1a	AlEt ₂ Cl	0,015	TiCl ₄	0,05	0,5:1	AlEt ₃	0	19	Sin descenso de pres.
b	"	"	"	"	"	"	0,11	0,7	-0,14
c	"	0,03	"	"	1:1	"	0,11	0,7	-0,07
2	AlEtCl ₂	0,12	"	"	4:1	"	0,11	0,5	0
3a	Sesquicloruros de Al	0,09	"	"	3:1	"	0	1,2	0
b	"	"	"	"	"	"	0,11	0,25	-0,14
4a	Al(iBu) ₃ crudo	0,02	"	"	0,5:1	Al(iBu) ₃ crudo	0	"	-0,42
b	"	"	"	"	"	"	0,08	"	-0,73
c	"	0,04	"	"	1:1	"	0	0,75	-0,14

1 19 1

229711



Cuadro I (continúa)

Ej. No.	Componente del catalizador de la mezcla de reacción formado de		Comp. de metal de transic.	Relación A:T (1)	Componente organometálico del catalizador		Tiempo de reacción Horas	Presión kg/cm ²	Presión % de conver.	VER	
	Alcohol-Al	Partes			Agregado	Partes					
4d	Al(iBu) ₃ crudo	0,04	TiCl ₄	0,05	1:1	Al(iBu) ₃ crudo	0,08	0,25	-0,45	92	15,9
e	"	0,08	"	"	2:1	"	0	0,25	-0,52	93	25,6
f	"	"	"	"	"	"	0,08	0,25	-0,7	94	18,1
5a	Al(iBu) ₃ puro	0,1	"	"	"	Al(iBu) ₃ puro	0	0,5	-0,17	92	22,6
b	"	0,1	"	"	"	"	0,1	0,25	-0,56	99	21,5

(1) Relación molar entre el alcoholaluminio y el compuesto de metal de transición.

229711





229711

Ejemplos 6 a 15

Se utilizó en estos ejemplos el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 1 a 5, sólo que en los Ejemplos 6 a 12 se emplearon otros compuestos de metal de transición en lugar del tetracloruro de titanio, y en los Ejemplos 13 a 15 se emplearon compuestos organometálicos diferentes de los compuestos organoaluminio para la preparación de la mezcla de los productos de reacción utilizados como uno de los componentes del catalizador. El alcoholaluminio, el compuesto de metal de transición, la cantidad de cada cual, y la relación molar de los dos que se emplearon en la preparación del componente del catalizador de la mezcla de reacción correspondiente a cada ejemplo, se indican en el Cuadro II. El diluyente empleado para la preparación de este componente de catalizador en los Ejemplos 6, 7, 9 a 15, fué el n-heptano, y en el Ejemplo 8, el tolueno. El componente de catalizador de la mezcla de reacción de los Ejemplos 6 a 8 se envejeció calentándolo durante 16 horas a una temperatura de 90° C. en una atmósfera de nitrógeno, y el de los Ejemplos 9 a 15 se envejeció a la temperatura ambiente durante 2 horas. El compuesto organometálico, exento de halógeno, que se agregó al segundo componente del catalizador, lo mismo que la cantidad respectiva, se indican también en el Cuadro II, junto con el tiempo de reacción, la presión final, el porcentaje de



229711

conversión, y la Viscosidad Especifica Reducida del poli-
etileno que se obtuvo en cada caso.



229711

Cuadro II

Componente del catalizador de la mezcla de reacción formado de

Ej. No.	Comp. de metal de transic.		Relación A:T (1)	Componente organometálico del catalizador		Tiempo de acción Horas	Presión kg/cm ²	Presión % de conver.	VER		
	Alcohol-Al	Partes		Allegado	Partes						
6a	AlEt ₂ Cl	0,18	ZrCl ₄	0,06	6:1	AlEt ₃	0	5,0	1,75	23	5,9(2)
b	"	"	"	"	"	"	0,11	3,0	-0,07	83	47
7a	"	"	FeCl ₃	0,04	"	"	0	24	Sin desc. presión	0	Sin número
b	"	"	"	"	"	"	0,11	24	2,95	10	(3)
8a	"	"	Acetil-acetonato de Cr	0,085	"	"	0	24	3,3	3,3	22,0
b	"	"	"	"	"	"	0,11	24	3,16	3,8	37,7
9a	"	"	Acetil-acetonato de Th	0,16	"	"	0	19	Sin desc. presión	Trazas	-
b	"	"	"	"	"	"	0,11	19	0,21	75	60
10	"	"	Oxetil-acetonato de V	0,06	"	Al(iBu) ₃	0,1	19	0,45	70	29,3

1
2
1

Cuadro II (continúa)

Componente del catalizador de la mezcla de reacción formado de		Relación		Componente organometálico del catalizador		Tiempo de reacción		Presión % de conversión	
Ej. No.	Alcohol-Al	Comp. de metal de transic.	Partes A:T (1)	Partes Agregado	Horas	kg/cm ²	conver.	VER	
11a	AlEt ₃	0,06 Ti(OCH ₃) ₄	0,03	2,7:1 Al(iBu) ₃	0	2,8	0	8,3	Muy baja
b	"	"	"	"	0,06	19	0,52	22	29,7
12	"	"	"	Al(iBu) ₃ (4)	0,1	19	0	34	37,6
13	Al(iBu) ₃	0,025 TiCl ₄	0,05	Na Amilo	0,1	0,25	-0,77	100	24,8
14	"	"	"	Li Butilo	0,03	0,25	-0,63	-	21,5
15	"	"	"	Et ₂ Mg	0,08	0,25	-0,77	91	14,7

- (1) Relación molar entre el compuesto organometálico y el compuesto de metal de transición
- (2) Esta cifra puede ser baja, pues la solución contenía un gel
- (3) Demasiado alto para medirse a una concentración de 0,1 % en decalina.
- (4) Un trisobutilaluminio crudo que contenía 61 % de hidruro de diisobutilaluminio.

229711





229711

Ejemplos 16 a 19

El aire de una serie de recipientes de polimerización se reemplazo con nitrógeno y cada uno de ellos se cargó con 33 partes de n-heptano y, una vez que se hizo el vacío, se agregaron 8 partes de propileno, después de lo cual se colocó el recipiente en un bastidor giratorio, en baño de temperatura constante que se mantuvo a 30° C. Cuando se equilibraron el recipiente y el contenido a esa temperatura (a una presión manométrica inicial de como 3,164 kilogramos por centímetro cuadrado), se introdujo el componente organometálico del catalizador y se agregó luego el componente del catalizador de la mezcla de reacción. En el Cuadro II que se inserta luego se indican, para cada uno de estos ejemplos, el alcoholaluminio que se empleó para reaccionar con el tetracoloro de titanio en el preparación de la mezcla de productos de reacción utilizada como uno de los componentes del catalizador de polimerización, después de envejecerse durante 2 horas a la temperatura ambiente, y la relación molar de los dos reaccionantes empleados, el compuesto organometálico utilizado como segundo componente del catalizador y las partes del mismo que se agregaron a cada recipiente de polimerización. El tiempo de reacción que figura en el cuadro se tomó desde el momento en que se agregó al sistema de polimerización el componente del catalizador de la mezcla de reacción.



229711

Al final del tiempo de reacción especificado, se detuvo la polimerización mediante la adición de 4 partes de etanol anhidro. Se produjeron tanto polímeros solubles en heptano, como polímero insolubles en heptano. En cada caso se separó por filtración el polímero insoluble, se lavó dos veces en n-heptano, dos veces con etanol absoluto y luego se sometió a reflujo durante 15 minutos con 40 partes de una solución metanólica del cloruro de hidrógeno al 10 %, después de lo cual se lavó con metanol hasta quedar libre de ácido y luego se desecó durante 4 horas al vacío, a la temperatura de 80° C. El polímero soluble en heptano se aisló combinando el filtrado de la mezcla de reacción y los productos de lavado con heptano, concentrando por destilación y precipitando luego el polímero mediante la adición de un exceso grande de etanol anhidro. El polímero así obtenido se lavó con etanol y luego se desecó durante 16 horas al vacío, a la temperatura de 80° C.

El polipropileno insoluble en heptano producido en estos ejemplos es una sustancia cristalina, mientras que el polímero soluble en heptano es de consistencia cauchosa. En el cuadro se indican la cantidad que se produjo de cada polímero y las características respectivas. En general, el polímero insoluble que se produjo en estos ejemplos tenía un punto de fusión de alrededor de 160° C.

Como puerder verse por los datos del Cuadro III, se



229711

obtienen resultados considerablemente mejorados cuando se agrega un compuesto organometálico exento de halógeno, como segundo componente del catalizador, a la mezcla de reacción que se obtiene mezclando un compuesto organometálico con tetracloruro de titanio y se utiliza como uno de los componentes del catalizador. Estos datos demuestran que se obtienen rendimientos inesperadamente altos del polipropileno cristalino, insoluble y rendimientos bajos del polímero soluble cuando se emplea el dicloruro de monoetilaluminio en la preparación del componente del catalizador de la mezcla de reacción y se agrega un trialcoholaluminio como segundo componente del catalizador.

Cuadro III

Ej. No.	Componente de mezcla de reacción del catalizador formado de		Tiempo de reacción Horas	Presión kg/cm ²	% de conversión		VER Insoluble en heptano					
	Alcohol-Al	TiCl ₄ Relac. A:T			Insoluble en heptano	Soluble en heptano						
	Partes	Partes	Agre- gado	Horas	kg/cm ²	Insoluble en heptano	Soluble en heptano					
16	AlEtCl ₂	0,12	0,05	4:1	AlEt ₃	0,11	48	-0,07	79	4,4	24,4	0,9
17	Sesquicloruros de Al	0,09	"	3:1	"	"	48	0,42	50	22	19,8	1,8
18a	AlEt ₂ Cl	0,015	"	0,5:1	"	"	19	0,49	33	26	5,3	1,9
b	"	0,03	"	1:1	"	"	19	-0,14	52	32	5,4	2,1
c	"	0,06	"	2:1	"	"	1,5	-0,035	46	34	4,5	1,4
d	"	0,18	"	6:1	"	"	1,5	0	48	31	4,7	1,4
19a	AlEt ₃	0,03	"	1:1	"	0	19	2,10	14	12	11,7	1,2
b	"	0,03	"	1:1	"	0,11	19	-0,35	56	34	6,3	1,9
c	"	0,06	"	2:1	"	0	19	2,31	9,6	12	7,9	0,8
d	"	0,06	"	2:1	"	0,11	19	1,19	29	26	5,8	1,9



229711



229711

Ejemplo 20

Se utilizó en este ejemplo el procedimiento descrito en los Ejemplos 16 a 10 para la polimerización del propileno, sólo que se empleó tetrabromuro de titanio, en lugar del tetracloruro de titanio, en la preparación del componente del catalizador de la mezcla de reacción. Este último se formó mezclando 0,014 parte de trietilaluminio y 0,092 parte de tetrabromuro de titanio (a una relación molar de 0,5:1) en 1,4 partes de n-heptano. Esta mezcla de reacción se utilizó como uno de los componentes del catalizador y se agregó 0,11 parte de trietilaluminio, como segundo componente del catalizador. Se repitió la polimerización sin agregar el segundo componente del catalizador. Los resultados de estas dos operaciones se tabulan a continuación:

Segundo componen- te del catalizador	Tiempo de reacción: horas	Presión manomé- trica kg/cm ²	Insoluble en heptano		Soluble en heptano	
			% de Conv.	% de VER	% de Conv.	% de VER
Testigo (sin adic.)	19	2,53	1,6	1,7	8,6	0,3
Con adicción	3,0	0,14	47	5,2	13	1,9

Ejemplo 21

Un recipiente de polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno se cargó con 1,4 partes de n-heptano y 10 partes



229711

de estireno. Después de hacerse el vacío y equilibrarse luego a la temperatura de 30° C., se agregaron 0,20 parte de triisobutilaluminio puro en 2,7 partes de n-heptano, y después se agregó la mezcla de reacción que se obtuvo mezclando 0,075 parte de triisobutilaluminio puro con 0,095 parte de tetracloruro de titanio (a una relación molar de 0,75:1) en 2,7 partes de n-heptano y se envejeció durante 2 horas a la temperatura ambiente. Al cabo de 18,5 horas, se agregaron 4 partes de etanol anhidro y se separó por filtración el polímero insoluble que se había formado. El polímero se lavó cuatro veces con tolueno bajo nitrógeno y luego se sometió a reflujo durante 15 minutos con 40 partes de una solución metanólica de cloruro de hidrógeno al 10 %, se separó por filtración, se lavó con metanol hasta quedar libre de ácido, y finalmente se desecó al vacío por espacio de 4 horas, a la temperatura de 80° C. El poliestireno insoluble en tolueno así obtenido correspondió a una conversión de 9,4 % y tenía una viscosidad específica reducida de 15,0 (determinada en una solución al 0,1 % del polímero en alfa-cloronaftaleno, a la temperatura de 135° C.).

Ejemplo 22

Se cargó un recipiente de polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno con 33 partes de n-heptano y 10 partes de octeno-1. Después de equilibrarse el recipiente y el contenido a la temperatura de 30° C., se agregaron

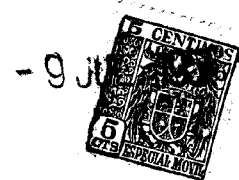


229711

0,2 parte de triisobutilaluminio puro y luego la mezcla de reacción que se obtuvo mezclando 0,025 parte de triisobutilaluminio puro con 0,05 parte de tetracloruro de titanio (a una relación molar de 0,5:1) en 1,4 partes de n-heptano y se envejeció durante 2 horas a la temperatura ambiente. Al cabo de 19 horas se detuvo la polimerización agregando 4 partes de etanol anhidro. La solución al heptano del polímero así obtenido se lavó dos veces con una solución metanólica de cloruro de hidrógeno al 10 % y luego con metanol hasta quedar libre de ácido. El polímero se precipitó de la solución de heptano agregando un exceso de etanol anhidro y luego se separó por filtración. El poliocteno así obtenido correspondía a una conversión de 73 % y era un polímero de consistencia cauchosa, pegajoso, capaz de formar película, con una viscosidad específica reducida de 2,9 y punto de consistencia quebradiza entre como -50° C. y como -60° C.

Ejemplo 23

Se cargó un recipiente de polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno con 33 partes de n-pentano, se hizo luego el vacío, y se agregaron 2,2 partes de propileno y 1,5 partes de etileno. Después de equilibrarse a la temperatura de 30° C., se agregaron 0,03 parte de trietilaluminio, y luego la mezcla de reacción obtenida mezclando 0,03 parte de cloruro de dietilaluminio con 0,024 parte de



229711

tetracloruro de titanio en 1,4 partes de n-heptano y se envejeció durante 2 horas a la temperatura ambiente. La polimerización se detuvo al cabo de 4 minutos mediante la adición de 4 partes de etanol anhidro. El polímero insoluble en heptano que se había formado se separó por filtración, se sometió a reflujo con 40 partes de una solución metanólica de cloruro de hidrógeno al 10 % durante 15 minutos, se lavó con metanol hasta quedar libre de ácido y se desecó al vacío. El copolímero de propileno-etileno así obtenido correspondía a una conversión de 11 % a base de la totalidad de los monómeros cargados, tenía un punto de fusión de 126° C., y una viscosidad específica reducida de 13,4 y, a base del contenido de metilo, determinado mediante análisis infrarrojo, contenía 15 de propileno.

Ejemplo 24

Se repitió el Ejemplo 16, sólo que en lugar del propileno empleado en dicho ejemplo, se utilizaron 10,6 partes de buteno-1, y el tiempo de reacción fué de 23,5 horas. Se produjeron un polímero soluble en heptano y un polímero insoluble en heptano, y se separaron como en el ejemplo citado. El polímero soluble en heptano era un tipo de consistencia cauchosa y se obtuvo en una proporción equivalente a una conversión de 2,6 %; tenía una viscosidad específica reducida de 1,4. El polímero insoluble en heptano era un polímero cristalino, con una viscosidad es-



229711

pecífica reducida de 11,9 y se obtuvo en una proporción equivalente a una conversión de 40 %.

Ejemplo 25

Un recipiente de polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno se cargó con 32,2 partes de n-heptano, 10 partes de isopreno y 0,5 parte de triisobutilaluminio en 1 parte de n-heptano. Después de equilibrarse a una temperatura de 30° C., se agregó luego la mezcla de reacción obtenida mezclando 0,046 parte de trietilaluminio con 0,19 parte de tetracloruro de titanio (a una relación molar de 0,4:1) en 1,4 partes de n-heptano y se calentó a la temperatura de reflujo durante 4 horas. La polimerización se detuvo al cabo de 18 horas a una temperatura de 30° C., mediante la adición de 4 partes de etanol anhidro. La mezcla de reacción viscosa se lavó luego dos veces con 40 partes de una solución metanólica de cloruro de hidrógeno al 10 % y luego con agua hasta quedar neutra. La mezcla de reacción se vertió luego en 20 volúmenes de etanol que contenía 0,2 % de fenil-beta-naftilamina. El precipitado que se separó se recogió, se lavó con etanol que contenía 0,2 % de fenil-beta-naftilamina y se desecó. El polímero así obtenido era un sólido blanco, ligeramente extensible. Se fraccionó en dos polímeros, uno insoluble en benceno (10 % del producto total), y otro soluble en benceno. El polímero soluble en benceno se recuperó por precipitación



229711

en un exceso grande de etanol anhidro. Este polímero era un producto blanco, ligeramente extensible y por medio de rayos X se determinó que era sumamente cristalino. El esquema a los rayos X era similar, si bien no idéntico, al de la forma alfa de la gutapercha. El análisis infrarrojo indicó que tenía las mismas bandas que la forma alfa de la gutapercha, sin ninguna absorción de vinilo ni vinilideno, desmostando que se trataba de un 1,4-polímero.



229711

1. Un método de polimerizar por lo menos un hidrocarburo no saturado que contiene un grupo vinílico, el cual consiste en poner en contacto dicho hidrocarburo con una composición catalizadora de dos componentes, la cual consta de (1) de la mezcla de reacción producida por la reacción de un compuesto de un metal perteneciente a los Grupos IV-B, V-B, VI-B y VIII de la Tabla Periódica o el manganeso con un compuesto organometálico del grupo que abarca metales alcalinos, metales alcalinotérreos, el zinc, metales térreos y metales de tierras raras, y (2) un compuesto organometálico, exento de halógeno, de un metal del grupo que abarca metales alcalinos, metales alcalinotérreos, el zinc, metales térreos y metales de tierras raras.
2. El método según se expone en la reivindicación 1, en el cual el hidrocarburo no saturado es una 1-olefina.
3. El método según se expone en la reivindicación 2, en el cual la 1-olefina es el etileno o el propileno.
4. El método según se expone en la reivindicación 2 ó 3, en el cual se polimerizan dos 1-olefinas, por lo menos.
5. El método según se expone en la reivindicación 1,



229711

en el cual el hidrocarburo no saturado es un hidrocarburo monoetilénicamente no saturado que contiene un grupo vinilo.

6. El método según se expone en la reivindicación 5, en el cual dicho hidrocarburo no saturado es un compuesto aromático.

7. El método según se expone en la reivindicación 6, en el cual dicho hidrocarburo no saturado es el estireno.

8. El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicha mezcla de reacción se produce mediante la reacción de un compuesto de titanio con un compuesto de organoaluminio.

9. Un método según se expone en la reivindicación 8, en el cual el compuesto de titanio es el tetracloruro de titanio.

10. El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la mezcla de reacción se produce mediante la reacción del tetracloruro de titanio con un trialcohilaluminio.

11. El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual la mezcla de reacción se produce mediante la reacción del tetracloruro de titanio con dicloruro de monoetilaluminio.

12. El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto orga-



229711

nometalico exento de halógeno es un compuesto de organo-
aluminio.

13. El método según se expone en la reivindicación
12, en el cual el organoaluminio es un compuesto de alcohol-
aluminio.

14. El método de polimerizar por lo menos un hidro-
carburo no saturado según se ha descrito hasta aquí en
esencia.

- 9 JUL 1950
Alberto de Echeverría
Por Poder