

AÑO 1958

Expediente núm. 245136



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

245136

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de MONTECATINI, Società Generale per

l'Industria Mineraria e Chimica, y Karl ZIEGLER, de nacionalidad

italiana y alemana domiciliado en Milán (Italia),

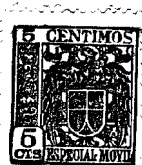
calle de Via F. Turati núm. 18

y MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm-Platz, num. 1, respectivamente  
por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE ALFA-OLEFINAS Y OTROS HIDROCARBUROS VINILICOS»,

Nº 10249

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



245136

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE ALFA-OLEFINAS Y OTROS HIDROCARBUROS VINILICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, n° 18, y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm-Platz, núm. 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para polimerizar alfa-olefinas y otros monómeros vinílicos a polímeros de alto peso molecular y muy cristalinos, empleando catalizadores estereoespecíficos obtenidos poniendo

5. en contacto compuestos de metal de transición del grupo 4º, 5º o 6º de la Tabla Periódica según Mendeleiev con compuestos organo-metálicos de metales del grupo 2º y 3º de dicha Tabla. En particular la invención se refiere a un método que hace posible una simple regulación del peso molecular del polímero.

10. Es sabido que la polimerización estereoespecífica de



245136

- las alfa-olefinas alifáticas y del estireno con ayuda de catalizadores obtenidos de compuestos de metal de transición preferiblemente cristalinos y que tienen una valencia más baja que la máxima, y de ciertos compuestos organo-metálicos, permite
5. la producción de polímeros que tienen una alta regularidad de estructura. Con los mejores sistemas catalíticos, tales como, por ejemplo, aquéllos basados en  $TiCl_3$  o  $VCl_3$  y trietil-aluminio o dietil-berilio, se obtiene productos de polimerización que consisten predominantemente en polímeros isotácticos
10. que tienen un alto peso molecular. Por ejemplo, en el caso del propileno, operando a una temperatura de 0 a  $100^{\circ}C$  los polímeros obtenidos se caracterizan porque, en general, tienen una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a  $135^{\circ}C$ , de 2,5 a 4,5.
15. Mientras que para algunas aplicaciones (por ejemplo producción de artículos moldeados) los polímeros que tienen una alta viscosidad intrínseca pueden ser utilizados ventajosamente, los polímeros de propileno isotácticos que tienen una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1 a 1,2 son preferidos
20. para otros usos, tales como, por ejemplo, la producción de fibras.
25. En solicitudes anteriores de los presentes solicitantes, se ha descrito y reivindicado algunos métodos para regular la viscosidad intrínseca de los polímeros isotácticos. Por ejemplo, se ha descrito como es posible regular el peso molecular promedio del polipropileno llevando a cabo la polimerización en presencia de catalizadores preparados de compuestos de trialkil-aluminio y halogenuros de titanio (u otro metal de transición) con una valencia inferior a la máxima, bajo presión
30. de hidrógeno. Este método permite una regulación satisfactoria

-3-

245136<sup>6</sup> NO 5



.3.

- de los pesos moleculares, pero hace necesario el empleo de presiones de hidrógeno relativamente altas, produciéndose cierto consumo de propileno debido en parte a que este es hidrogenado a propano durante la reacción. Además, debido tanto a la diferencia en las presiones parciales de hidrógeno y propileno, y al incremento de componentes inertes (propano) presentes durante la polimerización, a veces es difícil obtener tales condiciones de polimerización fácilmente controlables a fin de producir polímeros que tengan un peso molecular constante como función del tiempo de polimerización. Además, tal procedimiento no es totalmente satisfactorio en el caso del estireno. En general el uso del hidrógeno como regulador del peso molecular, también puede producir una reducción en la estereoespecificidad del catalizador, con el resultado de una disminución en la cantidad de polímero cristalino isotáctico y un aumento en el polímero amorfo.
- 5.
- 10.
- 15.

- En otra solicitud de los solicitantes se ha descrito como se puede obtener la regulación del peso molecular del polipropileno, operando, siempre con los mismos sistemas catalíticos, en presencia de concentraciones adecuadas de compuestos polares del tipo  $RX$  en la que  $R$  es hidrógeno o un alquilo y  $X$  es un halógeno.
- 20.

- Por este último método, se puede obtener polímeros que tengan pesos moleculares suficientemente bajos únicamente cuando se opera con concentraciones suficientemente altas de los compuestos polares. Esto, no obstante, produce con el tiempo, una reducción en la actividad y estereoespecificidad del catalizador (en los casos en que se utiliza grandes cantidades de tales compuestos).
- 25.

- Ahora se ha encontrado sorprendentemente que, operando
- 30.



- con sistemas catalíticos basados en compuestos cristalinos de metales de transición que tengan una valencia más baja que su valencia máxima (por ejemplo,  $TiCl_3$  o  $VCl_3$ ) y de ciertos compuestos organo-metálicos, tales como aquéllos de aluminio y berilio, es posible regular el peso molecular de los polímeros isotácticos obtenidos, sin alterar la actividad y la estereoespecificidad del sistema catalítico, si se añade cantidades adecuadas de compuestos organo-metálicos de metales de bivalentes del 2º subgrupo del 2º grupo de la Tabla Periódica, cuyos compuestos, cuando son utilizados solos en presencia de un compuesto de metal de transición con una valencia inferior a la valencia máxima, forman sistemas que no tienen ninguna actividad catalítica y estereoespecificidad o presentan estas propiedades en grado sólo muy reducido.
5. En el caso, por ejemplo, de la polimerización del propileno, añadiendo a un sistema catalítico de  $TiCl_3$ -trietil-aluminio cantidades adecuadas de dietil-zinc o de dietil-cadmio, es posible obtener polímeros cristalinos que tienen una viscosidad intrínseca que puede ser variada a voluntad entre 2.5 y 0.2 según la cantidad de alquil-zinc o alquil-cadmio añadida, sin alterar ni la estereoespecificidad ni la actividad del sistema catalítico original.
10. El polímero obtenido bajo las mismas condiciones en ausencia de alquil-zinc o alquil-cadmio, presenta, en general, una viscosidad intrínseca de más de 2.5. Es interesante hacer notar que incluso los polímeros que tienen los pesos moleculares más bajos, obtenidos de esta manera (que tienen una viscosidad intrínseca inferior a 1) y preparados en presencia de grandes cantidades de compuestos de alquil-zinc o alquil-cadmio, son muy cristalinos, mientras que los polímeros obtenidos utilizando
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 5 -

245136

sólo alquinos de zinc o cadmio y  $TiCl_3$  (catalizador muy poco activo) tienen una cristalinidad muy reducida.

La invención proporciona un procedimiento para la preparación de polímeros de hidrocarburos vinílicos de fórmula

5. general  $CH_2=CHR$  en la que R es un grupo alquilo, arilo, arilalquilo o arilo substituído en el anillo por halógeno, en cuyo procedimiento se emplea como catalizador un compuesto formado poniendo en contacto un compuesto de metal de transición del grupo IV, V o VI de la Tabla Periódica según Mendeleiev con un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III de dicha Tabla y un compuesto ulterior, pero diferente, de un metal del grupo II de dicha Tabla.

El compuesto organo-metálico mencionado primeramente es, de preferencia, un compuesto de alquilo-aluminio o alquilo-berilio.

15. El compuesto ulterior es preferiblemente un compuesto organo-metálico tal como un alquilo-zinc, alquilo-cadmio o alquilo-mercurio.

El compuesto organo-metálico ulterior puede ser disuelto en un disolvente inerte, siendo la concentración de 0,01 a 15% en volumen.

20. En lugar de utilizar alquilo-zinc o alquilo-cadmio ya preparados, es posible emplear directamente una solución de disolvente hidrocarburado del producto de reacción de cloruros de zinc, cadmio o mercurio anhidros con la cantidad correspondiente de un alquilo-metal fácilmente disponible, tal como trietil-aluminio.

25. La relación molar del compuesto organo-metálico mencionado en primer lugar con respecto al componente ulterior es de 1:0,1 a 1:20.

La invención es particularmente importante en relación con la polimerización del estireno ya que representa el único método eficaz conocido hasta ahora para controlar el peso molecular

- 30.



245136

de los polímeros.

Los siguientes Ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

E J E M P L O 1.

5. En un autoclave sacudidor de 500 cc mantenido a una temperatura constante de 70°C por medio de circulación de aceite, se introduce un disolvente,  $TiCl_3$  y luego soluciones de los alquil-metales  $[Al(C_2H_5)_3$  y  $Zn(C_2H_5)_2]$  en el mismo disolvente, bajo nitrógeno.
10. El autoclave es cerrado, se extrae el nitrógeno por medio de una bomba de vacío y el autoclave es agitado mientras se introduce propileno hasta una presión de 2,3 atmósferas que es mantenida constante durante la polimerización introduciendo continuamente propileno.
15. Después de 2 horas y 30 minutos el polímero es descargado, lavado primeramente con una solución de HCl en metanol, y luego con metanol solo, secado y pesado.
- El polímero así obtenido es sometido a extracción con éter etílico anhidro y luego con n-heptano anhidro, a sus puntos de ebullición.
20. Se determina la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  a 135°C en tetrahidronaftaleno, del residuo de la extracción con éter.
- Según aparece de la tabla, en las marchas 3, 4, 6 y 7, el orden de adición de los dos alquil-metales fue alterado sin ningún cambio en los resultados
- 25.

POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO A 70°C BAJO UNA PRESIÓN DE 2.3 AT.

No.	TiCl <sub>3</sub> , 10 <sup>-3</sup> mols	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> mols	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> mols	Disolven- te cc	Tiempo ho- ras	Políme- ro obte- nido, g	Fraccionación		Residuo des- pués de la extracción con éter	Observa- ciones
							Extrac- to ete- reo, %	Extrac- to con n-hep- tano, %		
1	1.81	-	5.1	250 benceno	3	0	-	-	-	
2	1.81	4.87	-	"	2.30'	11.0	13.8	5.4	80.8	3.06
3	1.81	4.87	0.68	"	2.30'	10.6	16.5	4.3	79.2	1.47
4	1.81	4.87	3.4	"	2.30'	11.2	13.6	11.6	74.0	64.5
5	1.81	3.7	-	100 n-heptano	2.30'	12.7	18.3	5.3	76.0	59.5
6	1.81	3.7	3.8	"	2.30'	12.2	9.5	15.3	75.2	0.66
7	1.81	3.7	3.8	"	2.30'	12.4	12.5	11.5	76	69.5

☞ Porcentaje de cristalinidad a los rayos X.

7. 7.  
6 N



245136



- 6 N

E J E M P L O 2.

245136

5. En un recipiente provisto de agitador, se introduce 60 cc de una solución de estireno al 33% (en volumen) en benceno, en ausencia de aire y de humedad. Se añade 0,7 g de  $TiCl_3$  y 1,1 cc de solución de trietil-aluminio en benceno, y se lleva a cabo la polimerización a  $40^{\circ}C$ .

10. El polímero obtenido, después de la purificación usual, tiene una viscosidad intrínseca de 3,16, determinada en benceno a  $100^{\circ}C$ . Operando bajo condiciones similares pero con la adición de 0,15 cc de dietil-zinc, se obtiene un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0,203.

E J E M P L O 3.

15. En un autoclave oscilante de acero inoxidable, de 500 cc, mantenido a una temperatura constante de  $70^{\circ}C$  por circulación de aceite, se introduce bajo nitrógeno 0,50 g de  $TiCl_3$ , una solución de 1 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  en n-heptano y una solución que contiene el producto obtenido haciendo reaccionar 0,5 g de  $ZnCl_2$  anhidro con 1 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  en n-heptano.

20. Entonces se añade más n-heptano secado sobre sodio, hasta un volumen de 250 cc. El autoclave es cerrado, el nitrógeno es eliminado por medio de una bomba de vacío y, mientras se agita el autoclave, se introduce propileno hasta una presión absoluta de 2,3 atmósferas que es mantenida constante durante la polimerización introduciendo continuamente propileno.

25. Al cabo de dos horas y media se interrumpe la polimerización, el polímero es retirado y lavado primeramente con una solución de ácido clorhídrico en metanol y luego con metanol puro.

30. Se obtiene 25 g de polímero que, por fraccionación da los siguientes resultados:



extracto etéreo	13,8%
extracto de heptano	14,2%
residuo	73,0%

245136

5. La viscosidad intrínseca determinada sobre el residuo después de la extracción con éter es de 0,64.

Una marcha llevada a cabo bajo las mismas condiciones pero sin añadir el producto obtenido por reacción de  $ZnCl_2$  con  $Al(C_2H_5)_3$ , da 23,2 g de polímero que tiene la siguiente composición:

10. extracto etéreo	14,8%
extracto con heptano	5,4%
residuo	79,8%

Viscosidad intrínseca, determinada sobre el residuo después de la extracción con éter, 3.24.

15. E J E M P L O 4.

En un autoclave oscilante de acero inoxidable de 500 cc, mantenido a una temperatura constante de 70°C por circulación de aceite, se añade bajo nitrógeno 0,50 g de  $TiCl_3$  y una solución en n-heptano de 2 cc de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y 0,2 cc de  $Zn(C_2H_5)_2$ . Entonces se añade más n-heptano, secado sobre sodio, hasta un volumen de 250 cc.

20.

El autoclave es cerrado, se elimina el nitrógeno por medio de una bomba de vacío y, mientras se agita el autoclave, se introduce propileno hasta una presión absoluta de 2,3 at que es mantenida constante durante la polimerización, introduciendo continuamente propileno.

25.

Al cabo de 7 horas se interrumpe la polimerización, el polímero es retirado y lavado primeramente con una solución de ácido clorhídrico en metanol y luego con metanol puro.

Se obtiene 10,3 g de polímero que, después de la frac-



cionación da los siguientes resultados:

extracto etéreo	5,5%
extracto con heptano	8,3%
residuo	86,2%

245136

5. Viscosidad intrínseca, determinada en el residuo de la extracción con éter, 1,1.

Una marcha llevada a cabo bajo las mismas concidiones, pero sin añadir  $Zn(C_2H_5)_2$ , da 11,5 g de polímero que tiene la siguiente composición:

10. extracto etéreo	6,5%
extracto con heptano	6,9%
residuo.	87,0%

Viscosidad intrínseca, determinada en el residuo después de la extracción con éter, 4,45.

15. E J E M P L O 5.

- En un autoclave oscilante de acero inoxidable y 500 cc, mantenido a una temperatura constante de  $70^{\circ}C$  por circulación de aceite, se introduce bajo nitrógeno 0,45 g de  $TiCl_3$  y una solución de n-heptano que contiene 0,4 cc de  $Be(C_2H_5)_2$  y 0,15 cc de  $Zn(C_2H_5)_2$ . Se añade más n-heptano secado sobre sodio hasta un volumen de 250 cc.

20. El autoclave es cerrado, el nitrógeno es eliminado por medio de una bomba de vacío, y mientras se agita el autoclave, se introduce propileno hasta una presión absoluta de 2,3 at que es mantenida constante durante la polimerización introduciendo continuamente propileno.

25. Al cabo de dos horas y media se interrumpe la polimerización. El polímero es retirado y lavado primeramente con una solución de ácido clorhídrico en metanol y luego con metanol puro.
- 30.

-11-  
245136

Se obtiene 13,5 g de polímero que, después de la fraccionación según se ha descrito en los Ejemplos precedentes da los siguientes resultados:

5.	extracto etéreo	4,1%
	extracto de heptano	6,2%
	residuo	89,7%.

La viscosidad intrínseca determinada sobre el residuo de la extracción con éter es 1,30.

10. Una marcha llevada a cabo en las mismas condiciones, pero sin añadir  $Zn(C_2H_5)_2$ , da 14,1 g de polímero que tiene la siguiente composición:

	extracto etéreo	3,7%
	extracto con heptano	3,6%
	residuo	92,7%.

15. Viscosidad intrínseca del residuo de la extracción con éter, 4,44.

#### E J E M P L O 6.

20. En un autoclave oscilante de acero inoxidable y 500 cc mantenido a una temperatura constante de  $70^{\circ}C$  por circulación de aceite, se introduce bajo nitrógeno 0,4 g de  $TiCl_3$  microcristalino (tamaño promedio de los cristales, 2 micras), una solución de 1 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  en n-heptano y una solución de n-heptano que contiene el producto de reacción de 1 g de  $CdCl_2$  anhidro con 2 cc de  $Al(C_2H_5)_3$ . Se añade más heptano, secado sobre sodio hasta un volumen de 250 cc.

25. El autoclave es cerrado, se elimina el nitrógeno mediante una bomba de vacío, mientras se agita el autoclave se introduce propileno hasta una presión absoluta de 2,3 atmósferas que es mantenida constante durante la polimerización introduciendo continuamente propileno.

30.



-6 N

245136

Después de dos horas y media se interrumpe la polimerización y el polímero es retirado y lavado primero con una solución de ácido clorhídrico en metanol y luego con metanol puro.

5. Se obtiene 18,3 g de polímero que, por fraccionación da los siguientes resultados:

extracto etéreo	14%
extracto con heptano	16%
residuo	70%

10. La viscosidad intrínseca del residuo después de la extracción con éter es de 1.05.

Una marcha llevada a cabo bajo las mismas condiciones, utilizando el mismo tiempo de  $TiCl_3$  microcristalino, sin añadir el producto reaccional de  $CdCl_2$  y  $Al(C_2H_5)_3$ , da 17,5 g de polímero que tiene la siguiente composición:

- 15.
- |                      |       |
|----------------------|-------|
| extracto etéreo      | 13,5% |
| extracto con heptano | 3,5%  |
| residuo              | 83,0% |

20. La viscosidad intrínseca del residuo al cabo de la extracción con éter es de 3,55.

#### E J E M P L O 7.

25. En un autoclave oscilante de acero inoxidable y 500 cc, mantenido a una temperatura constante de  $70^{\circ}C$  mediante circulación de aceite, se introduce bajo nitrógeno 0,4 g de  $TiCl_3$  microcristalino (tamaño promedio de los cristales, 2 micras), una solución de 1 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  en n-heptano y una solución de 1 g de  $Cd(C_2H_5)_2$  en n-heptano.

30. El autoclave es cerrado, se elimina el nitrógeno mediante una bomba de vacío y, mientras se agita el autoclave, se introduce propileno hasta una presión absoluta de 2,3 at que es

13-

245136



.13.

mantenida constante introduciendo continuamente propileno.

Después de 3 horas, la polimerización es interrumpida, el polímero es retirado y lavado primero con una solución de ácido clorhídrico en metanol y luego con metanol puro.

5. Se obtiene 24,3 g de polímero que, por fraccionación, da los siguientes resultados:

extracto etéreo	12%
extracto con heptano	14%
residuo	74%.

10. La viscosidad intrínseca del residuo después de la extracción con éter es de 1,15.

Una marcha llevada a cabo bajo las mismas condiciones, utilizando el mismo tipo de  $TiCl_3$  microcristalino, pero sin añadir  $Cd(C_2H_5)_2$ , da 21 g de polímero que tiene la siguiente composición:

15.

extracto etéreo	13%
extracto con heptano	4%
residuo	83%.

20. La viscosidad intrínseca del residuo después de la extracción con éter es 3,60.

La invención, dentro de 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, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.

= . =



245136

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 6.193 del 7 de Noviembre de 1.957:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros de hidrocarburos vinílicos de la fórmula general  $CH_2=CHR$  en la que R es un grupo alkilo, arilo, arilalkilo o arilo sustituido en el anillo por halógeno, en cuyo procedimiento se emplea como catalizador un compuesto formado poniendo en contacto un compuesto de metal de transición del grupo IV, V o VI de la
- 10. Tabla Periódica según Mendeleiev con un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III de dicha Tabla, y un compuesto ulterior, pero diferente, de un metal del grupo II de dicha Tabla.
- 15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto organo-metálico mencionado en primer lugar es un compuesto de alkil-aluminio o alkil-berilio.
- 20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho compuesto ulterior es un compuesto organo-metálico de un metal del subgrupo 2º del grupo II de dicha Tabla, tal como un alkil-zinc, un alkil-cadmio o un alkil-mercurio.
- 4. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el metal de transición tiene una valencia inferior a su valencia máxima.
- 25. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el compuesto de metal de transición es tricloruro de titanio o tricloruro de vanadio.



245136

- 6. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho compuesto ulterior es disuelto en un disolvente inerte, siendo la concentración de 0.01 a 15% en volumen.
  - 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto ulterior es un cloruro de zinc, cadmio o mercurio y el mismo, junto con el compuesto organo-metálico mencionado en primer lugar, son puestos en contacto entre sí primeramente, y el producto de reacción es disuelto en un disolvente inerte y puesto en contacto subsiguientemente con el compuesto de metal de transición.
  - 8. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la relación molar del compuesto organo-metálico mencionado en primer lugar con respecto al compuesto ulterior es de 1:0.1 a 1:20.
  - 9. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que el hidrocarburo vinílico es propileno.
  - 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el hidrocarburo vinílico es buteno-1.
  - 11. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que el hidrocarburo vinílico es estireno.
  - 12. Procedimiento para la preparación de polímero de alfa-olefinas y otros hidrocarburos vinílicos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de Noviembre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica y de DON KARL ZIEGLER.

P. a.

JAI ME ISERN MIRALLES

P. P