



25 3768

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

por "UN METODO PARA LA POLIMERIZACION DE HIDROCARBUROS INSATURADOS", a favor de la firma italiana MONTecatini, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para la polimerización de etileno y otros hidrocarburos insaturados que contiene, a lo menos, un enlace doble vinílico, con la ayuda de nuevos catalizadores de polimerización.

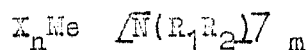
5. Ha sido descrita la polimerización de monómeros de hidrocarburo que contienen, a lo menos, un enlace doble vinílico, empleando catalizadores preparados a base de compuestos organometálicos, (que contienen un enlace de metal-a-carbón), y compuestos de metal de transición. En estos catalizadores
10. están presentes enlaces organometálicos altamente reactivos.



8788

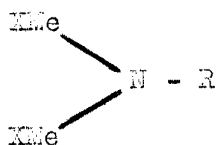
5. Hemos encontrado ahora que catalizadores útiles para la polimerización de etileno y otros monómeros de hidrocarburo conteniendo un enlace doble vinílico pueden ser preparados a partir de compuestos de metal de transición, más particularmente de haluros, y de compuestos de metales pertenecientes a los Grupos I, II y III de la Tabla Periódica, en particular del litio, berilio, magnesio y aluminio, en los que el metal está directamente enlazado a los átomos de nitrógeno y no están presentes enlaces organometálicos (enlaces de metal-a-carbón).

10. Entre los compuestos de este tipo son particularmente útiles aquellos que tienen la fórmula general



15. en la que Me es un metal de los Grupos I, II o III de la Tabla Periódica, particularmente litio, berilio, magnesio o aluminio, X es cloro, bromo o yodo, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan grupos alkilo, cicloalkilo, arilo o alkilarilo o, conjuntamente con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico, como pirrol o carbazol, n es cero o un entero, m es un entero y n + m es igual a la valencia del metal.

20. Pueden asimismo ser empleados compuestos teniendo la fórmula general





253768

en la que X es cloro, bromo o yodo,

Me es berilio o magnesio

y R es un grupo alkilo, cicloalkilo, arilo o alkilarilo.

- Entre los compuestos comprendidos en la primera fórmula antes definida que son particularmente útiles, junto con los compuestos de metales de transición, para preparar catalizadores de polimerización, se encuentran las amidas alkil-, cicloalkil- y aril-substituidas, los derivados correspondientes de compuestos heterocíclicos conteniendo nitrógeno en el anillo, y los correspondientes haluros, por ejemplo aluminio tris(dialkylamidas) y tris(diaryl amidas), los correspondientes derivados de pirrol y carbazol, cloruros y bromuros de las dialkylamidas de berilio y magnesio y de las bis-dialkylamidas de aluminio.
5. Entre los compuestos comprendidos en la segunda fórmula descrita, son las bis(haluro de magnesio)- y bis(haluro de berilio)-alkylamidas y -aryl amidas, tales como, por ejemplo, $C_6H_5N(MgI)_2$ y $C_2H_5N(BeBr)_2$.
10. Algunos de estos compuestos, particularmente ciertos compuestos de litio y de magnesio eran conocidos antes de la presente invención. Por el contrario, no eran conocidos los compuestos de aluminio conteniendo enlaces de aluminio-a-nitrógeno.
15. Estos productos pueden ser preparados, haciendo reaccionar cloruro de aluminio con el reactivo según Grignard, correspondiente, o haciendo reaccionar el cloruro de aluminio con la amida de potasio correspondiente. Particularmente, puede ser preparado el bromuro de difenilamida de magnesio. Del compuesto así obtenido puede ser preparado la tris(difenilamida) de aluminio, $Al[(C_6H_5)_2N]_3$, usualmente por reacción de cam-
- 20.
- 25.
- 30.

253768

27



bio con cloruro de aluminio anhidro, como queda descrito anteriormente.

5. Una solución de 12 g de cloruro de aluminio en 100 cc de éter es añadida lentamente, con agitación bajo nitrógeno, a una solución de bromuro de magnesio (difenilamida) (obtenida de una solución de 0,3 mol de bromuro de etilmagnesio en 200 cc de éter anhidro y 50 g de difenilamina en 150 cc de benceno anhidro).

10. Hacia el final de la adición se produce la separación de un precipitado blanco, que consiste en el haluro de magnesio. La mezcla es hervida durante 2 horas ulteriores con agitación, y todo el líquido presente (éter y benceno) es separado entonces por destilación, primero bajo presión atmosférica y después bajo presiones decrecientes por debajo de 1 mm de Hg, mientras se calienta el frasco en un baño de aceite a 15. 150°C.

20. El residuo sólido es extraído muchas veces con benceno anhidro, vertiendo cada vez por decantación bajo nitrógeno en un frasco de 500 cc el líquido claro, de color marrón oscuro.

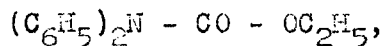
Se obtiene así una solución que contiene alrededor de 25 g de tris(difenilamida) de aluminio en 300 cc de benceno.

25. La formación de compuestos conteniendo el enlace de aluminio-a-nitrógeno, por ejemplo haciendo reaccionar el cloruro de aluminio con difenilamida de potasio o con los reactivos de Grignard de la difenilamina, queda demostrada tanto por hidrólisis del producto obtenido, como por ataque con cloroformiato de etilo.

30. En el primer caso se obtiene la difenilamina con bue-



nos rendimientos y en el segundo caso se obtiene el uretano correspondiente a la fórmula



Otros compuestos pertenecientes a la clase antes mencionada pueden ser preparados por métodos similares.

5. Además de los compuestos de los tipos mencionados antes, son adecuados como componentes, otros compuestos en los que un átomo de un metal del Grupo I, II o III de la Tabla Periódica esté enlazado a nitrógeno y que no contiene grupos orgánicos en la molécula. Compuestos de este tipo son los nitruros, particularmente el nitruro de aluminio.

10. Todos estos compuestos, copulados con compuestos de metal de transición, conteniendo preferentemente halógenos, de metales pertenecientes a los Grupos IV, V, VI, VII o VIII de la Tabla Periódica, como Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, proporcionan nuevos catalizadores en los que no estén presentes enlaces directos entre el carbón y los metales, cuyos catalizadores son útiles para polimerizar el etileno, alfe-olefinas superiores y diolefinas conteniendo a lo menos un enlace doble vinílico.

15. De los compuestos de metales de transición que pueden ser usados para la preparación de estos nuevos catalizadores, son particularmente útiles los haluros que tienen una valencia inferior que la máxima, por ejemplo, di- y tricloruro de titanio, di- y tricloruro de vanadio, tri- y pentacloruro de molibdeno y dicloruro de cobalto.

20. La polimerización con ayuda de los catalizadores de esta invención es llevada a cabo, preferentemente, en presen-



25 27 68

cia de disolventes aromáticos que disuelven, e lo menos, una porción del compuesto que contiene los enlaces de metal-a-nitrógeno, y a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y los 200°C, preferentemente entre 50 y 150°C.

5. Los polímeros obtenidos tienen muy alta regularidad de estructura, que no ha podido ser alcanzada hasta el presente, excepto con el uso de catalizadores preparados empleando compuestos organometálicos. Por ejemplo, en el caso del etileno, se obtiene un polímero perfectamente lineal, en el que no pueden observarse ramificaciones por análisis infrarrojo. Tiene una linealidad y una cristalinidad mayor que las de los polímeros obtenidos con los catalizadores más convencionales según Ziegler preparados a base de $TiCl_4$ y compuestos de aluminio alquílico.

10. Pueden obtenerse productos altamente cristalinos, con un alto contenido de macromoléculas isotácticas, usando los catalizadores de la invención en la polimerización de propileno, buteno-1 y otras alfa-olefinas.

20. En el caso de las diolefinas, más particularmente del butadieno, la polimerización, por adecuada selección de las condiciones de polimerización y del compuesto de metal de transición que forma el catalizador, puede ser dirigida hacia la formación de polímeros de las diversas estructuras posibles.

25. Los siguientes Ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1.

30. 5 g de tris(difenilamida) de aluminio y 2 g de $TiCl_3$ en 250 cc de benceno anhidro son introducidos en un autoclave oscilante de 1100 cc de capacidad, bajo nitrógeno. Se empieza la agitación y se añade etileno hasta una presión de 45

253768

27 NOV



atmósferas a temperatura ambiente; la temperatura del autoclave entonces, es rápidamente elevada a 100°C.

5. El autoclave es agitado a esta temperatura durante unas 8 horas; el calentamiento es detenido y, cuando la temperatura en el interior ya ha alcanzado 40°C, es descargada la fase gaseosa, que consiste de etileno residual el cual, por análisis, resulta estar libre de otros hidrocarburos (excepto de vapores de benceno).

10. Una masa de polietileno altamente compacta, que después de secada es de 130 g, es extraída del autoclave.

15. La purificación del producto bruto es efectuada desmenuzando la masa compacta, tratando repetidamente la masa desmenuzada con metanol acidificado con ácido clorhídrico concentrado, lavándola nuevamente con metanol y finalmente secando el polímero a 80°C bajo presión reducida.

El polímero, que consiste de polietileno que tiene un peso molecular medio de 780,000 (determinado por viscosimetría), tiene un grado de cristalinidad de 80% en el examen a los rayos X.

20. Este polímero está libre de ramificaciones y tiene un alto punto de fusión (134°C).

EJEMPLO 2.

25. Operando como en el Ejemplo 1, pero usando como catalizador 6 g de bromuro de magnesio (difenilamida) y 3 g de $TiCl_3$, se obtienen 43 g de polietileno sólido, que tiene características similares a las del polietileno del ejemplo precedente.

EJEMPLO 3.

30. 5 g de cloruro de aluminio bis(difenilamida) (obtenido de $Al\bar{N}(C_6H_5)_2\bar{3}$ y $AlCl_3$ en éter anhidro, siendo enton-



228768 2 1959

ces separado todo el éter por calentamiento a 140°C bajo presión reducida de 1 mm de Hg), 1 g de $TiCl_3$ y 200 cc de benceno anhidro, son introducidos en un autoclave oscilante de 650 cc de capacidad bajo nitrógeno.

- 9. La agitación es iniciada, el etileno es añadido a temperatura ambiente hasta una presión de 30 atmósferas y la mezcla es calentada rápidamente a 120°C. Después de 10 horas la presión ha descendido a alrededor de 15 atmósferas. El calentamiento es detenido y 71 g de polímero sólido, compacto, coloreado de violeta claro, son extraídos del autoclave; estos son purificados como se describe en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

- 15. 3,5 g de bromuro de magnesio (diethylamida) 1,5 g de $TiCl_3$ y 250 cc de benceno anhidro son introducidos, bajo nitrógeno, en un autoclave rotativo de 1 litro de capacidad, que contiene 6 bolas inoxidables de 1 pulgada de diámetro.

- 20. Se añade etileno hasta una presión de 40 atmósferas, a temperatura ambiente, y el autoclave es agitado y calentado a 120°C. Después de 10 horas, durante las cuales la presión ha disminuido a alrededor de 15 atmósferas, el calentamiento es detenido.

Operando como se describe en los Ejemplos precedentes, se obtienen 30 g de polietileno sólido cristalino.

EJEMPLO 5.

- 25. Operando como queda descrito en el Ejemplo 1, pero usando como catalizador 6 g de tris(N-carbazilo) de aluminio y 0,3 g de $TiCl_3$ en 250 cc de benceno anhidro, se obtienen 15 g de polietileno después de 15 horas a 120°C.

EJEMPLO 6.

- 30. 6 g de bromuro de bis-difenilamida de aluminio, 1,5 g



253768

de $TiCl_3$ y 120 g de benceno anhidro son introducidos bajo nitrógeno en un autoclave de 1100 cc de capacidad.

5. 150 g de propileno (pureza superior a 99%) son añadidos y la temperatura es rápidamente elevada a $150^{\circ}C$ con agitación del autoclave. Después de 14 horas, el calentamiento es detenido y, cuando el autoclave está frío, son descargadas la fase gaseosa y después la fase líquida. De esta última, pueden ser aislados 19 g de polipropileno pulverulento mediante adición de metanol acidificado con ácido clorhídrico concentrado.
- 10.

Este polímero presenta una cristalinidad de alrededor de 60% en el examen a los rayos X.

EJEMPLO 7.

15. Operando como queda descrito en el Ejemplo 1, pero usando un catalizador preparado a base de 3,5 g de tris-difenilamida de aluminio y 1,5 g de tricloruro de vanadio, se obtienen después de unas 8 horas 110 g de polietileno lineal que tiene un peso molecular de 360,000.

EJEMPLO 8.

20. 1,5 g de monocloruro de bis(dietilamida) de aluminio, 0,25 g de $CoCl_2$ anhidro suspendidos en 200 cc de benceno anhidro y entonces 65 g de butadieno (grado Phillips puro) son introducidos en un autoclave de 1100 cc de capacidad, y mantenida a una temperatura de $70^{\circ}C$.
25. La agitación es continuada hasta que la presión del valor inicial de 2,8 atmósferas decrece a 0,2 atmósferas. El calentamiento entonces es detenido y la masa reaccional, que es un líquido marrón muy viscoso, es descargada. Por adición de metanol, es separado un precipitado blanco de polibutadieno, el cual es purificado del residuo de catalizador, disolviéndolo en benceno bajo nitrógeno y precipitándolo nuevamente con
- 30.



25873

metanol.

El polímero es finalmente secado a alrededor de 70°C bajo una presión reducida de 20 mm Hg.

- 5. Se obtienen 35 g de un polímero, que según se comprueba mediante exámen infrarrojo contiene 70% de unidades monoméricas con encañamiento 1,2-sindiotético. Este polímero es altamente cristalino en el exámen a los rayos X.

EJEMPLO 9.

- 10. Operando como en el Ejemplo precedente, pero a una temperatura de 45°C, se obtienen 10 g de polibutadieno que, según se comprueba mediante exámen infrarrojo, contiene 80% de unidades monómeras trans-1,4.

EJEMPLO 10.

- 15. 2,5 g de monocloruro de bis(difenilamida) de aluminio y 0,3 g de $CoCl_2$ anhidro, suspendidos en 200 cc de benceno, son introducidos en un autoclave de 1 litro de capacidad.

- 20. Luego se añaden 50 g de butadieno y el autoclave es agitado y mantenido a una temperatura constante de 80°C. Después de algunas horas el calentamiento es detenido y, procediendo como queda descrito en el Ejemplo 8, son aislados 12 g de polímero que consiste de 75% de polibutadieno-1,2, el cual presenta una cristalinidad debida a la estructura sindiotética-1,2.

EJEMPLO 11.

- 25. Procediendo como en el Ejemplo precedente, pero usando como catalizador 2 g de tris(diétilamida) de aluminio y 0,3 g de $Al(C_2H_5)_3$, disuelto en 200 cc de benceno anhidro, se obtienen 20 g de polibutadieno sindiotético-1,2 que es cristalino en el exámen a los rayos X.

27 NO



253768

EJEMPLO 12.

Operando con butadieno como en los ejemplos precedentes y usando un sistema catalítico consistente en monocloruro de bis(dietilamida) de aluminio y 0,3 g de CrCl_3 , suspendido en 150 cc de benceno, se obtienen 15 g de un polímero que contiene el 75% de unidades monómeras con encañonamiento trans-1,4.

EJEMPLO 13.

El procedimiento es el del ejemplo 6, pero se usa un sistema catalítico que consiste de 7,85 g de bis(yoduro magnésico)fenilamida $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{I})_2$ y 2 g de TiCl_3 , suspendido en 200 cc de benceno anhidro.

Se obtienen 8 g de polipropileno que tiene un alto contenido (alrededor del 80%) de macromoléculas isotéticas y presenta en el exámen infrarrojo, la presencia de grupos vinílicos terminales, junto con una cantidad mucho más baja de grupos vinilideno terminales.

La viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C , es de 1,2.

20. EJEMPLO 14.

10 g de nitruro de aluminio, preparado por reacción directa entre polvo de aluminio y nitrógeno a alta temperatura, y 3 g de tricloruro de titanio suspendidos en 150 cc de neptano son introducidos, bajo nitrógeno, en un autoclave rotativo que contiene 8 bolas de acero inoxidable.

La agitación es iniciada y el autoclave es calentado a 100°C . Después de 15 horas, se sacan 120 g de propileno y el autoclave es agitado durante 10 horas ulteriores. Entonces el calentamiento es detenido y son descargados todo el propileno gaseoso y la masa de polimerización, que contiene el

30.



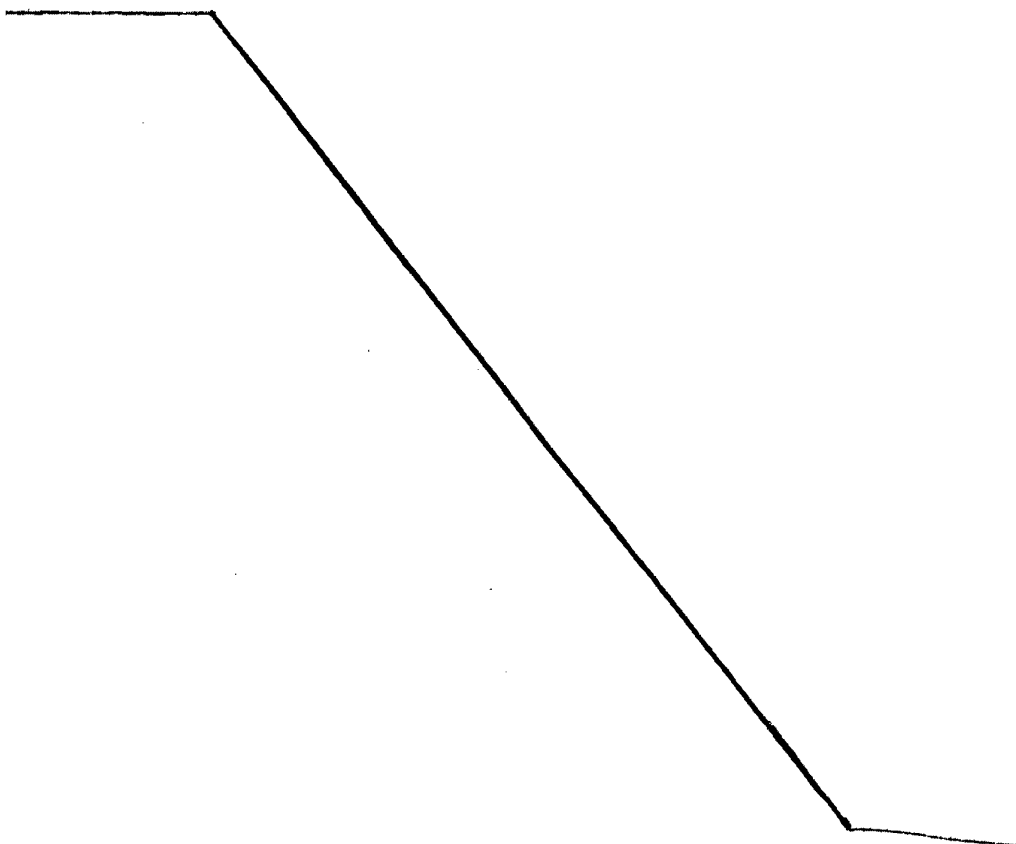
polímero sólido de propileno en forma de gránulos grises.

Después de adición de metanol el polímero es purificado por separación de los residuos de catalizador como queda descrito en el Ejemplo 1.

- 5. Se obtienen así 37 g de propileno sólido, parcialmente cristalino en el examen a los rayos X.

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 alcanzaré 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.

- 10.





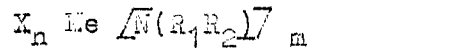
27

25 47 88

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana n.º 17 690 del 28 de Noviembre de 1958:

- 5. 1. Un método para la polimerización de hidrocarburos insaturados, etileno, alfa-olefinas, y diolefinas que tienen, e lo menos, un enlace doble vinílico o mezclas de las mismas, caracterizado porque es empleado un catalizador de polimerización que comprende un compuesto de un metal del grupo I, II o III de la Tabla Periódica según Mendeleiev,
- 10. en el que el metal está enlazado a átomos de nitrógeno y en el que no están presentes enlaces de metal-carbono, en contacto con un compuesto de un metal de transición del grupo IV, V, VI, VII o VIII de dicha tabla.
- 15. 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador empleado comprende un compuesto que tiene la fórmula general:



- en la que Me es berilio, litio, magnesio o aluminio
- R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan grupos alkilo, cicloalkilo, arilo o alkilarilo,
- 20. o conjuntamente forman con el átomo de nitrógeno un compuesto heterocíclico,
- X es cloro, bromo o yodo

= 14 =



258788

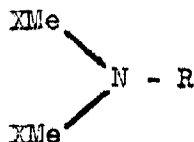
n es cero o un entero

m es un entero, y

n + m es la valencia del metal Me con un compuesto de un metal de transición del Grupo IV, V, VI, VII u VIII de la Tabla Periódica según Mendeleiev.

5.

3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador empleado comprende un compuesto que tiene la fórmula general



en la que X es cloro, bromo o yodo,

10.

R es un grupo alkilo, cicloalkilo, arilo o alkilarilo, y

Me es berilio o magnesio, en contacto con un compuesto de un metal de transición del Grupo IV, V, VI, VII u VIII de la Tabla Periódica según Mendeleiev.

15.

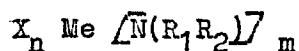
4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de un metal del Grupo I es un nitruro.

5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque el nitruro es el nitruro de aluminio.

6. Un método según la reivindicación 2, caracterizado

20.

porque el compuesto que tiene la fórmula general:

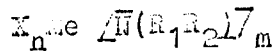


en una amida dialkil- o diaril-substituída de litio, magnesio, berilio o aluminio.

253768

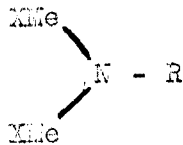


7. Un método según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto que tiene la fórmula general:



es un carbacilo.

8. Un método según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto que tiene la fórmula general:



es una bis(haluro de magnesio)fenilamida.

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición es un haluro.

10. 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal de transición es titanio, zirconio, vanadio, cromo, molibdeno o cobalto.

15. 11. Un método según la reivindicación 10 caracterizado porque el metal de transición está presente en un estado de valencia inferior que el máximo.

12. Un método para la polimerización de hidrocarburos insaturados.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Noviembre de 1959.

P. e.