



255959

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 246.144",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE
ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI,
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA y Don
KARL ZIEGLER, domiciliados respectivamente en MILAN (Italia),
Via F. Turati, 18 y en MULHEIM-RUHR (Alemania) Kaiser-Wil-
helm-Platz, 1, este último de nacionalidad alemana.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento para regular el peso molecular de copolímeros de olefinas, en particular de copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o etileno, que se producen empleando catalizadores basados en compuestos organometálicos y compuestos metálicos de transición.

Se han descrito procedimientos para preparar copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o etileno a temperaturas



255000

entre la ambiente y 100°C , en presencia de un disolvente y de un catalizador obtenido poniendo en contacto un compuesto de un metal de transición de los grupos IVa, Va o VIa del Sistema Periódico de Mendeleiev, que es soluble en el mencionado disolvente, con un compuesto alquilometálico de un metal del grupo II o III del citado Sistema.

5.

En la memoria de nuestra patente española núm. 246.144, se describe y reivindica un procedimiento para la preparación de copolímeros amorfos, lineales y de alto peso mo-

10.

lecular de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, en el cual la polimerización se efectúa en presencia de un catalizador formado a base de un compuesto organometálico de un metal de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev con un compuesto soluble en hidrocarburo de un metal

15.

de transición de los grupos IV, V o VI del mencionado Sistema, realizándose la polimerización a temperatura de 30°C a -100°C y en ausencia de disolventes para los monómeros, mientras se mantienen en estado líquido dichos monómeros.

20.

Este procedimiento de copolimerización en frío permite obtener directamente en estado sólido copolímeros dotados de características particularmente buenas y homogéneas, con mayores rendimientos de copolímero por gramo de catalizador y evitar el empleo y la recuperación de disolventes que no participan en la reacción.

25.

Por medio de este procedimiento se obtienen copolímeros dotados de peso molecular elevado.

30.

De hecho hemos descubierto de manera sorprendente que si la copolimerización de las alfa-olefinas entre sí y/o con etileno se efectúa en presencia de hidrógeno, se obtienen copolímeros cuyo peso molecular depende directamente, dentro



255059

de amplios límites, de la cantidad de hidrógeno que ha influido en la reacción.

5. Este invento proporciona un método para preparar copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, actuando a temperaturas de 30° a -100°C, en condiciones tales que se tenga en estado líquido uno de los monómeros por lo menos y en ausencia completa de disolventes extraños, así como en presencia de un catalizador formado poniendo en contacto un derivado alquilo de un metal de los grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y un compuesto líquido, por lo menos, de un metal de transición de los grupos IVa, Va o VIa del mencionado Sistema, realizándose la copolimerización en presencia de hidrógeno.

10.

15. En una serie de pruebas de copolimerización efectuadas con etileno-propileno, etileno-buteno o etileno-propileno-buteno, empleando catalizadores formados a base de dos componentes, esto es, un alquilaluminio y un halogenuro de vanadio, o a base de tres componentes, por ejemplo un alquilaluminio, un compuesto devanadio, y un compuesto de titanio, en presencia de hidrógeno, se ha descubierto que se puede disminuir o reducir considerablemente el peso molecular del copolímero dentro de los límites deseados sin que por ello desmerezca demasiado el rendimiento del producto por gramo de catalizador.

20.

25. Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar el invento.

E J E M P L O 1.

30. Se efectúa la copolimerización de etileno con propileno en una autoclave de 5 litros empleando un catalizador de dos componentes.



255859

Se introducen en la autoclave evacuada 3,10 g de triisobutilaluminio y 0,44 g de tricloruro de vanadio y luego se introduce hidrógeno. Inmediatamente después de la adición de éste se introducen 2 litros de propileno y a continuación etileno, con lo que se eleva a presión a 15 atmósferas a 20°C. Se mantiene la autoclave a esta temperatura durante 4 horas con agitación, se descargan los gases a continuación y se recupera el copolímero.

5.

10.

Empleando diversas cantidades de hidrógeno, se obtienen copolímeros de etileno-propileno dotados de pesos moleculares distintos: los resultados de las diversas pruebas figuran en el diagrama de la figura 1 de los dibujos adjuntos; en este diagrama los pesos moleculares de los copolímeros están registrados en las abscisas y las diversas cantidades de hidrógeno, expresadas como presión de hidrógeno en milímetros, se registran en las ordenadas.

15.

Las pruebas se refieren a cantidades de hidrógeno correspondientes a presiones parciales no superiores a 200 mm.

20.

Se ha descubierto que el rendimiento de copolímero de etileno-propileno, expresado en gramos de producto por gramo de tetracloruro de vanadio, se reduce considerablemente solo con grandes cantidades de hidrógeno y permanece satisfactorio con cantidades de hidrógeno tales como son necesarias para obtener los pesos moleculares deseados.

25.

Más particularmente, en las pruebas comparativas efectuadas sin hidrógeno, se obtuvieron 800 g de copolímero de etileno-propileno por gramo de tetracloruro de vanadio, con un peso molecular de 1.250.000.

30.

En presencia de 50 mm de hidrógeno, se obtienen 700 g de copolímero con un peso molecular de 220.000, mientras



255959

que con 190 mm de H₂ se obtienen 500 g de copolímero con un peso molecular de 50.000.

También se ha descubierto que el aumento en el tiempo de la reacción permite obtener mejores rendimientos de copolímero.

5.

El examen con los rayos infrarrojos del producto obtenido de la prueba con 50 mm de hidrógeno, en comparación con el producto obtenido en ausencia de H₂, no revela ninguna variación en el contenido molar de propileno (50%) o presencia de homopolímeros.

10.

EJEMPLO 2.

Se introduce en la autoclave del ejemplo 1, un sistema catalítico preparado a base de 5,25 g de triisobutylaluminio y 0,75 g de tetracloruro de vanadio. Luego se introducen, a 20°C, 2 litros de propileno líquido, 500 g de buteno y etileno hasta un total de 15 atmósferas.

15.

En ausencia de hidrógeno, se obtienen 400 g de un producto dotado de un peso molecular de 1.000.000, el cual, en el examen de la solubilidad, del espectro de absorción de infrarrojos y de la difracción a los rayos X, aparece exento de homopolímeros y consistente en esencia en un copolímero de etileno-propileno-buteno.

20.

Actuando en las mismas condiciones en presencia de 20 mm de hidrógeno, se obtiene un producto análogo con un peso molecular de 150.000.

25.

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 en la descripción, a la cual alcanzará igualmente la protección que se recaba.

30.

Podrá, pues, llevarse a cabo con los medios y aparatos más



255959

adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 3113/59 del 24 de febrero de 1959:

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 246.144, por procedimiento para la preparación de copolímeros de alfa-olefinas, entre sí y/o con etileno, actuando a temperaturas de 30° a -100°C, en condiciones tales de tener en estado líquido por lo menos uno de los monómeros y ausencia completa de disolventes extraños, así como en presencia de un catalizador formado poniendo en contacto un derivado alquilo de un metal de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y un compuesto líquido, por lo menos, de un metal de transición de los Grupos IVa, Va o VIa del mencionado Sistema, caracterizadas por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de hidrógeno y por el hecho de que el peso molecular de los copolímeros se determina por medio de la cantidad de hidrógeno.

2. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 246.144, por procedimiento para la preparación de copolímeros de alfa-olefinas.

Madrid, a 22 de febrero de 1.960.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA y Don KARL ZIEGLER.

P. a.

JAIPE MERMIRALLES
P.P.

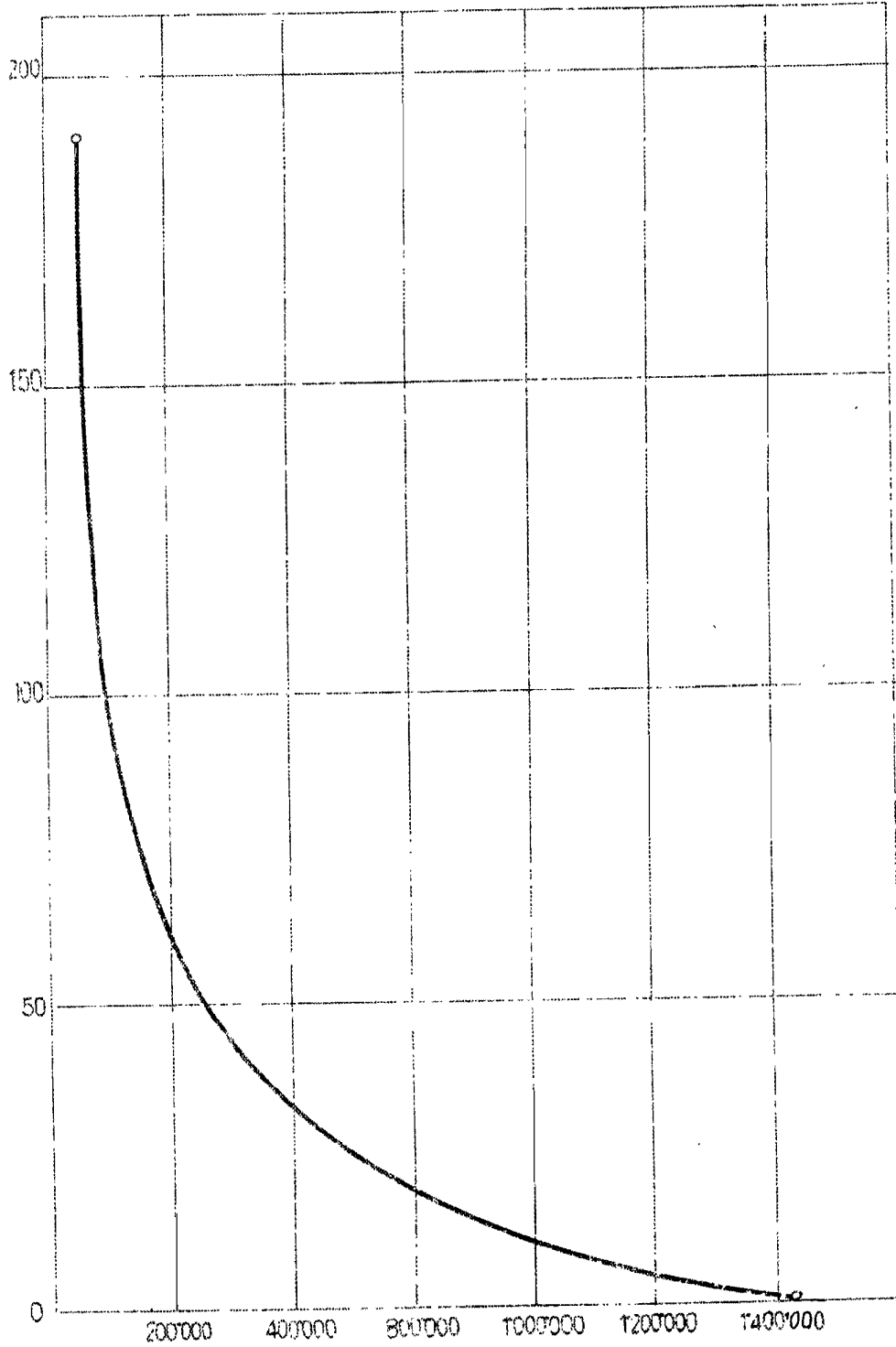
tr:sb
ag.rm

U. 186/b

R/s Montecatini, Societa Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, y Dn. Karl Ziegler.

Hoja única

253959



Madrid, 22 Febrero 1960

Jaime Isern

p.p.