

209220

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE ETILENO-ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, 18, y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser - Wilhelm Platz, n° 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros de etileno con alfa-olefinas y concierne particularmente a la regulación del peso molecular de los copolímeros que se obtienen.

5. En las memorias de solicitudes anteriores, hemos descrito procedimientos para preparar copolímeros de etileno y alfa-olefinas a temperaturas entre la ambiente y 100°C, en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto halogenado de un metal de transición perteneciente a los grupos IVa, Va o VIa del Sistema Periódico de
- 10.

-2- 25 9220



Mendeleiev, que es soluble en hidrocarburos, con un compuesto alquilometálico de un metal del grupo II o III del mencionado Sistema. Sin embargo, en la preparación de copolímeros por tales procedimientos, se obtienen productos dotados de peso molecular muy elevado. El peso molecular elevado hace difícil transformar los copolímeros en elastómeros y perjudica las propiedades de los elastómeros.

5.

Ya se ha propuesto regular el peso molecular de dichos copolímeros efectuando la polimerización en presencia de hidrógeno. Este procedimiento, sin embargo, no está exento de inconvenientes, como por ejemplo la dificultad de mantener bajo control la cantidad exacta de hidrógeno absorbido durante la copolimerización y, por consiguiente, de regular el peso molecular del copolímero dentro de los límites deseados, ya que el peso molecular depende de la cantidad de hidrógeno absorbida durante la copolimerización.

10.

15.

También es sabido que el peso molecular de un homopolímero (por ejemplo, de etileno) puede regularse efectuando la polimerización en presencia de compuestos halogenados. No obstante, no podía preverse que los compuestos halogenados pudieran regular también el peso molecular de los copolímeros.

20.

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que si la copolimerización se efectúa en presencia de ciertos alcanos halogenados, pueden obtenerse copolímeros cuyo peso molecular depende (dentro de amplios límites) de la cantidad de alcano halogenado que se emplea.

25.

El invento proporciona un procedimiento para preparar copolímeros de etileno-alfa-olefinas, efectuado en tales condiciones que se tenga la alfa-olefina en estado líquido

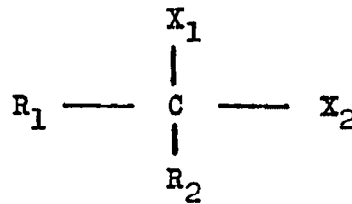
30.



25 9220

y en presencia de catalizadores formados poniendo en contacto derivados alquílicos de metales de los grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y por lo menos un compuesto metálico de transición de los grupos IV, V o VI de dicho Sistema, en cuyo procedimiento la copolimerización se efectúa en presencia de un alcano halogenado de la fórmula general

5.



en la cual X_1 es Cl o Br; y cuando X_1 es Cl entonces X_2 es Br o Cl, y cuando X_1 es Br, entonces X_2 es Cl, Br, I o F; R_1 y R_2 son H, Cl, Br, F, I o radicales alquílicos no substituídos o substituídos con un halógeno.

10.

La regulación del peso molecular por adición de alcanos halogenados tiene, en comparación con el empleo de hidrógeno, la gran ventaja de que la cantidad añadida del regulador de peso molecular puede controlarse mucho más fácilmente, particularmente en los procesos continuos, lo cual permite preparar productos dotados de un peso molecular dentro de la gama deseada.

15.

La proporción de alcano halogenado respecto a los monómeros puede variarse dentro de amplios límites según el tipo de alcano halogenado que se emplee y según el peso molecular deseado para el producto final.

20.

De conveniencia, la relación molar alcano halogenado/monómeros es de 0,001 a 5%, y de preferencia de 0,05 a 0,5%.

25.

En calidad de alcano halogenado se usan de prefe-



-4-

rencia tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono y tetracloroetileno.

Otros ejemplos de alcano halogenados son:

- trifluoro-bromo-metano, triclorobromo-metano,
5. tribromo-cloro-metano, dicloro-difluoro-metano, dibromo-difluoro-metano, dicloro-dibromo-metano, cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, bromuro de metileno, 1,1-dicloroetano, 1,1-dibromoetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,1,2-tetra-
10. bromoetano, tetrabromoetanos y tetracloroetanos simétricos, hexacloroetano, hexabromoetano, 1,2-difluoroetano, percloropropano, perclorobutano, cloruro y bromuro de n-butilo, cloruro y bromuro de isobutilo, cloruro y bromuro de butilo terciario, bromuro de amilo terciario, bromuro de n-hexilo
15. y bromuro de octilo terciario.

También pueden emplearse alcanos halogenados dotados de una cadena de átomos de carbono más larga, pero son menos activos.

20. Efectuando la copolimerización de acuerdo con el invento, resulta que el peso molecular del copolímero puede reducirse notablemente dentro de los límites deseado, sin causar ninguna disminución en el rendimiento del copolímero obtenido por gramos de catalizador. En muchos casos, al contrario, se obtiene un mayor rendimiento.

25. Los Ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar este invento.

E J E M P L O 1.

Se efectúa la polimerización en una autoclave de 5 litros dotada de agitador mecánico, en la cual se intro-



25 0000

ducen triisobutilaluminio (5,60 g), tetracloruro de vanadio (0,8 g) y tetracloruro de carbono (en las cantidades que indica la Tabla que se da más abajo), todos ellos colocados en frasquitos de vidrio.

5. Se introducen luego 2,5 litros de propileno líquido y se introduce etileno hasta una presión de 15 atmósferas a 20°C.

10. Cuando se inicia la marcha del sistema de agitación de la autoclave, se rompen los frasquitos de vidrio que contienen los componentes catalizadores. Al cabo de 4 horas se detiene la reacción, se descargan los gases residuales y se retira el copolímero.

T A B L A

| CCl_4 en c.c. | peso molecular | rendimiento de polímero g/ VCl_4 g |
|-----------------|----------------|--------------------------------------|
| - | 850,000 | 480 |
| 1 | 450,000 | 460 |
| 2 | 200,000 | 480 |
| 4 | 175,000 | 600 |
| 8 | 150,000 | 550 |

15. Como puede verse por la Tabla, la adición de tetracloruro de carbono permite regular el peso molecular progresivamente y dentro de amplios límites.

E J E M P L O 2.

Se efectúa la copolimerización tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero empleando 3 cc de tribrometano. Se obtienen 450 g de polímero por g de VCl_4 . El peso



molecular del copolímero es 150,000.

25 9220

EJEMPLO 3.

5. Se efectúa la copolimerización como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero empleando 3 cc de tetrabromometano. Se obtienen 400 g de polímero por g de VCl_4 . El peso molecular del copolímero es 300,000.

EJEMPLO 4.

10. Se efectúa la copolimerización tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero empleando 3 cc de tetracloroetileno. Se obtienen 350 g de polímero por g de VCl_4 . El peso molecular del polímero es 300,000.

EJEMPLO 5.

15. Se efectúa la copolimerización en la instalación descrita en el Ejemplo 1, introduciendo 4 litros de buteno-1 y saturando este con etileno a una temperatura de $20^{\circ}C$ hasta una presión de 5,1 atmósferas absolutas. En estas condiciones, la composición molar de la fase líquida buteno-1/etileno es 94/6.

20. Se introducen separadamente 0,24 g de VCl_4 , 0,96 g de triisobutilaluminio y tetracloruro de carbono en las cantidades que figuran en la tabla siguiente. Se mantiene constante la presión durante todo el ensayo por medio de la introducción de etileno. Al cabo de 1 hora, se descarga el polímero y se determina su viscosidad intrínseca a $135^{\circ}C$ en tetrahidronaftaleno.

25.

| CCl_4 cc | viscosidad intrínseca | rendimiento en polímero g/ VCl_4 g |
|------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 0 | 6.10 | 1500 |
| 4.5 | 4.50 | 900 |
| 11.5 | 3.40 | 950 |

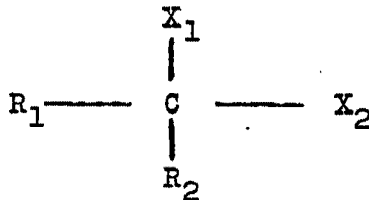


25 9220

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 10.786, de fecha 26 de Junio de 1959.

5. 1. Un procedimiento para preparar copolímeros de etileno-alfa-olefinas efectuado en condiciones tales que se tenga la alfa-olefina en estado líquido y 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 con, por lo menos, un compuesto metálico de transición de un metal de los grupos IV, V o VI del mencionado Sistema, en cuyo procedimiento la copolimerización se efectúa en presencia de un alcano halogenado dotado de la fórmula general



15. (en la cual X_1 es Cl o Br, cuando X_1 es Cl, X_2 es Cl o Br, mientras que cuando X_1 es Br, X_2 es Cl, Br, F o I; R_1 y R_2 son H, Cl, Br, I, F o radicales alquílicos no sustituidos o sustituidos con un halógeno).

20. 2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la alfa-olefina es propileno.

3. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la alfa-olefina es buteno-1.

4. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la relación



-8- 259222

molar entre el alcano halogenado y los monómeros es de 0,001 a 5%, y de preferencia de 0,05 a 0,5%.

5. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual se emplea como alcano halogenado tetracloruro de carbono.
6. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se emplea como alcano halogenado tetracloroetileno.
7. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se emplea como alcano halogenado tetrabromuro de carbono.
8. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se emplea en calidad de alcano halogenado trifluoro-bromo-metano, triclorobromo-metano, tribromo-cloro-metano, dicloro-difluoro-metano, dibromodifluoro-metano, dicloro-dibromo-metano, cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, bromuro de metileno, 1,1-dicloroetano, 1,1-dibromoetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,1,2-tetrabromoetano, tetrabromoetano y tetracloroetano simétricos, hexacloroetano, hexabromoetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,2-difluoroetano, percloropropano, perclorobutano, cloruro y bromuro de n-butilo, cloruro y bromuro de isobutilo, cloruro y bromuro de butilo terciario, bromuro de amilo terciario, bromuro de n-hexilo y bromuro de octilo terciario.
9. Un procedimiento para preparar copolímeros de etileno-alfa-olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas, foliadas y escritas a máquina por

25922000



una sola de sus caras, y acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 25 de Junio de 1.960.

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

5.

p. a.

JAIMÉ ISERNA MIRALLER

tr:sb
pp/.m.m.