



263072

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

por "PROCEDIMIENTO PARA COPOLIMERIZAR DOS OLEFINAS POR LO MENOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18 y DON KARL ZIEGLER de nacionalidad alemana domiciliado en MULHEIM/RUHR (Alemania) Kaiser-Wilhelm-Platz, 1.

= . =

5. Este invento se refiere a un procedimiento para copolimerizar dos olefinas por lo menos, en presencia de catalizadores formados por la puesta en contacto de tetracloruro de vanadio y trialkilaluminio y/o monohidrato de dialkilaluminio.

Es sabido que las poliolefinas polimerizan en presencia de catalizadores basados en el tetracloruro de vanadio y el trialkilaluminio.

10. Sin embargo, los copolímeros así obtenidos tienen un peso molecular muy elevado, que hace más difícil el tra-



283072

bajo de los copolímeros.

5. Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que, si la copolimerización se lleva a cabo en presencia de catalizadores en los que el compuesto de trialkilaluminio está substituido completa o parcialmente por un monohidrato de dialkilaluminio, se obtiene un descenso en el peso molecular.

10. Este invento proporciona un procedimiento para copolimerizar dos olefinas, por lo menos, en el que la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador formado por la puesta en contacto de tetracloruro con un monohidrato de alkilaluminio.

En el disolvente catalítico puede estar también presente un trialkilaluminio.

15. Todas las olefinas pueden copolimerizarse según el procedimiento de este invento y las preferidas entre ellas son el etileno, el propileno y el buteno-1.

20. Los copolímeros así obtenidos tienen un peso molecular inferior al obtenido cuando la copolimerización se lleva a cabo en presencia de catalizadores basados en VCl_4 y AlR_3 , aunque poseen propiedades mecánicas semejantes a las de los mencionados copolímeros.

25. Los copolímeros obtenidos por el procedimiento a que se refiere el invento aquí expuesto parecen ser completamente homogéneos; en sus espectros están ausentes las características bandas de las poliolefinas cristalinas individuales y los espectros muestran características exactamente semejantes a las de los copolímeros obtenidos en presencia de catalizadores basados en $Al(i-C_4H_9)_3$ y VCl_4 .

30. La gama de temperatura dentro de la cual se lleva



263072

5. a cabo el proceso de copolimerización de este invento, es la de -60°C a $+40^{\circ}\text{C}$. La copolimerización se efectúa de preferencia a temperatura inferior a 20°C . Cuando una de las olefinas es el etileno, si se aumenta la temperatura, el monohidrato de dialkilaluminio empieza a absorber etileno, que se transforma en trialkilaluminio, con el resultado de un aumento en el peso molecular del copolímero.

10. La copolimerización se lleva a cabo, por consiguiente, en condiciones tales que esta absorción se desarrolle muy lentamente, a fin de no influir perfectiblemente en la acción del monohidrato de dialkilaluminio.

15. La presión con que se efectúa la copolimerización según este invento, puede variar dentro de amplios límites, los cuales no solamente están relacionados con la temperatura de trabajo, sino que probablemente depende de la composición de la mezcla de monómeros escogidos para obtener un polímero determinado.

20. Cuando el etileno y el propileno se copolimerizan en proporciones equimolares, la presión se mantiene generalmente por debajo de 20 atmósferas.

Los Ejemplos que siguen se dan con el objeto de ilustrar el invento.

E J E M P L O 1.

25. En una autoclave de 7,2 litros se efectúa una serie de copolimerizaciones a temperatura de -10°C , con una fase de reacción compuesta por 97% moles de propileno y 3% moles de etileno, que da una composición molar etileno/propileno de 1:1.

30. Las copolimerizaciones se llevan a cabo en presencia de un catalizador basado en $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ y VCl_4 , varian-

263072



do las relaciones molares de $AlH(i-C_4H_9)_2/VCl_4$ de 2 a 12.

Como comparación, se efectúa un ensayo de referencia con solamente $Al(i-C_4H_9)_3$ y VCl_4 en relación molar de 4 y con una concentración molar de catalizador idéntica a la del correspondiente ensayo con $AlH(i-C_4H_9)_2$.

5.

Los datos obtenidos figuran en la Tabla 1.

T A B L A 1.

Ensayos efectuados con $Al(i-C_4H_9)_2H$ y VCl_4 .

Ensayo Nº	VCl_4 concentrado g/l	moles de $Al(i-C_4H_9)_2H$ / moles de VCl_4	copolímero g / VCl_4 g	$[\eta]$
ensayo de referencia	0,0190	4 (x)	1,800	10,89
1	0,0190	2	1,600	9,05
2	"	4	1,400	8,02
3	"	6	1,300	7,10
4	"	8	1,200	7,02
5	"	12	1,000	6,10

(x) = ensayo efectuado con $Al(i-C_4H_9)_3$.

E J E M P L O 2.

10. Se efectúa una serie de copolimerizaciones en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, pero substituyendo gradualmente el monohidrato de diisobutilaluminio con triisobutilaluminio. Los datos obtenidos figuran en la Tabla 2.

263072



T A B L A 2

Ensayos efectuados con $Al(i-C_4H_9)_3$ + $Al(i-C_4H_9)_2H$ y VCl_4

Ensayo Nº	VCl ₄ concentra- do g/l	moles de $Al(i-C_4H_9)_2H$ + $Al(i-C_4H_9)_3$		moles de $Al(i-C_4H_9)_2H \times 100$ moles de $Al(i-C_4H_9)_2H +$ $Al(i-C_4H_9)_3$		Copolime- ro g VCl ₄	[η]
		moles de $Al(i-C_4H_9)_2H$	moles de VCl_4	$Al(i-C_4H_9)_2H$	$Al(i-C_4H_9)_3$		
1	0,0190	4		0		2,000	7,02
2	" "	4		20		1,800	5,03
3	" "	4		50		1,600	4,01
4	" "	4		100		1,500	3,05



253072

EJEMPLO 3.

Se efectua otra serie de copolimerizaciones en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero substituyendo el monohidrato de diisobutilaluminio con monohidrato de dietilaluminio, y comparando los resultados obtenidos con los obtenidos por copolimerizaciones efectuadas en presencia de un catalizador basado en $Al(C_2H_5)_3$ y VCl_4 .

Los resultados obtenidos figuran en la Table 3.

T A B L A 3.

10. Ensayos con monohidrato de dietilaluminio.

Ensayo Nº	VCl_4 g/l	$\frac{\text{moles de } AlH(C_2H_5)_2}{\text{moles de } VCl_4}$	$\frac{\text{g de copolimero}}{\text{g de } VCl_4}$	$[\eta]$
Ensa- yo de referencia	0,038	4 (x)	3,000	7,50
1	"	2	1,600	5,75
2	"	4	1,000	4,77
3	"	8	700	5,55

(x) con $Al(C_2H_5)_3$.

15. Las características mecánicas determinadas según la norma ASTM D-412-51T, de compuestos vulcanizados preparados a base de copolímeros que tienen una viscosidad intrínseca de $[\eta]$ 4,5 - 5,5 (mezcla de vulcanización: negro de humo, 50 partes; azufre, 0,25 partes; peróxido de cumilo, 1,5 partes; temperatura, $135^\circ C$; tiempo, 20 minutos), obtenidos según los Ejemplos precedentes, son las siguientes:

263072



Resistencia a la tracción	220-230 kg/cm ²
Módulo a 300%	75-85 kg/cm ²
Alargamiento de rotura	500-600%
Alargamiento residual (alargamiento a 200% durante 1 hora, lectura al cabo de 1 minuto)	7,5 - 9,5%
Resistencia al desgarro	35-40 kg/cm ² .

E J E M P L O 4.

10. En una autoclave vertical de 7,2 litros, provista de camisa de refrigeración y agitador mecánico, se introducen 4 litros de buteno-1 y luego se saturan a -10°C con etileno hasta una presión absoluta de 2 atmósferas.

En estas condiciones, la composición molar buteno-1/etileno en la fase líquida es de 95/5.

15. Luego se introducen separadamente las siguientes cantidades de componentes catalizadores:

0,43 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$

0,23 g de VCl_4

20. Durante la polimerización se mantiene constante la presión por introducción continua de etileno.

Al cabo de 1 hora se obtienen 240 g de polímero con una viscosidad intrínseca de 3,70 (determinada a 135°C en tetrahidronaftaleno) y un contenido molar de buteno-1 de un 35%.

25. Una prueba semejante realizada con 0,56 gramos de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 0,23 gramos de VCl_4 , dió al cabo de una hora 290 gramos de polímero con una viscosidad intrínseca de 5,7 y una composición molar casi semejante a la de la prueba efectuada con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$.



26 3 0 7 2

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 20 559/59 del 9 de Diciembre de 1959:

5. 1. Procedimiento para copolimerizar dos olefinas, por lo menos, caracterizado porque la copolimerización se efectúa en presencia de un catalizador formado por la puesta en contacto de tetracloruro de vanadio con un monohidrato de alkilaluminio.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el sistema catalítico se halla también presente un trialkilaluminio.
15. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1 o la 2, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de -60° a 40°C .
20. 4. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo a -10°C .
5. 5. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo a presión inferior a 20°C .
6. 6. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las olefinas son etileno y propileno.
7. 7. Procedimiento en conformidad con cualquiera de

263072



las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las olefinas son etileno y buteno.

5. 8. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplean monohidrato de diisobutilaluminio o monohidrato de dietilaluminio.

9. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque se emplea triisobutilaluminio o trietilaluminio.

10. 10. Procedimiento para copolimerizar dos olefinas por lo menos.

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

15. Madrid, a 7 de Diciembre de 1960.

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

p. a.

tr:sb

R/rm.