

266959



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "UN PROCEDIMIENTO, CON SU CATALIZADOR CORRESPONDIENTE, PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani, 1 y 3.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización de alfa-olefinas a fin de transponerlas a polímeros constituidos, por lo menos en gran parte, de macromoléculas isotácticas, y también a catalizadores que son particularmente activos en promover dicha polimerización.

5.

Sabido es que la actividad de sistemas catalíticos muy selectivos, constituidos por compuestos orgánicos de metales de los grupos I, II y III del Sistema Periódico de Mendeleiev y de haluros de metal de transi-

10.



27

266953

ción en que el metal tiene valencia inferior a la máxima, que promueven la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas para transponerlas a polímeros constituidos, por lo menos en gran parte, de macromoléculas isotácticas, puede aumentarse considerablemente por la adición de

5. una base Lewis, de preferencia una base que contenga nitrógeno, al sistema catalítico. El polímero así obtenido muestra casi siempre mayor cristalinidad.

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente,

10. que, si se mezcla la base con agua en ciertas proporciones, la actividad del catalizador queda notablemente aumentada en comparación con el mismo catalizador activado por una base perfectamente anhidra. Por otra parte, si se añade directamente la misma cantidad de agua al

15. haluro de metal de transición, en ausencia de la base, se produce una disminución en la actividad catalítica del sistema, mientras que si el agua se añade directamente al compuesto organometálico, no se observa ningún efecto perceptible en la polimerización.

20. Esto nos conduce a creer que la activación es causada por un compuesto, probablemente del tipo de hidrato de di-onio, derivado de la combinación de la base y el agua. La existencia de estos compuestos estaba ya predicha por las propiedades eléctricas de los sistemas:

25.

base +H₂O, y
base +H₂O+disolvente,

que nunca se han aislado.

El invento proporciona un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas transponiéndolas a polímeros constituidos, por lo menos en gran parte, por macromolé-

30.



- culas isotácticas, en presencia de un catalizador a base de un compuesto organometálico de un metal del grupo I, II, o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y por lo menos un haluro de metal de transición en que el metal tiene valencia inferior a la máxima y un compuesto complejo formado por tratamiento de una base orgánica que contiene nitrógeno con 10 a 100 moles por ciento de agua respecto a la base orgánica.
5. Las bases orgánicas preferidas son la piridina y la dietilamina.
10. El compuesto complejo obtenido tratando la base orgánica con agua se añade de preferencia al haluro de metal de transición antes de poner éste en contacto con el compuesto organometálico.
15. También se ha descubierto que se preparan catalizadores de mayor actividad en un volumen de disolvente reducido en comparación con el volumen de polimerización total. Las mayores actividades, en comparación con las de las bases anhídras, se obtienen empleando
20. (únicamente para la preparación del catalizador) disolventes hidrocarburos que tienen solubilidad relativamente elevada para el agua. Se prefiere el uso de disolventes aromáticos, en particular el benceno, más bien que el de los disolventes parafínicos saturados.
25. El invento proporciona además catalizadores particularmente activos en promover la polimerización de las alfa-olefinas a polímeros constituidos, por lo menos en gran parte, de macromoléculas isotácticas, formados por un compuesto organometálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev, por lo menos
- 30.



266953

un haluro de metal de transición en que el metal tiene valencia inferior a la máxima, y un compuesto complejo formado tratando una base orgánica que contiene nitrógeno con 10 a 100 moles por ciento de agua con respecto a la base.

5.

Las proporciones preferidas entre los componentes del catalizador son de 25% a 100%, y de preferencia del 50%, para el porcentaje molar de agua respecto a la base; de 0,125 a 1,0, y de preferencia 0,5, para la

10.

proporción molar piridina/tricloruro de titanio; y de 0,1 a 0,5, y de preferencia de 0,15 a 0,3, para la proporción molar de haluro de metal de transición/compuesto organometálico.

15.

El polímero correspondiente obtenido en estas condiciones tiene en general las mismas características que el obtenido empleando una base perfectamente anhidra.

Los ejemplos que se dan a continuación tienen por objeto ilustrar el invento.

EJEMPLOS 1 a 14.

20.

En una autoclave de 6 litros, provista de agitador mecánica y mantenida a temperatura de 75°C por medio de circulación de aceite, se introducen: 3,1 litros de heptano, secado sobre Al_2O_3 , y el catalizador preparado "in vitro" de la manera siguiente:

25.

Las cantidades de piridina anhidra o hidratada que figuran en la Tabla I se añaden, con agitación, a 1,4 g de $TiCl_3$ colocados bajo nitrógeno en un matraz que contiene 25 cc de benceno. Se mantiene la mezcla a temperatura ambiente durante unos 15 minutos y se añaden

30.

luego 6,2 g de $Al(C_2H_5)_3$.

5- 268953

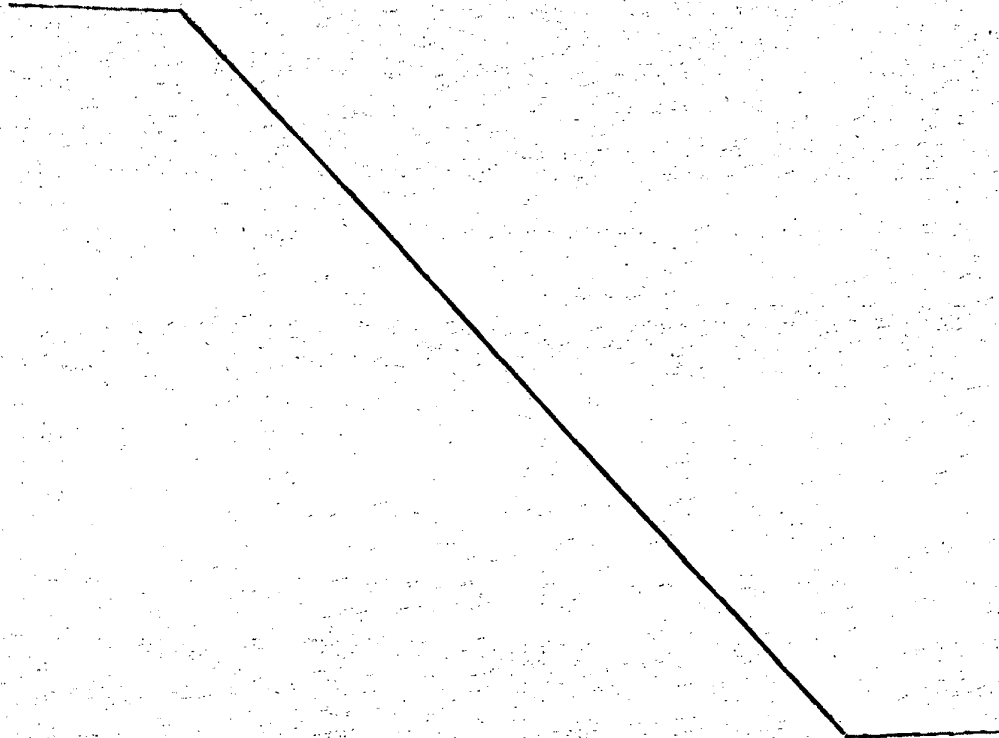


5. El catalizador así preparado se introduce en la autoclave por sifonación. Luego se introduce propileno gaseoso hasta una presión de 7 atmósferas, que a continuación se mantiene constante durante la prueba por medio de la introducción continua de propileno.

10. Al cabo de 5 horas se vacía la autoclave y el polímero obtenido se coagula con metanol puro. Seguidamente se lava el polímero, primeramente con metanol acidificado mediante ácido clorhídrico y luego con metanol puro.

Se seca el polímero a 70°C en vacío y por último se le pesa. Luego se determina la viscosidad intrínseca en tetrahidronaftaleno a 135°C y también el residuo después de extracción con heptano hirviente.

15. Los resultados figuran en la Tabla 1.





266953

TABLA 1.

Pruebas de polimerización de propileno efectuadas a 75°C y 7,5 atmósferas (pC_3H_6) con 1,4 g de TiCl_3 y 6,2 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en 3 litros de heptano.

| Prueba Nº | Piridi- na TiCl_3 moles | H_2O /piri- dina moles | $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_3$ moles | g/poli- mero $\text{g}/\text{TiCl}_3 \times$ hora | Residuo después de extracción heptánica % | [?] |
|--------------|---|--|---|--|---|---------|
| 1 | 0,5 | - | - | 60,0 | 88,9 | 4,1 |
| 2 | - | - | - | 34,5 | 82,8 | 3,8 |
| 3 | - | - | 0,33 | 24,0 | 82,2 | 3,4 |
| 4 | - | - | 0,66 | 16,5 | 80,5 | 2,9 |
| 5 | - | - | 1,25 | vestigios de polímero | - | - |
| 6 | 0,125 | 0,25 | 0,033 | 54,0 | no det. | no det. |
| 7 | 0,250 | 0,25 | 0,066 | 80,0 | 89,0 | 4,4 |
| 8 | 0,500 | 0,25 | 0,125 | 98,0 | 87,5 | 3,8 |
| 9 | 0,125 | 0,50 | 0,066 | 43,0 | 88,1 | no det. |
| 10 | 0,250 | 0,50 | 0,125 | 71,0 | 86,3 | 3,2 |
| 11 | 0,500 | 0,50 | 0,250 | 102,0 | 87,5 | 4,3 |
| 12 | 0,125 | 1,00 | 0,125 | 26,0 | no det. | no det. |
| 13 | 0,250 | 1,00 | 0,250 | 52,5 | 86,5 | 2,4 |
| 14 | 0,500 | 1,00 | 0,500 | 77,0 | 85,5 | 4,3 |

EJEMPLO 15.

En una autoclave de 6 litros, mantenida a 70°C por medio de circulación de aceite y que contiene 0,2 litros de heptano, se introduce el catalizador preparado "in vitro" mezclando 2,5 g de TiCl_3 en 25 cc de benceno con 0,70 g de piridina hidratada

5.

- 7 - 266953

27



(proporción molar agua/piridina, 0,5) y añadiendo luego, al cabo de 15 minutos a temperatura ambiente, 6,0 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Luego se introducen en la autoclave 2,0 litros de buteno-1 y se polimeriza a 70°C .

5. Al cabo de 4 horas se descarga el polímero, se le coagula con metanol, se le lava primeramente con metanol acidificado por medio de ácido clorhídrico y luego con metanol puro, y por último se le seca a 60°C en vacío.

10. Se obtienen 1100 g de polibuteno con una viscosidad intrínseca de 1,9, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C , y un residuo, después de extracción con éter, de 82,1%.

15. En una prueba semejante, efectuada en las mismas condiciones pero empleando piridina anhidra, destilada y mantenida sobre KOH, se obtienen 200 g de polibuteno con una viscosidad intrínseca de 2,2 y un residuo, después con extracción con éter, de 78,5%.

E J E M P L O 16.

20. El catalizador preparado poniendo en contacto durante 15 minutos, a temperatura ambiente, 1,0 g de TiCl_3 y 0,25 g de dietilamina hidratada (proporción molar de $\text{H}_2\text{O}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, 0,5) en 25 cc de benceno anhidro y añadiendo luego 4,0 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, se introduce en

25. una autoclave de 4 litros, mantenida a 75°C por medio de circulación de aceite caliente y que contiene 1,5 litros de heptano deshidratada sobre Al_2O_3 . Luego se introduce propileno en la autoclave y se prosigue la polimerización durante 5 horas, manteniendo constante la presión a

30. 7 atmósferas. El polímero descargado de la autoclave, lavado con metanol acidificado por medio de ácido clorhí-

266953 27



drico y luego con metanol puro, se seca en vacío y se pesa.

Se obtienen así 600 g de polipropileno dotado de una viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C) de 4,3 y un residuo, después de

5. extracción con heptano, de 83,0%.

En una prueba semejante, pero efectuada empleando 0,25 g de dietilamina anhidra, únicamente se obtienen 350 g de polipropileno dotado de una viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C de 4,2 y un

10. residuo, después de extracción con heptano, de 84,2%.



266953

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 7555/60 del 28 de abril de 1960.

1. 1. Un procedimiento, con su catalizador correspondiente, para polimerizar alfa-olefinas, transponiéndolas a polímeros constituidos, por lo menos en gran parte, por macromoléculas isotácticas, en presencia de un catalizador basado en un compuesto organometálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y por lo menos un haluro de metal de transición en que el metal tiene valencia inferior a la máxima y un compuesto complejo formado tratando una base orgánica que contiene nitrógeno con 10 a 100 moles por ciento de agua respecto a la base orgánica.
15. 2. Un procedimiento en el que el catalizador para promover la polimerización de alfa-olefinas transponiéndolas a polímeros constituidos, por lo menos en gran parte, por macromoléculas isotácticas formadas por un compuesto organometálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev, por lo menos un haluro de metal de transición en que el metal tiene valencia inferior a la máxima, y un compuesto complejo formado tratando una base orgánica que contiene nitrógeno con 10 a 100 moles por ciento de agua con respecto a la base.
20. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por el hecho de que el porcentaje molar de agua respecto a la base es de 25% a 100%.



266953

4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el haluro de metal de transición es tricloruro de titanio, la base es piridina y la relación molar de piridina a tricloruro de titanio es de 0,125 a 1,0.

5.

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la proporción molar del haluro de metal de transición respecto al compuesto organometálico es de 0,1 a

10.

0,5.

6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la proporción molar del haluro de metal de transición respecto al compuesto organometálico es de 0,1 a 0,3.

15.

7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el haluro de metal de transición es tricloruro de titanio, la base es piridina y la proporción molar de piridina respecto a tricloruro de titanio es de 0,5, mientras el porcentaje molar de agua respecto a la piridina es del 50% y la proporción molar del tricloruro de titanio al compuesto organometálico es de 0,1 a 0,3.

20.

8. Un procedimiento, con su catalizador correspondiente, para polimerizar alfa-olefinas.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Abril de 1961.

p.a.

sb/mr.

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
E.P.