



268232

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas composiciones catalizadoras y a un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas para transponerlas a polímeros cristalinos elevados dotados de estructura isotáctica, por medio de dichas composiciones catalizadoras.

5.

Se sabe, por memorias anteriores, que es posible obtener polímeros de peso molecular elevado de alfa-olefinas con alto grado de cristalinidad empleando sistemas catalizadores estereoespecíficos constituidos por haluros cristalinos de metales de transición, tales como el tricloruro de titanio viole-

10.

- 2 -

268232

14 J



- ta, y por compuestos de trialkilaluminio o monoaluros de dialkilaluminio. También se sabe que la actividad de estos sistemas puede incrementarse por adición de pequeñas cantidades de substancias específicas, tales como la piridina, las sales amónicas cuaternarias y compuestos solubles de titanio tetravalente. Por otra parte, el empleo de catalizadores constituidos por $TiCl_3$ (u otros haluros cristalinos de metales de transición y dihaluros de monoalkilaluminio da un resultado muy diferente, ya que estos catalizadores, en la polimerización del propileno o de otras alfa-olefinas, proporcionan oligómeros que no son cristalinos a causa de su estructura irregular. Los polímeros así obtenidos son semejantes a los obtenidos empleando catalizadores catiónicos. En efecto, el $AlCl_2R$ actúa como catalizador catiónico. Con el estireno, por ejemplo, puede causar una reacción de polimerización explosiva. Sin embargo, el empleo de dihaluros de monoalkilaluminio reportaría ventajas notables en comparación con el empleo de los monoaluros de dialkilaluminio y los compuestos de trialkilaluminio, pues los dihaluros monoalkílicos son menos venenosos, menos inflamables, menos volátiles y menos costosos y pueden prepararse de manera más fácil.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Hasta ahora podrían obtenerse polímeros elevados cristalinos de propileno dotados de estructura isotáctica empleando catalizadores constituidos por tricloruro de titanio violeta y bicloruro de monoetilaluminio, únicamente si a estos compuestos se añade una substancia tal como la hexametilfosforamida o la trifenilfosfina. Pero estas substancias no son fáciles de obtener.

25.

Ahora hemos descubierto, de manera sorprendente, que son catalizadores constituidos por dihaluros de monoalkilalu-

30.



26 8232

44

- minio y tricloruro de titanio violeta (modificaciones alfa-gamma -G. Natta, P. Corradini, G. Allegre, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26, 155 (1959) - y otros tipos cristalinos violeta que contienen también otros trihaluros (por ejemplo, $AlCl_3$) en solución sólida o constituidos por otros haluros cristalinos sólidos de los metales de transición) es posible obtener polímeros de peso molecular elevado, por ejemplo polímeros de propileno, que muestran gran contenido de macromoléculas isotácticas y son muy cristalinos, si algunas sustancias cesionarias de electrones, que contienen nitrógeno, tales como las aminas y amidas alifáticas o aromáticas, se añaden, en proporciones estequiométricas especificadas en relación al compuesto de aluminio, a los compuestos antes mencionados.
5. Este invento proporciona una composición catalítica que comprende el complejo formado haciendo reaccionar un dihaluro de monoalkilaluminio, tricloruro de titanio cristalino violeta y un compuesto cesionario de electrones que contiene nitrógeno, siendo la relación molar entre el compuesto cesionario de electrones y el dihaluro de monoalkilaluminio de $0,5 \pm 0,1$.
10. En algunos experimentos efectuados por nosotros se ha observado que otras sustancias cesionarias de electrones, tales como acetales, cetonas, ésteres, éteres y compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno o azufre, cuando se añaden en proporciones adecuadas al dihaluro de monoalkilaluminio y se emplean en presencia de tricloruro de titanio u otros haluros de metales de transición, proporcionan sistemas catalizadores que son activos para la polimerización estereoespecífica del propileno, pero la actividad estereoespecífica de dichos sistemas es bastante más baja que la de los sistemas
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



4- 202232 44
activados por los compuestos nitrogenados antes mencionados.

Estas substancias cesionarias de electrones y que contienen nitrógeno se obtienen con facilidad y economía.

5. El invento que aquí se expone difiere de los inventos anteriores y no podría en absoluto deducirse de ellos. En efecto, en contraste con los sistemas catalíticos constituidos por haluros de un metal de transición y compuestos de dialkylaluminio o monohaluros de dialkylaluminio, en el caso de los catalizadores de este invento la adición de substancias que contienen nitrógeno ocasiona en el proceso de polimerización una variación tanto en sentido cuantitativo como cualitativo.
- 10.

15. Los sistemas catalizadores obtenidos de los compuestos de trialkylaluminio o de los monohaluros dialkílicos y de un haluro cristalino de un metal de transición, proporcionan polímeros de alfa-olefinas isotácticos de por sí, y la adición de compuestos cesionarios de electrones, tales como piridina, fosfina u otros, en pequeñas cantidades, únicamente hace más activos los catalizadores. Por otra parte, los sistemas catalíticos del invento que aquí se expone, cuando se omiten las substancias cesionarias de electrones únicamente dan oligómeros dotados de estructura estérica irregular.
- 20.

25. Además, con sistemas catalizadores constituidos por $TiCl_3$ o $TiCl_4$ violeta y monohaluros de dialkil o trialkylaluminio o sesquihaluros de alkylaluminio, pueden añadirse variablemente, dentro de una amplia escala, cantidades de substancias activadoras, mientras que con el catalizador de este invento es necesario emplear cantidades de substancias cesionarias de electrones que se hallen dentro de límites estrictos, basados en la cantidad de dihaluro de monoalkylaluminio emplea-
- 30.



268232

do.

5. Por ejemplo, se obtienen catalizadores muy activos en la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas añadiendo 0,5 + 0,1 moles de un compuesto cesionario de electrones que contenga nitrógeno (tal como la piridina, la dimetilformamida o una amina terciaria en que el nitrógeno no esté blindado por los grupos enlazados a él) por mol de dihaluro de monoalkilaluminio.

10. Trabajando con proporciones superiores a éstas, únicamente se obtienen oligómeros o no se obtiene ningún polímero, y trabajando con proporciones inferiores, se obtienen cantidades muy pequeñas de polímero que contienen la mayoría de las veces porcentajes muy pequeños de polímero isotáctico. Por último, cabe señalar que, en contraste con los procedimientos conocidos, no se necesitan en absoluto compuestos de fósforo entre los componentes del sistema catalizador.

15. Otros sistemas catalizadores conocidos (véase la patente belga Nº 554 242) preparados a partir del $TiCl_4$, una mezcla equimolar de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y $AlC_2H_5Cl_2$ y una sustancia cesionaria de electrones son activos para polimerizar el propileno, pero el porcentaje de polímero isotáctico que puede obtenerse con dichos sistemas es siempre muy bajo. Además, de dicha patente belga resulta evidente que un sistema catalizador del tipo $TiCl_4/AlCl_2C_2H_5$ /sustancia cesionaria de electrones no es eficaz para la polimerización estereoespecífica del propileno y otras olefinas, en particular cuando se desee un polímero constituido predominantemente por macromoléculas isotácticas.

20. Por el contrario, el empleo de sistemas catalizadores constituidos por $TiCl_3$ violeta con un dihaluro de monoal-

30.

268232



5. kilaluminio y un compuesto cesionario de electrones que contengan nitrógeno, de acuerdo con este invento, permite la producción de polímeros (por ejemplo, polímeros de propileno-buteno o 4-metil-1-penteno) con elevadísimo contenido de polímero isotáctico, por lo menos igual al de los polímeros obtenidos en presencia de los mejores catalizadores estereoespecíficos conocidos hasta ahora que contienen compuestos metaloorgánicos de aluminio; por ejemplo, los polímeros brutos de propileno obtenidos con sistemas catalizadores de acuerdo con este invento contienen una fracción de polímero que es insoluble en n-heptano caliente (polímero isotáctico) superior a la contenida en el polímero bruto que se obtiene en presencia de los sistemas catalizadores, generalmente empleados, a base de $TiCl_3$ violeta/ $Al(C_2H_5)_3$, incluso si en este último caso se hallen presentes sustancias cesionarias de electrones.
- 10.
- 15.

Igual que cuando se usan aminas terciarias como se ha mencionado antes, el uso de aminas primarias y secundarias resulta asimismo satisfactorio.

20. Puede emplearse cualquier amina alifática o aromática primaria o secundaria. En particular cabe mencionar: la dimetilamina, la dietilamina, la dipropilamina, la dibutilamina, la monometilamina, la monoetilamina, la monopropilamina, la monobutilamina, la difenilamina, la metilnilina, la etilnilina, la propilnilina, la butilnilina y la anilina.
- 25.

30. Los catalizadores a que se refiere este invento pueden prepararse de la manera siguiente: el dihaluro de monoalkilaluminio y la substancia cesionaria de electrones (pura o en presencia de hidrocarburos) se hacen reaccionar bajo



268232

5. nitrógeno; el compuesto así obtenido se añade a tricloruro de titanio violeta y, por último, se introduce el monómero. La polimerización puede llevarse a cabo dentro de una amplísima escala de temperatura (desde 0°C hasta 100°C) y puede desarrollarse en un disolvente hidrocarburo o en ausencia de disolvente.

Los Ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento.

E J E M P L O 1.

10. En un matraz de vidrio se hacen reaccionar a temperatura ambiente y bajo nitrógeno 0,81 cc de bicloruro de monoetilaluminio con 0,54 cc de trietilamina en 20 cc de n-heptano (relación molecular de trietilamina a $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 = 0,5$). El producto así obtenido se introduce en vacío, por sifonación,
15. en una autoclave de 500 cc, mantenida a 75°C. Luego se introducen en la autoclave 1,2 g de TiCl_3 violeta (modificación gamma) suspendidos en 80 cc de n-heptano. A continuación se introduce propileno hasta la presión de 2 atmósferas. Al cabo de 17 horas se detiene la polimerización; se obtiene así
20. un polímero que contiene 2,5% de un producto extractable con éter etílico hirviente, 3,5% de un producto que puede extraerse con n-heptano hirviente y 94% de polipropileno isotáctico (insoluble en n-heptano caliente).

E J E M P L O 2.

25. En la forma descrita en el Ejemplo precedente se hace reaccionar 1 cc de bicloruro de monoetilaluminio en 20 cc de n-heptano con 0,39 cc de piridina (relación molar de piridina a $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 = 0,5$).
30. El producto obtenido se introduce por sifonación en vacío en una autoclave de 500 cc mantenida a 70°C. Luego

268232

14 J



5. se introduce en la autoclave 1 g de $TiCl_3$ violeta (modificación alfa, obtenida por reducción de $TiCl_4$ con hidrógeno a temperatura elevada) suspendido en 50 cc de n-heptano. A continuación se introduce propileno y se eleva la presión hasta 4 atmósferas. Al cabo de 6 horas se interrumpe la polimerización; se obtiene así un polímero que contiene 4% de un producto extractable con éter etílico hirviendo, 4% de un producto extractable con n-heptano hirviendo y 92% de polipropileno isotáctico (no extractable con n-heptano hirviendo). Actuan-

10. do con una relación molar de piridina a $AlCl_2C_2H_5 = 1$, no se obtiene polímero ninguno.

EJEMPLO 3.

15. En la forma descrita en los Ejemplos anteriores, se hacen reaccionar 0,95 cc de bicloruro de monoetilaluminio en 20 cc de n-heptano anhidro y 0,30 cc de dimetilformamida (relación molar de dimetilformamida a $AlCl_2C_2H_5 = 0,5$). A parte se suspenden en 100 cc de n-heptano anhidro 1,7 g de $TiCl_3$ violeta (modificación gamma, obtenida por reducción de $TiCl_4$ con alquilaluminio a $200^{\circ}C$). Los dos componentes del

20. catalizador se introducen en una autoclave de 0,5 litros, mantenida a $75^{\circ}C$, por sifonación en vacío. Luego se introduce propileno hasta que la presión es de 6 atmósferas. Al cabo de 5 horas se interrumpe la polimerización; se obtiene un producto que contiene 6,5% de un polímero extractable con

25. éter etílico hirviendo, 3,5% de un polímero extractable con n-heptano hirviendo y 90% de un polímero isotáctico (insoluble en n-heptano hirviendo).

30. En una prueba con dimetilformamida, que se efectuó con una relación de dimetilformamida a $Al(C_2H_5)Cl_2 = 0,25$, se obtuvo 1/15 del polímero obtenido en el experimento descrito antes, procediendo en las mismas condiciones. Dicho

268232



polímero contenía 10% de productos oligómeros, 25% de polímero sólido extractable con éter etílico hirviendo y 40% de residuo después de extracción con n-heptano hirviendo. Por otra parte, actuando con una proporción de 0,7 únicamente se obtuvieron oligómeros y aún solo en vestigios; trabajando con una proporción de 1, no hubo polimerización.

EJEMPLO 4.

En la forma descrita en los ejemplos anteriores se hicieron reaccionar 2 cc de dibromuro de monoetilaluminio junto con 0,73 cc de piridina en 50 cc de tolueno (relación molar de piridina a $\text{AlBr}_2\text{C}_2\text{H}_5 = 0,5$). El producto así obtenido se introdujo, por sifonación en vacío, en una autoclave de 500 cc mantenida a 75°C . En la autoclave se introdujo luego 1 g de TiCl_3 violeta (modificación gamma) suspendido en 100 cc de tolueno. A continuación se introdujo propileno hasta una presión de 5 atmósferas. Al cabo de 15 horas se detuvo la polimerización se obtuvo así un polímero que contenía 0,3% de un producto extractable con éter etílico hirviendo, 0,7% de un producto extractable con n-heptano hirviendo y 99% de polipropileno isotáctico (insoluble en n-heptano).

EJEMPLO 5.

1 cc de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, 0,5 cc de $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 150 cc de tolueno y 0,5 g de TiCl_3 violeta (modificación delta, que contiene también 4,6% de Al en forma de AlCl_3 en solución sólida) (véase G. Natta, *Chimica e Industria* 42, 1207-1960-), con una relación molar $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ de 0,5, se introducen en un reactor de acero inoxidable de 500 cc de capacidad, provisto de agitador y mantenido a temperatura constante de 70°C . Luego se satura la mezcla con propileno hasta una presión de 5 atmósferas. Al cabo de 3 horas se obtienen 19 g de un polímero que tiene una viscosidad intrínseca (determinada a 135°C en tetrahidronaftaleno) de 4,1 que con-

288232



tiene 2% de polímero extractable con éter etílico hirviendo, 5% de producto extractable con n-heptano hirviendo y 93% de polipropileno isotáctico (insoluble en n-heptano hirviendo).

EJEMPLO 6.

5. Procediendo como en el Ejemplo 5, con cantidades químicamente equivalentes de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$, en lugar de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, y de $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ en lugar de $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, se obtienen 20 g de un polímero que posee una viscosidad intrínseca de 4 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°).

10. El polímero consta prácticamente del 100% de propileno isotáctico (insoluble en n-heptano hirviendo).

EJEMPLO 7.

15. 1 cc de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, que se ha hecho reaccionar previamente con 0,45 cc de anilina recién destilada sobre Zn (relación molar de anilina a $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, 0,5), 0,4 g de TiCl_3 violeta (modificación gamma) y 150 cc de tolueno se introducen en el reactor descrito en el Ejemplo 1, que se mantiene a temperatura constante de 70°C .

20. Luego se satura la mezcla con propileno hasta una presión de 4 atmósferas.

25. Al cabo de 8 horas se obtienen 15 g de polipropileno isotáctico, dotado de una viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidroneftaleno a 135°C) de 3,2 y que contiene 3,5% de polímero extraíble con éter etílico al punto de ebullición 5,8% de polímero extraíble con n-heptano al punto de ebullición y 90,7% de polímero isotáctico, insoluble en n-heptano al punto de ebullición.

30. Experimentos realizados con los sistemas catalíticos antes mencionados, pero con otras alfa-olefinas en lugar de propileno, han dado polímeros isotácticos elevados.

268232



Por ejemplo, operando con buteno se han obtenido polímeros que son casi completamente insolubles en éter y que contienen fracciones insolubles en n-hexano a la temperatura de ebullición.

EJEMPLO 8.

5.

Se efectuaron pruebas de polimerización de propileno a 70°C, con presión de 3 at., en 200 cc de disolvente hidrocarburo, empleando 0,002 moles de $TiCl_3$ (modificación gamma) y los productos reaccionales obtenidos mezclando a temperatura ambiente 0,008 moles de dihaluros de monoalquil-aluminio con 0,004 moles de sustancias cesionarias de electrones. En la tabla 1 figuran los disolventes, el compuesto organometálico y las sustancias cesionarias de electrones empleadas en las pruebas, así como el índice de isotacticidad de los polipropilenos obtenidos en cada prueba (expresado como contenido porcentual de polímero insoluble en n-heptano hirviente).

10.

15.

TABLA 1

20.

Prueba	Dihaluro de alquil-aluminio	Substancia cesionaria de electrones	Disolvente	Polímero insoluble en n-heptano hirviente %
1	$Al(CH_3)Cl_2$	$NH(CH_3)_2$	heptano	95
2	$Al(CH_3)I_2$	$N(CH_3)_3$	tolueno	99
3	$Al(nC_4H_9)Br_2$	$NH(C_5H_{11})_2$	tolueno	94
4	$Al(C_5H_{11})Cl_2$	$NH \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$	heptano	92
5	$Al(C_6H_6)Cl_2$	$N(C_4H_9)_3$	tolueno	85
6	$Al(C_6H_{13})Br_2$	$NH_2C_{10}H_{21}$	heptano	80
7	$Al(C_3H_7)Br_2$	$N(C_3H_7)_3$	tolueno	94
8	$Al(C_2H_5)_2Br$	$CH_3CONHC_6H_5$	tolueno	95

25.



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas N^os. 10646 del 15 de junio de 1960 y 10977 del 3 de marzo de 1961, existiendo en ambas unidad de invención:

5.

1. Un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas, y en particular propileno, buteno o 4-metil-1-penteno, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de una composición catalítica que comprende el complejo formado haciendo reaccionar un dihaluro de monoalkilaluminio, tricloruro de titanio cristalino violeta y un compuesto cesionario de electrones y que contiene nitrógeno, siendo la relación molar entre el compuesto cesionario de electrones y el haluro de monoalkilaluminio de $0,5 \pm 0,1$.

10.

15.

2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el dihaluro de monoalkilaluminio es el dicloruro de monoetilaluminio.

20.

3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el dihaluro de monoalkilaluminio es el dibromuro de monoetilaluminio.

25.

4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es una amina terciaria alifática, o aromática o



268232

una alquilamida.

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la trietilamina.
5. 6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la piridina.
7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la dimetilformamida.
10. 8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es una amina alifática o aromática, primaria o secundaria.
15. 9. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la dietilamina.
10. 10. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la dipropilamina.
20. 11. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la dibutilamina.
25. 12. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la monometilamina.
13. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la monoetilamina.
30. 14. Un procedimiento en conformidad con lo defini-

14- 26 8232 14 39



do en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la monopropilamina.

5. 15. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la monobutilamina.

16. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la difenilamina.

10. 17. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la metilanilina.

18. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la etilanilina.

15. 19. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la propilanilina.

20. 20. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la butilanilina.

21. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto cesionario de electrones es la anilina.

22. Un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas.

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

Madrid, a 14 de Junio de 1961.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JOSÉ ISERN MIRALLES

P.P.