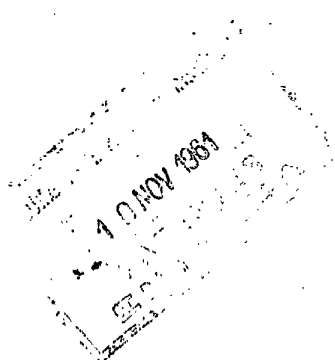


271904



271904

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR EL COMPONENTE ORGANOMETALICO DE UN SISTEMA CATALITICO", 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 un procedimiento para preparar el componente organometálico de un sistema catalítico apto para la polimerización de alfa-olefinas.

5. El invento se refiere también a un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas convirtiéndolas en polímeros con gran contenido isotáctico, procedimiento que se realiza en presencia de un sistema catalítico que contiene el componente organometálico mencionado.

10. Se conocen ya procedimientos para polimerizar las alfa-olefinas, convirtiéndolas en polímeros elevados



271904

- de gran contenido de polímero isotáctico, por el uso de sistemas catalíticos obtenidos haciendo reaccionar compuestos sólidos y cristalinos de un metal de transición con dietilberilio, de preferencia en presencia de sustancias dotadas de actividad protectora contra los vestigios de impurezas, tales como los
5. esteratos de alquilaluminio.
- La preparación de los compuestos de alquilberilio empleados en estos procedimientos de polimerización únicamente era posible, sin embargo, con métodos muy difícilmente aplicables
10. en escala comercial.
- Así, por ejemplo, para preparar dietilberilio (que es el alquilberilio más conocido) se conoce un procedimiento (J. Goubeau y B. Rodewald, Z. anorg. Chem. 258, 162 -1949-) a base de BeCl_2 anhidro y bromuro de etilmagnesio en éter como disolvente; pero la presencia de grandes cantidades de disolvente
15. en el ciclo, la necesidad de efectuar la destilación en alto vacío, para evitar la descomposición del producto, y el empleo de reactivos Grignard, no fáciles de obtener comercialmente, hace que dicho procedimiento sea escasamente apropiado para la
20. realización en escala comercial.
- Ahora se ha descubierto por la peticionaria, de manera sorprendente, que para polimerizar alfa-olefinas convirtiéndolas en polímeros de gran contenido isotáctico no es necesario preparar por separado (como se había efectuado hasta ahora) el
25. esterato de trietilaluminio que ha de mezclarse con el dietilberilio para constituir el componente organometálico del sistema catalítico, sino que es suficiente añadir, a una mezcla que contiene trietilaluminio y dietilberilio en la proporción deseada, la cantidad de éter que corresponde estequiométricamente al
30. trietilaluminio contenido en ella (1 mol/1 mol).

El compuesto así obtenido puede emplearse con buenos

- 3 - 271904

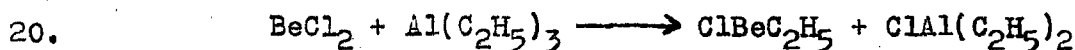


resultados como componente organometálico en un sistema catalítico para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas.

5. Un objeto de este invento es, por consiguiente, un procedimiento para preparar el componente organometálico de un sistema catalítico apto para suscitar la polimerización de alfa-olefinas, convirtiéndolas en polímeros de gran contenido isotáctico.

10. Este componente organometálico puede obtenerse, según el invento que aquí se expone, alquilando un cloruro de berilio anhidro con trietilaluminio y añadiendo luego a los productos finales de la reacción el éter de etilo en cantidad que corresponda estequiométricamente al compuesto orgánico de aluminio presente o bien eliminando el exceso de éter respecto a la cantidad estequiométrica en el caso de que la alquilación se efectue en medio etéreo.

15. La reacción alquiladora es bastante rápida y conduce a un equilibrio. El grado de alquilación del BeCl_2 depende estrictamente de la proporción $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{BeCl}_2$. Se ha comprobado, además, que por debajo de una proporción molar de 1:1 se desarrolla casi exclusivamente la reacción de semialquilación:



25. El $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, que normalmente es sólido, se separa por sí mismo en forma de precipitado cuando la mezcla reaccional tiene una relación $\text{Al}/\text{Be} \ll 1:1$, se destila en alto vacío para separar los derivados organometálicos de aluminio. Su composición está confirmada por la determinación analítica del Cl y el Be y por el análisis de los gases, desarrollados por descomposición con H_2O y que constan principalmente de etano.

30. Por encima de la proporción 1:1 de Al/Be , la cantidad de $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ así formado aumenta progresivamente y se obtienen grados de conversión prácticamente completa.

271904

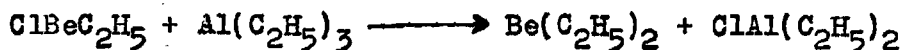


- con un exceso suficiente de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, por ejemplo con una proporción Al/Be de 5:1. La separación de $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ así producido de los compuestos organometálicos de aluminio presenta, sin embargo, unas conocidas dificultades que
5. causa la tendencia del $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a descomponerse por calentamiento; por lo tanto, sería necesario recurrir a la destilación en vacío muy alto, lo cual resultaría de difícil realización comercial. Pero por los motivos antes mencionados, esta separación no es necesaria y, puesto que el
10. éterato de monocloruro de dietilaluminio es perfectamente equivalente al éterato de trietilaluminio, resulta suficiente añadir, al final de la reacción, la cantidad estequiométrica de éter respecto a los compuestos orgánicos de aluminio presentes, para obtener una mezcla de
15. $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y éterato de alquilaluminio que tenga las propiedades deseadas.

Es evidente que procediendo así no pueden obtenerse mezclas de reacción con proporciones de Al/Be inferiores a 5.

20. Sin embargo, es posible reducir esta proporción a menos de la mitad operando según un procedimiento de dos etapas. En efecto, se ha comprobado que, si la semialquilación del BeCl_2 con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se lleva a cabo con una proporción molar de 1:1, según la reacción (1),
25. y si el monocloruro de dietilaluminio así formado se separa luego por destilación bajo presión reducida (el ClBeC_2H_5 es estable en estas condiciones), resulta posible alquilar el ClBeC_2H_5 residual con más $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, según la reacción siguiente:

5- 271904



5. En la práctica, también aquí debe emplearse un exceso de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, pero en este caso, para obtener un grado de conversión suficientemente alto, basta un exceso del 100%, es decir, el empleo de una proporción mínima de Al/Be (en la segunda etapa), de 2:1. Esta proporción de 2:1 (o superior) de Al/Be es la que se halla mas tarde en la mezcla final, después de adición a la mezcla reaccional de 1 mol de éter por mol de compuestos orgánicos de aluminio presentes en ella.

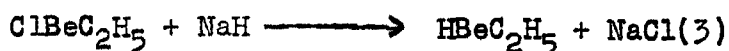
10. Todas estas reacciones se realizan de preferencia en medio concentrado, con el fin de aumentar la velocidad de reacción, y a temperaturas de 20° a 120°C, de preferencia entre 50° y 100°C.

15. No obstante, es posible realizar las alquilaciones en presencia de disolventes que sean inertes en las condiciones de la reacción, tales como los hidrocarburos aromáticos saturados o el éter, los cuales son separables totalmente o en parte (si ello es deseable al final de la reacción).

20. Otro método para preparar mezclas que contengan dietilberilio y compuestos orgánicos de aluminio aptas para las operaciones de polimerización antes mencionadas, se ha descubierto también de manera sorprendente.

25. En efecto, se comprobó que el cloruro de etilberilio, obtenible según la reacción (1) después de separar o no el exceso de compuestos orgánicos de aluminio, puede deshalogenarse utilizando hidruros metálicos, tales como el NaH, según la reacción siguiente:

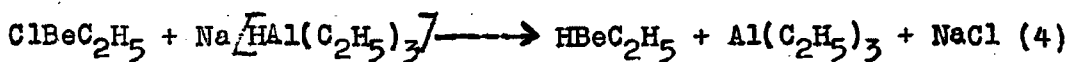
27190410K



obteniéndose así hidruro de etilberilio y cloruro sódico finamente dividido, que se separa con facilidad.

5. Por acción directa sucesiva del etileno a presión de 1 a 20 atmósferas y a temperaturas de reacción de 20°C a 100°C, y de preferencia de 50° a 100°C, se forma $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ de modo prácticamente cuantitativo. La reacción se lleva a cabo en un disolvente líquido (tal como el éter) o un dispersante (tal como un hidrocarburo aromático o saturado) en los que el ClBeC_2H_5 sea escasamente soluble y el NaH sea insoluble. Por este motivo la reacción se desarrolla en fase heterogénea y la velocidad de la reacción, aún a temperaturas elevadas, es bastante baja.

15. Se ha comprobado además que la adición de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, con el cual el NaH forma un complejo molecular 1:1, solubiliza el NaH en una forma que es todavía activa por lo que atañe a la deshalogenación y vuelve la mezcla reaccional homogénea en parte o totalmente, aumentando así la propia velocidad de la reacción. También se ha comprobado que el uso de una cantidad de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ estequiométrica respecto al NaH no es siquiera necesaria; en efecto, según la ecuación:



25. a medida que la reacción se desarrolla, se libera más trietilaluminio, el cual forma inmediatamente un complejo con el NaH , solubilizando así nueva cantidad del mismo; y así sucesivamente hasta que el último se ha utilizado por completo.

- 7 - 27:904



5. También en este caso la reacción se efectúa en un disolvente o en un medio dispersante, a temperatura de 20 a 150°C (y de preferencia a 60-120°C), a ser posible bajo presión. La mezcla reaccional, aún sin separación preliminar del cloruro sódico precipitado, se pasa en todo caso a la etilación bajo presión de etileno, en las condiciones ya mencionadas para el caso del NaH solo.

10. La etilación conforme al presente invento se desarrolla bajo una presión de etileno de 1 a 20 atmósferas y a temperatura comprendida entre 20 y 120°C, de preferencia entre 50 y 100°C.

15. Por último, después de eliminar por decantación, centrifugación, filtración, etc., el NaCl formado, en el caso de que el disolvente empleado no sea un éter, se añade la cantidad estequiométrica de éter respecto al compuesto orgánico de aluminio presente, obteniéndose así una mezcla reaccional perfectamente apta para las operaciones de polimerización antes mencionadas, mezcla que tiene una proporción de Al/Be que puede ser también inferior a 1, según la cantidad de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ que se haya introducido para solubilizar el NaH.

20. En el caso de que el disolvente sea un éter, es necesario, como en el caso de la deshalogenación con NaH solo, efectuar una destilación preliminar del exceso de disolvente y destilar luego en alto vacío, para recuperar los compuestos organometálicos con descomposición simultánea del $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, solo, en sus componentes. El destilado final es la mezcla deseada de $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

30. Por el procedimiento que constituye el objeto



271904

de este invento es posible, por lo tanto, obtener directamente, a base de cloruro de berilio y trietilaluminio, las mezclas de $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y éteratos de alquilaluminio dentro de una amplia escala de proporciones de Al/Be (por ejemplo, de 0,5 a 10), mezclas que pueden emplearse como componente organometálico de sistemas catalíticos estereoespecíficos para la polimerización de las alfa-olefinas.

Otro objeto del invento que aquí se expone es un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas tales como el propileno, el buteno-1, etc., en presencia de un sistema catalítico que comprende un haluro de metal de transición y un componente organometálico constituido por dietilberilio y éterato de etilaluminio.

Como haluro de metal de transición se emplea de preferencia un cloruro de titanio o de vanadio.

Otra desventaja que proporciona este invento en comparación con la práctica anterior es que el uso de medios líquidos (disolventes y agentes dispersantes) no solamente resulta aconsejable por razones de seguridad, con el fin de diluir los compuestos organometálicos sumamente inflamables, sino que además proporciona mayor facilidad para agitar las mezclas, que en general son heterogéneas o se vuelven heterogéneas.

Un buen contacto entre los reactivos, obtenido con una agitación vigorosa, incrementa además notablemente la velocidad de la reacción.

Cuando la cantidad de éter se halla en exceso respecto al compuesto orgánico de aluminio, las operacio-

- 9- 2718



nes deben concluirse con la eliminación de este exceso, primeramente por evaporación, luego por destilación en vacío; durante esta última operación se desarrolla la descomposición térmica del eterato de etilberilio.

5.

Quando la cantidad de éter es estequiométrica respecto al compuesto orgánico de aluminio, al final de la reacción se obtiene una mezcla reaccional que, después de eliminar los precipitados (NaCl), si los hay, puede utilizarse directamente como componente organometálico en la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas.

10.

Los ejemplos que siguen ilustran este invento sin implicar limitación para su alcance. (En estos ejemplos, Et significa radical etilo = C_2H_5).

15.

E J E M P L O 1.

En un matraz de vidrio de 100 cc se introducen 12,6 g de $BeCl_2$ (unos 0,16 moles) y, bajo nitrógeno seco, 36,3 g de $AlEt_3$ (unos 0,32 moles).

20.

La proporción molar de $AlEt_3$ a $BeCl_2$ es de 2. La mezcla se calienta a $100^\circ C$ en un baño de aceite y se agita durante 1 hora bajo nitrógeno seco. Se adapta al matraz una columna de destilación y se somete la mezcla a destilación en alto vacío (0,05 mm de Hg).

25.

La temperatura del baño asciende gradualmente hasta un máximo de $115^\circ C$ y el destilado pasa entre 37° y $47^\circ C$.

30.

Se obtienen 41,2 g de producto destilado, del que se analizan el berilio, el cloro y el aluminio. (Resultados obtenidos: Be, 1,35%; Cl, 18,6%; Al, 19,8%).

Es evidente, por lo tanto, que en el destilado



27123410A

5. se hallan presentes 0,062 gramos-átomos de berilio, 0,215 gramos-átomo de cloro y 0,302 gramos-átomo de aluminio. La proporción molar Al/Be en el destilado es, por consiguiente, de 4,9; un 40% del berilio inicial se transforma así en un berilio orgánico destilable.

10. El residuo de la destilación se lava luego primeramente con heptano, por 4 veces, para disolver las porciones solubles, si las hay; en este heptano del lavado se hallan luego vestigios de aluminio, cloro y berilio. Una vez separado el heptano, los residuos del lavado se descomponen cuidadosamente con alcohol 2-etilhexílico y se recogen los gases generados (2,050 litros normales), que, analizados en el espectrógrafo de masas, presentan la composición siguiente:(vol.):

15. $C_2H_6 = 94,6\%$; $H_2 = 2,8\%$; $C_4H_{10} = 2,2\%$; $C_4H_8 = 0,4\%$.

Se analiza el residuo de la descomposición y se determinan el berilio, el cloro y el aluminio.

20. Se hallan así 0,07 gramos-átomo de berilio, 0,073 gramos-átomo de cloro y 0,013 gramos-átomo de aluminio.

Estos datos concuerdan con la hipótesis de que el berilio está presente en el residuo de destilación en forma de monocloruro de etilberilio, y el aluminio, en forma de monocloruro de dietilaluminio no destilable.

25. E J E M P L O 2.

Procediendo en la forma descrita en el ejemplo 1, se hacen reaccionar a $100^{\circ}C$, durante 30 minutos, 8,5 g de $BeCl_2$ (0,106 moles) y 48,5 g de $AlEt_3$ (0,425 moles). (La proporción molar de $AlEt_3/BeCl_2$ es de 4).

30. A continuación se destila la mezcla en alto

- ✓ - 271304



vacio (0,05 mm de Hg), calentando el baño hasta 110°C.

Se obtienen 55,5 g de producto destilado, en el que se determinan el berilio, el cloro y el aluminio. (Resultados obtenidos: Be = 1,35%; Cl = 12,2%; Al = 20,3%).

5. Por consiguiente, en el destilado existen 0,083 gramos-átomo de berilio, 0,190 gramos-átomo de cloro y 0,420 gramos átomo de aluminio, (La proporción molar de Al/Be es de 5).

10. El 78% del BeCl_2 inicial se ha transformado en un derivado orgánico de berilio. El residuo de la destilación consta de 1,6 g de producto sólido.

E J E M P L O 3.

15. Procediendo en la forma descrita en el ejemplo 1, se hacen reaccionar a 100°C, durante 60 minutos, 16,7 g de BeCl_2 (0,208 moles) con 24,6 g de AlEt_3 (0,215 moles). Luego se destila la mezcla en alto vacio (0,05 mm de Hg) con una temperatura máxima de 110°C para el baño.

20. Se obtienen 25,4 g de producto destilado; del análisis se deduce que dicho destilado contiene 0,006 gramos-átomo de berilio, 0,192 gramos-átomo de cloro y 0,205 gramos-átomo de aluminio.

25. Se añaden 24,8 g de AlEt_3 (0,217 moles) al residuo, que consta en esencia de cloruro de etilberilio, y la mezcla obtenida se agita durante 1 hora a 50°C. Luego se la destila en alto vacio (0,05 mm de Hg) con una temperatura máxima de baño de 115°C.

30. Se obtienen 31,4 g de producto destilado; el análisis de éste da los resultados siguientes: 0,098 gramos-átomo de berilio, 0,101 gramos-átomo de cloro

271904



y 0,215 gramos-átomo de aluminio. (La proporción molar de Al/Be es de 2,2). El 47% del BeCl_2 de partida se ha transformado en derivados orgánicos de berilio. El residuo (8 g) consta en esencia de cloruro de etilberilio.

5. EJEMPLO 4.

Procediendo en la forma descrita en el ejemplo 1, se hacen reaccionar a 100°C , durante 45 minutos, 21,2 g de BeCl_2 (0,265 moles) con 29,4 g de AlEt_3 (0,257 moles).

10. En lugar de destilar la mezcla, se la filtra con un tubo inmerso provisto de una red de 10000 mallas por cm^2 . Se extraen así 20 g de producto, en el que, por análisis, se determinan 0,063 gramos-átomo de berilio, 0,137 gramos-átomo de cloro y 0,133 gramos-átomo de aluminio.

15. Al residuo sólido se añaden 30,6 g de AlEt_3 (0,268 moles) y la mezcla obtenida se calienta a 100°C durante 30 minutos. Luego se la deja decantar y la porción límpida (unos 30 g), en la cual se determinan por análisis 0,1 gramos-átomo de berilio, 0,16 gramos-átomo de cloro y 0,194 gramos-átomo de aluminio, se separa por sifonación. (Proporción molar de Al/Be, 1,94).
20. A 4,67 g de este producto, diluidos con 50 cc de heptano, se añaden 2,25 g de éter etílico, que corresponden al aluminio orgánico presente en moles.

25. Luego se añaden 3,2 g de TiCl_3 y se agita la mezcla durante 15 minutos; la suspensión resultante se sifona para trasladarla a una autoclave provista de agitador de paletas, junto con otros 1950 cc de heptano.

30. Se cierra la autoclave, se introduce propileno

-13-



que se toma de una botella y, después de calentar hasta 75°C, se polimeriza durante 10 horas a esta temperatura, mientras se mantiene en la autoclave una presión de pro-pileno que varia de 6 a 7 atmósferas.

5. Se enfria la autoclave y se descarga una sus-pensión de polímero en heptano, que se seca en vacio y a 70°C para eliminar todo el disolvente; se obtienen así 720 g de polímero.

10. Este producto, sometido a extracción con heptano hirviente en un extractor Kumagawa durante 20 horas, presenta un índice de isotacticidad, dado por el residuo de extracción, de 96%; antes de la extracción el polímero tiene una viscosidad intrínseca de 3,95 y una resistencia a la flexión de 14,200 kg/cm².

15. EJEMPLO 5.

En un matraz de 500 cc, provisto de columna de destilación y con sistema agitador, se introducen, procediendo como en el ejemplo 1, 79,6 g de BeCl₂ (0,995 moles) y 113,2 g de AlEt₃ (0,995 moles).

20. Se hace reaccionar la mezcla a 100°C durante 30 minutos y luego se la destila, con lo que se obtienen 117,5 g de producto en el cual se determinan, por los resultados analíticos, 0,03 gramos-átomo de berilio, 0,905 gramos-átomo de cloro y 0,95 gramos-átomo de aluminio.

25. Al residuo de destilación, que en esencia consta de EtBeCl, se añaden 82,7 g de AlEt₃ (0,725 moles); la mezcla obtenida se calienta a 100°C durante 30 minutos y luego se destila en alto vacio; se obtienen así
30. 107,6 g de destilado en el que se determinan 0,340



271804

gramos-átomo de berilio, 0,420 gramos-átomo de cloro y 0,710 gramos-átomo de aluminio.

5. Al residuo de esta destilación se añaden mas de BeCl_2 y AlEt_3 ; se hace reaccionar la mezcla y se la destila, procediendo tal como se ha descrito antes y efectuando diversas operaciones, siempre en dos etapas, por adición al residuo de la destilación precedente de BeCl_2 y AlEt_3 en la primera etapa y AlEt_3 solo en la segunda etapa. El último ensayo se efectua en una sola
10. etapa, añadiendo solamente AlEt_3 al residuo de destilación de la prueba precedente.

15. En la tabla I figuran las 8 pruebas efectuadas en estas condiciones. Del cálculo total se desprende que se emplearon 223 g de BeCl_2 (2,79 moles) y que en los productos destilados en la segunda etapa de las diversas preparaciones se recuperaron en total 2,253 gramos-átomo de berilio orgánico, con un rendimiento total de 81%.

20. En los productos destilados, en conjunto, existen 5,1 gramos-átomo de aluminio, y por consiguiente la proporción molar media de aluminio orgánico a berilio orgánico es de 2,27.

-15- 271904



T A B L A I

(a) Primera etapa							
Productos cargados		Tiempo en minutos	temperatura °C	Producto destilado			
AlEt ₃ g	BeCl ₂ g			gramos	Be gramos- átomo	Cl gramos- átomo	Al gramos- átomo
113,2	79,6	30	100	117,5	0,03	0,905	0,95
51,8	36,6	30	100	55,2	0,035	0,39	0,44
45,7	31,8	30	100	48,7	0,0433	0,324	0,381
25,8	20,2	30	100	24	0,0211	0,151	0,185
25,7	18,4	60	100	23	0,0318	0,125	0,170
27,2	18,4	45	100	28	0,03	0,165	0,215
26,1	17,9	30	100	32,3	0,02	0,191	0,239
-	-	-	-	-	-	-	-
(b) Segunda etapa							
AlEt ₃ car- gado gramos	tiempo en mi- nutos	Temperatura en °C	Producto destilado				
			gramos	Be gramos- átomo	Cl gramos- átomo	Al gramos- átomo	
82,7	30	100	107,6	0,34	0,42	0,71	
102	30	100	132	0,455	0,512	0,873	
90	30	100	112,7	0,345	0,436	0,761	
59	30	100	73	0,207	0,323	0,507	
53,8	60	100	77	0,22	0,229	0,518	
60,2	30	100	74,6	0,197	0,315	0,515	
52,1	30	100	63,5	0,174	0,242	0,505	
81,3	30	100	105	0,315	0,305	0,71	

271904



E J E M P L O 6.

En un matraz de 250 cc, provisto de columna de destilación y de sistema agitador, se introducen bajo nitrógeno purificado 39,8 g de BeCl_2 (0,497 moles).

5. Luego se introducen 72 g de AlEt_3 (0,63 moles) y la mezcla obtenida se agita y se calienta a 100°C durante 30 minutos.

10. A continuación se destila en alto vacío, con lo que se obtienen 78,1 g de producto en el cual, por el análisis, se determinan 0,585 gramos-átomo de aluminio, 0,54 gramos-átomo de cloro y 0,083 gramos-átomo de berilio.

15. El residuo se disuelve en 150 cc de éter anhidro y se ajusta el volumen total a 175 cc. Por separado, se prepara en un matraz de 250 cc, provisto de condensador de reflujo y agitador, el complejo $\text{Na}[\text{HAlEt}_3]$ haciendo reaccionar 44,1 g de AlEt_3 (0,38 moles) con 17,1 g de una dispersión de NaH en aceite mineral (0,37 moles) a temperatura superior a 50°C .

20. Se introducen en una autoclave agitadora de 350 cc, 145 cc de solución etérea de monocloruro de etilberilio, en la que se hallan 0,343 gramos-átomo de berilio, y luego se añade el complejo $\text{Na}[\text{HAlEt}_3]$ a temperatura de unos 60°C para permitir la sifonación.

25. Se calienta la mezcla a 80°C y se la agita durante 5 horas.

Después de enfriar hasta unos 65°C , se introduce continuamente etileno, bajo una presión constante de 8 atmósferas, durante 10 horas.

30. Se descarga el producto y se lava la autoclave cuidadosamente con éter etílico anhidro; se concentra el

271904



vacio, con lo que se obtienen 93,2 g de un producto que contiene 14,4% de aluminio (0,5 gramos-átomo), 3,73% de berilio (0,387 gramos-átomo) y 0,37% de cloro. El rendimiento de berilio orgánico es, por consiguiente, del 76%.

5. A 11,37 g de este producto se añaden 4,5 g de éter etílico, correspondientes a los moles del AlEt_3 presente, y se ajusta el volumen a 46 cc de heptano anhidro.

10. 6,8 cc de esta solución, que contienen 0,0069 gramos-átomo de berilio (en forma de BeEt_2) y 0,009 gramos-átomo de aluminio (en forma de eterato de AlEt_3), se tratan en un matraz de 100 cc con 50 cc de heptano y 1,4 g de TiCl_3 .

15. Esta suspensión, después de agitada durante 15 minutos, se sifona para trasladarla a una autoclave de 2 litros, provista de agitador de paletas, junto con 950 cc de heptano; se introduce luego propileno, se calienta la mezcla a 75°C y se polimeriza el propileno a esta temperatura durante 7 horas y 30 minutos bajo presión constante de propileno de 6 atmósferas.

20. El producto descargado de la autoclave se seca en la forma que se ha descrito en el ejemplo 4, y se obtienen así 280 g de un polímero que presenta las características siguientes: índice de isotacticidad, determinado tal como se ha expuesto en el ejemplo 4, 96,5%; viscosidad intrínseca, 2,49; resistencia a la flexión, 13,250 kg/cm².
- 25.

EJEMPLO 8.

30. En el aparato descrito en el ejemplo 6, se introducen 40,4 g de BeCl_2 (0,504 moles) y luego 63,2 g de AlEt_3 (0,557 moles). Se agita la mezcla y se la ca-

271904



lenta a 100°C durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se destilan 66,8 g de un producto que, según el análisis, aparece constituido por 0,516 gramos-átomo de aluminio, 0,48 gramos-átomo de cloro y 0,048 gramos-átomo de berilio.

5.

Al residuo se añaden, sin formar previamente el complejo, 100 cc de heptano anhidro y seguidamente 63 g de $AlEt_3$ (0,553 moles) y 25,3 g de una dispersión al 52,5% de NaH (0,548 moles).

10.

Luego se calienta la mezcla a 95°C durante 5 horas mientras se agita enérgicamente.

El conjunto se traslada por sifonación a una autoclave y se lava el matraz con otros 20 cc de heptano anhidro. La absorción de etileno se lleva a cabo de la manera descrita en el ejemplo 6, durante 22 horas.

15.

Se descarga el producto de la reacción y, después de lavar repetidamente la autoclave, la solución obtenida se concentra y destila en alto vacío, con lo que se obtienen 76,5 g de producto.

20.

El análisis de este producto da los resultados siguientes: 3,83% de berilio (0,325 moles); 15,11% de aluminio (0,428 moles) y vestigios de cloro.

25.

Por descomposición de 0,7557 g de este producto con alcohol 2-etil-hexílico, se desprenden 0,3834 litros normales de gas que, por análisis espectrográfico de la masa, aparece constituido en esencia por etano con pequeñas cantidades de butano.

El rendimiento de berilio orgánico obtenido en el producto de destilación final es de 64,5%.



271904

EJEMPLO 9.

5. En el aparato descrito en el ejemplo 6 se introducen 44,5 g de BeCl_2 (0,555 moles) y luego 63,2 g de AlEt_3 (0,557 moles). Se agita el conjunto y se le calienta a 100°C durante 30 minutos.

10. Luego se destilan 68 g de un producto que, según el análisis, aparece constituido por 0,532 gramos-átomo de aluminio, 0,517 gramos-átomo de cloro y 0,034 gramos-átomo de berilio. Al residuo se añaden 100 cc de heptano anhidro y luego 64,3 g de AlEt_3 (0,564 moles) y 27,5 g de una dispersión al 52,5% de NaH (0,6 moles), sin formar previamente el complejo.

15. Se calienta la mezcla a 80°C durante 5 horas mientras se la agita vigorosamente. Luego se la traslada por sifonación a una autoclave y se lava el matraz con 40 cc de heptano. La absorción de etileno se lleva a cabo de la manera que se ha descrito en el ejemplo 6, durante 45 horas.

20. Se descarga la autoclave y se lava cuidadosamente, recogiendo luego los líquidos de lavado, a los que se añade heptano anhidro hasta 1000 cc. Todas estas operaciones se efectúan bajo nitrógeno purificado. Después de decantación, se analiza el líquido límpido; de ese modo se determinan 0,404 gramos-átomo de berilio, 0,449 gramos-átomo de aluminio y vestigios de cloro.

25. El rendimiento de berilio orgánico presente en el líquido decantado es, por lo tanto, del 73%.

30. A 280 cc de este producto (correspondientes en moles al alquilaluminio presente en él) se añaden 9,3 g de éter anhidro.

- 21 - 271904



5. Se toman de esta solución 17,8 cc (que contienen 0,0069 gramos-átomo de berilio, en forma de BeEt_3 , y 0,0076 gramos-átomo de aluminio, en forma de eterato de AlEt_3) y se tratan en un matraz de 100 cc con 50 cc de heptano y 1,4 g de TiCl_3 .

Se agita la suspensión durante 15 minutos, se la traslada por sifonación a una autoclave y se polimeriza el propileno en la forma descrita en el ejemplo 7, durante 7 horas y en 1000 cc de heptano.

10. El producto descargado de la autoclave se seca tal como se ha descrito en el ejemplo 4, y se obtienen así 280 g de un polímero que presenta las características siguientes: índice de isotacticidad (determinado como en el ejemplo 4) = 96,5%; viscosidad intrínseca, 4,72; resistencia a la flexión, 14,600 kg/cm^2 .

15.

EJEMPLO 10.

20. En el aparato descrito en el ejemplo 6 se introducen 41,2 g de BeCl_2 (0,515 moles) y luego 60,4 g de AlEt_3 (0,530 moles). El conjunto se agita y se calienta a 100°C durante 30 minutos.

25. Transcurrido este tiempo, se destilan de la mezcla obtenida 63,7 g de un producto que consta de 0,522 gramos-átomo de aluminio, 0,48 gramos-átomo de cloro y vestigios de berilio, según se determina por análisis.

Al residuo se añaden 100 cc de heptano anhidro y luego 33,5 g de AlEt_3 (0,294 moles) y 25,2 g de una dispersión al 52,5% de NaH (0,55 moles). (Relación molar $\text{AlEt}_3/\text{NaH} = 0,5$ aproximadamente).



271904

5. Se calienta la mezcla a 65°C durante 5 horas. Luego se la traslada por sifonación a una autoclave y se lava el matraz con 40 cc de heptano. La absorción de etileno se lleva a cabo en la forma descrita en el ejemplo 6, durante 12 horas.

10. Se descarga la autoclave, se la lava cuidadosamente y luego se mezclan los diversos líquidos de lavado. Después de decantar el líquido limpio, se le analiza, y da un contenido de 0,374 gramos-átomo de berilio, 0,223 gramos-átomo de aluminio y vestigios de cloro.

El rendimiento de berilio orgánico es, por lo tanto, del 73%.

-23-

271004



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 19466/60 del 11 de noviembre de 1960.

5. 1. Un procedimiento para preparar el componente organometálico de un sistema catalítico, que contiene compuestos de aluminio y berilio y es apto para suscitar la polimerización de las alfa-olefinas, procedimiento que se caracteriza por el hecho de efectuarse por:
 10. a) alquilación completa del cloruro de berilio anhidro con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ o bien
 15. b) alquilación parcial del BeCl_2 anhidro con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, seguida de deshalogenación, con hidruros alcalinos en complejo o no con trietilaluminio, del ClBeC_2H_5 así formado y, por último, alquilación con etileno del producto obtenido;y adición sucesiva, al producto resultante de a) o b), de una cantidad de éter etílico correspondiente estequiométricamente al compuesto orgánico de aluminio presente en él.
20. 2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo en presencia de un dispersante y/o un disolvente para los reactivos.
25. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho



de que se lleva a cabo en presencia de éter etílico como agente dispersante, en cuyo caso se elimina por destilación, al final de las operaciones, el exceso de éter que no ha formado complejo con el compuesto orgánico de aluminio presente.

5. 4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la alquilación del cloruro de berilio con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se lleva a cabo a temperatura comprendida entre 20° y 120°C .
10. 5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de que la alquilación se lleva a cabo a temperatura comprendida entre 50 y 100°C .
15. 6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la alquilación del BeCl_2 con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se lleva a cabo en una sola etapa y de que el trietilaluminio se añade con un exceso de 150%, por lo menos, respecto a la cantidad teórica.
20. 7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo en dos etapas, en la primera de las cuales se semialquila BeCl_2 con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ actuando con una relación molar aluminio/berilio inferior o igual a 1, eliminando el $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ así formado, por destilación en alto vacío, y sucesivamente, en una segunda etapa, se alquila el $\text{ClBe}(\text{C}_2\text{H}_5)$ obtenido con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ empleado en exceso del 100% respecto a la cantidad teórica.
25. 8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que
- 30.

-25271904



el producto obtenido por la alquilación parcial se deshalogena por tratamiento con NaH en un medio dispersante o disolvente, a temperatura comprendida entre 20° y 150°C y de preferencia entre 50° y 120°C.

5. 9. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el agente deshalogenante es un complejo que comprende NaH y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en una relación molar de 1:1.
10. 10. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que para la deshalogenación se emplea una mezcla de NaH y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en la que $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se halla en proporción inferior respecto a la relación molar de 1:1.
15. 11. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por el hecho de que la etilación del producto obtenido por deshalogenación del ClBeC_2H_5 se lleva a cabo bajo presión de etileno de 0,1 a 20 atmósferas y a temperatura comprendida entre 20° y 120°C, de preferencia entre 50° y 100°C.
20. 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un componente organometálico de un sistema catalítico apto para suscitar la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas, que comprende eterato de trietilaluminio y dietilberilio.
25. 13. Un procedimiento para polimerizar las alfa-olefinas convirtiéndolas en polímeros de gran contenido isotáctico con ayuda de un catalizador a base de un haluro de metal de transición y un componente organometálico que contiene aluminio y berilio, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que el mencionado componente organometálico
- 30.

271904



se prepara según el procedimiento definido por la reivindicación 1.

5. 14. Un procedimiento de polimerización en conformidad con lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de que se emplea propileno en concepto de olefina.

10. 15. Un procedimiento de polimerización en conformidad con lo definido en la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que se emplea buteno-1 en concepto de olefina.

16. Un procedimiento de polimerización en conformidad con lo definido en la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que se emplea tricloruro de titanio en concepto de haluro de metal de transición.

15. 17. Un procedimiento para preparar el componente organometálico de un sistema catalítico.

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

20. Madrid, a 10 de noviembre de 1.961.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIMESERRA MORALES

E.F.

R/pp.
tr:sb.