

274679

16



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

por "PROCEDIMIENTO CON SU SISTEMA CATALITICO CAPAZ DE ORIGINAR LA POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE LAS ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO (Italia) Largo G. Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos sistemas cataliticos y a un procedimiento para la polimerización estereoespecifica de las alfa-olefinas con dichos sistemas cataliticos para convertirlas en polimeros isotacticos de peso molecular elevado y de gran regularidad esterica, asi como a los polimeros de las alfa-olefinas asi obtenidas.

Más particularmente, este invento se refiere al uso de sistemas cataliticos que contienen los productos de reacción obtenidos añadiendo un compuesto del tipo MX' a un compuesto de aluminio del tipo $(AlRX_2)_2$ en que X y X' son

27467916 F



- pueden obtenerse sistemas catalíticos que son muy estereoespecíficos en la polimerización de las alfa-olefinas añadiendo el tricloruro de titanio violeta (modificaciones alfa y gamma, véase G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, "Rend. Acc. Naz. Lincei", 8, 26, 155 -1959-) u otras modificaciones cristalinas (por ejemplo, la modificación delta, véase G. Natta, "Chim. Industria" 42, 1207 -1960-) que contienen también, en solución sólida, otros haluros metálicos, como por ejemplo el tricloruro de aluminio, al producto de reacción obtenido poniendo en contacto un mol de dihaluro monoalquílico de aluminio con $0,5 \pm 0,1$ moles de una sal de "onio", tal como verbigracia los haluros de tetraalquilamonio, de tetraalquilsulfonio, de trialquiloxonio o de trialquilsulfonio.
15. Ahora se ha descubierto, de manera sorprendente, un sistema catalítico mejorado para la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas con el fin de producir polímeros isotácticos. Este sistema catalítico comprende un haluro de metal de transición y un compuesto metaloorgánico obtenido haciendo reaccionar, en proporción aproximadamente equimolecular, un compuesto del tipo MX' con un compuesto del tipo $(AlRX_2)_2$ en que M es un metal alcalino, R es un radical alquilo que contiene hasta 5 átomos de carbono y X y X' son átomos de halógeno, de preferencia flúor, bromo o cloro.
20. Estos productos de reacción se emplean, conforme al invento que aquí se expone, como el componente metaloorgánico del sistema catalítico y en comparación con los compuestos metaloorgánicos utilizados hasta ahora manifiestan auténticas ventajas, como por ejemplo su inocuidad, ya
- 25.
- 30.

27467916



que su toxicidad es extremadamente baja porque estos compuestos se descomponen muy despacio en el aire. Su coste es muy bajo porque los medios para prepararlos son extremadamente sencillos y los materiales de partida usados para su preparación son de fácil asequibilidad.

5.

Además, los polímeros obtenidos con empleo de catalizadores que comprenden los compuestos metaloorgánicos de este invento antes mencionados y $TiCl_3$ violeta se caracterizan por un índice de isotacticidad muy elevado, igual por lo menos al obtenido empleando los sistemas catalíticos más estereoespecíficos que se conocen hasta ahora.

10.

Un método extremadamente sencillo para preparar los compuestos metaloorgánicos que constituyen el objeto de este invento comprende el mezclar dos moles de un dihaluro de alquilaluminio con un mol de un haluro alcalinometálico y calentar luego la mezcla obtenida a una temperatura entre 70 y 150°C.

15.

Otros métodos pueden deducirse de manera obvia del que antecede, por ejemplo mezclar, en proporciones estequiométricas apropiadas, un trihaluro de aluminio y un haluro o un alquilo de un metal alcalino con un trialquilo de aluminio o un dihaluro de alquilaluminio, etc.

20.

En todos esos métodos de preparación, basta simplemente mezclar los reactivos en proporciones estequiométricas apropiadas y calentar luego hasta homogeneización.

25.

La originalidad del invento que aquí se expone resulta evidente por los hechos siguientes:

30.

1) Las reacciones que permiten obtener los compuestos organometálicos que son objeto de este invento deben efectuarse únicamente con proporciones estequiométricas defini-

274073

FEB



das, para obtener el compuesto deseado.

- 2) Es posible efectuar las preparaciones de los productos objeto de este invento partiendo de compuestos diferentes, pero siempre se obtienen los mismos resultados de polimerización; además, partiendo, por ejemplo, de dihaluros de alquilaluminio o de un haluro de metal alcalino, ninguno de estos compuestos, cuando se usa solo o cuando se usa con $TiCl_3$, es capaz de originar, ni en lo más mínimo, la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas.
- 5.
10. La preparación del sistema catalítico puede efectuarse poniendo en contacto los diversos componentes en cualquier orden de introducción; también puede hacerse en presencia del haluro de metal de transición empleado como componente del sistema catalítico.
15. Otro objeto de este invento es un procedimiento para polimerizar una alfa-olefina convirtiéndola a polímero con índice isotáctico elevado, procedimiento que se caracteriza por el hecho de efectuarse en presencia de un sistema catalítico constituido por un haluro de metal de transición y el producto de reacción obtenido haciendo reaccionar un mol de un compuesto del tipo MX' con 140,1 moles de un compuesto del tipo $(AlRX_2)_2$ en que M, R, X y X' tienen el significado ya expresado antes.
- 20.
25. La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un diluyente líquido, o sin ese diluyente. Como diluyente puede emplearse un hidrocarburo alifático o aromático, o también el mismo monómero en estado líquido.
30. La escala de temperatura en que se realiza convenientemente la polimerización es muy amplia, es decir, está comprendida entre 0° y $+150^\circ C$, y de preferencia entre $+20$



274679

y +110°C.

Los polimeros obtenidos por el procedimiento de nuestro invento hallan aplicación en la producción de fibras, películas, artículos manufacturados de diversos tipos, etc.

5. Los ejemplos que siguen ilustran más detenidamente este invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1

10. En un reactor de acero inoxidable de 500 cc, mantenido a temperatura constante de 70°C y provisto de agitador, se mezclan:

0,113 g de KCl seco con 0,387 g de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y se calienta a 80-100°C durante 15 minutos,

15. 0,2 g de $TiCl_3$ violeta (modificación delta, que contiene 4,6% de Al en forma de $AlCl_3$ en solución sólida; véase G. Natta, "Chim. Ing.", 42, 1207 -1960-) y 100 cc de tolueno.

20. Luego se introduce propileno hasta una presión de 4 atmósferas. Al cabo de 5 horas, durante cuyo tiempo se desarrolla la polimerización con la consiguiente caída de presión, se obtienen 17 g de polipropileno. Este polipropileno es muy cristalino, según se determina con el examen con los rayos X, y tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 3,5.

25. El producto contiene 2% de polímero extraíble con etilo a su punto de ebullición, 1,5% de polímero extraíble con n-heptano a su punto de ebullición y 96,5% de polipropileno isotáctico (insoluble en n-heptano hirviente).

Procediendo en las mismas condiciones, pero preparando el compuesto usado por calentamiento durante 1 hora

16 FEB



274679

- a 70-80°C, se obtiene una mezcla constituida por 0,113 g de KCl seco, 0,203 g de AlCl₃ seco, 0,184 g de Al(C₂H₅)₂Cl y 16 g de un polímero con una viscosidad intrínseca, medida en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 3,6 y que contiene 1,9% de extracto etéreo, 1,6% de extracto heptánico y 96,5% de un producto insoluble en n-heptano hirviente.
- 5.

E J E M P L O 2

En un reactor de 500 cc, provisto de agitador y mantenido a 80°C, se introducen:

10. 1,5 g del producto obtenido haciendo reaccionar 1 mol de KCl y 1 mol de $\sqrt{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2}_2$
0,4 g de TiCl₃ violeta (modificación delta)
100 cc de tolueno.

15. Luego se satura el disolvente en propileno hasta alcanzar una presión de 2 atmósferas.

20. Al cabo de 3 horas y 30 minutos, se obtienen 15 g de polipropileno con una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,98 y constituido por 1,8% de una fracción extraíble con éter, 7,5% de estereobloques extraíbles con n-heptano y 90,7% de polipropileno isotáctico insoluble en n-heptano al punto de ebullición.

E J E M P L O 3

En el reactor descrito en el ejemplo 1 y mantenido a la temperatura de 70°C, se introducen:

25. 0,4 g de TiCl₃ violeta (modificación delta que contiene un 1% de Al en forma de AlCl₃ en solución sólida)
1,5 g del producto obtenido haciendo reaccionar 1 mol de KCl con 1 mol de $\sqrt{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2}_2$



100 cc de tolueno anhidro. 274072

- Luego se introduce propileno hasta una presión de 2 atmósferas. Al cabo de 4 horas se obtienen 12 g de un polímero con una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,1 y que contiene 2% de producto extraíble con éter etílico a punto de ebullición, 7,3% de estereobloques extraíbles con n-heptano a punto de ebullición y 90,7% de polímero insoluble en n-heptano a punto de ebullición.
- 5.

10. EJEMPLO 4

En el reactor descrito en el ejemplo 1 y mantenido a la temperatura de 70°C, se introducen:

- 0,7 g del producto obtenido haciendo reaccionar 1 mol de NaCl con 1 mol de $\text{[Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl]}_2$
15. 0,2 g de un TiCl_3 violeta (modificación delta)
200 cc de tolueno.

- Luego se introduce propileno hasta alcanzar una presión de 2 atmósferas. Al cabo de 15 horas (durante cuyo tiempo se mantiene constante la presión) se obtienen 5 g de un polímero que se presenta cristalino al examen con los rayos X y que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,9.
- 20.

- El producto contiene 84% de polímero isotáctico insoluble en n-heptano a punto de ebullición, 10% de polímero extraíble con n-heptano a punto de ebullición y 6% de polímero extraíble con éter etílico a punto de ebullición.
- 25.



274679

E J E M P L O 5

En el reactor descrito en el ejemplo 1 y mantenido a la temperatura constante de 70°C, se introducen:

0,9 g de $TiCl_3$ violeta (modificación delta)

5. 1,5 g del producto obtenido haciendo reaccionar 1 mol de KCl con 1 mol de $[Al(C_2H_5)Cl_2]_2$,
250 cc de n-heptano
82 g de buteno-1.

10. Al cabo de 24 horas se obtienen 60 g de polibuteno isotáctico con una viscosidad intrínseca de 3,7 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C)

E J E M P L O 6

En el reactor descrito en el ejemplo 1 y mantenido a 50°C, se introducen:

15. 100 g de propileno
0,4 g de $TiCl_3$ violeta (modificación delta)
1,5 g del producto obtenido haciendo reaccionar 1 mol de KCl con 1 mol de $[Al(C_2H_5)Cl_2]_2$.

20. Al cabo de 5 horas se obtienen 50 g de polímero con una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 4,3 y que está compuesto por 1,5% de extracto etéreo, 2% de extracto heptánico y 96,5% de residuo de la extracción con heptano.

16 FEB



EJEMPLO 7

274679

Se efectuaron varias pruebas de polimerización de propileno en diferentes condiciones, empleando $TiCl_3$ violeta (modificación delta) y los compuestos obtenidos haciendo reaccionar

5. $NaF + [Al(C_2H_5)Cl_2]_2$ (A)
 $NaCl + [Al(C_2H_5)Br_2]_2$ (B)
 $KCl + [Al(C_2H_5)Br_2]_2$ (C)
 $KBr + [Al(C_2H_5)Cl_2]_2$ (D)

10. Los resultados obtenidos en estas pruebas figuran en la Tabla 1.

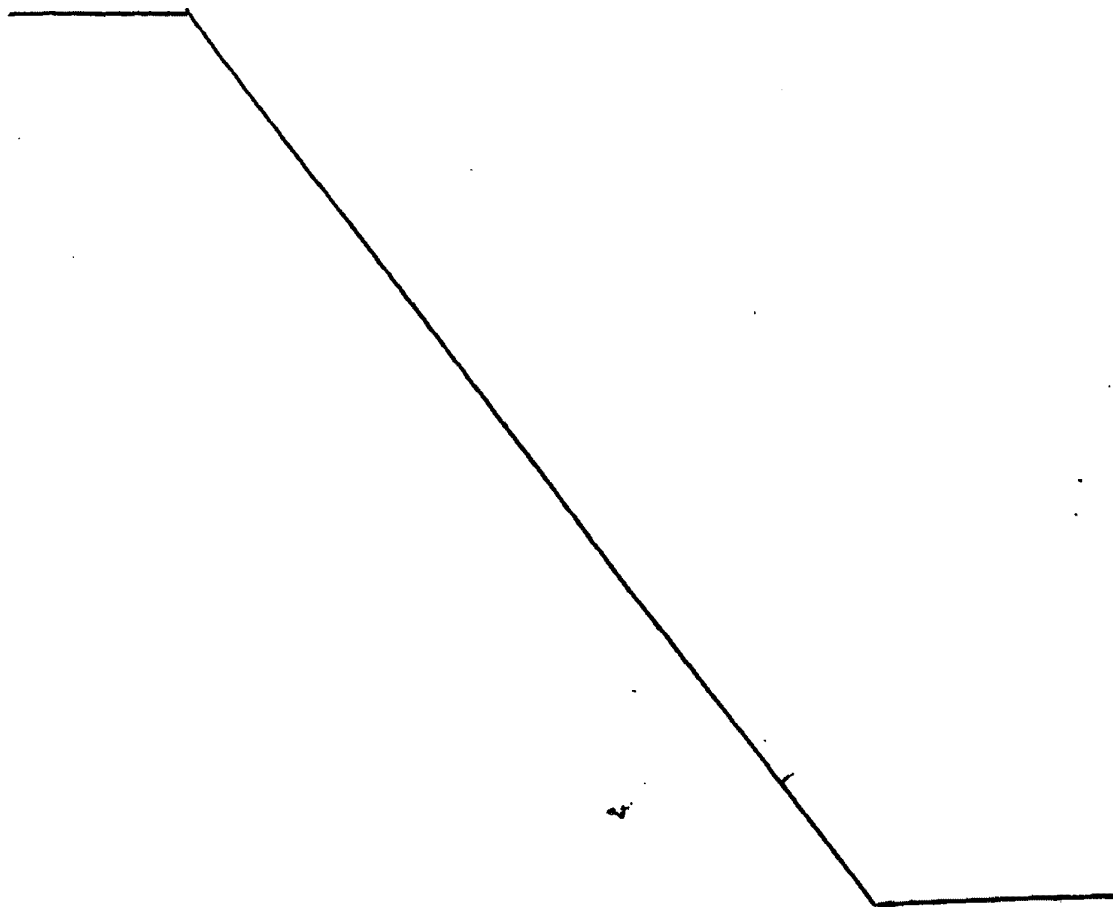




TABLA 1

274679

5.

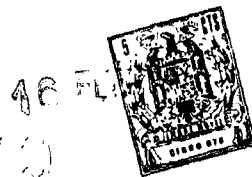
10.

15.

g TiCl ₃	compuesto metaloor- gánico		t °C	disol- vente 150 cc	pre- sión en at- mosfe- ras	extrac- to ete- reo %	extrac- to hep- tánico %	residuo de la extrac- ción con heptano (polímero isotáctico)
	tipo	g						
0,2	(A)	1,2	60	cloro bence- no	4	8	10	82
0,3	(B)	3	70	bence- no	4	2	10	97
0,5	(C)	5	70	tolue- no	4	1	1	98
0,2	(D)	1,5	40	cloro bence- no	4	-	-	100

NOTA

274070



Descrito el objeto de la presente invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 2843/61 del 17 de Febrero de 1961.

5. 1. Procedimiento con su sistema catalítico capaz de originar la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas, para convertirlas en polímeros isotácticos de gran regularidad estérica, caracterizado por el hecho de que el sistema está constituido por un haluro de metal de transición y un
10. compuesto obtenido haciendo reaccionar 1 mol de MX' con $1 \pm 0,1$ moles de $(AlRX_2)_2$ en que M es un metal alcalino, R es un radical alquilo que contiene 5 átomos de carbono a lo sumo y X y X' son átomos de halógeno.
15. 2. Procedimiento de conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico, el haluro de metal de transición es tricloruro de titanio violeta cristalino.
20. 3. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico, el metal alcalino se elige en el grupo constituido por el potasio y el sodio.
4. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico, R es un radical etilo.
25. 5. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho



13 - 274670

de que en el sistema catalítico, X se elige en el grupo constituido por el flúor, el cloro y el bromo.

5. 6. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico X' se elige en el grupo constituido por F, Cl y Br.

10. 7. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico el componente metaloorgánico se obtiene haciendo reaccionar KCl con $\left[Al(C_2H_5)Cl_2\right]_2$.

8. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico el componente metaloorgánico se obtiene haciendo reaccionar NaCl con $\left[Al(C_2H_5)Cl_2\right]_2$.

15. 9. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico el componente metaloorgánico se obtiene haciendo reaccionar NaF con $\left[Al(C_2H_5)Cl_2\right]_2$.

20. 10. Procedimiento de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico el componente metaloorgánico se obtiene haciendo reaccionar NaCl con $\left[Al(C_2H_5)Br_2\right]_2$.

25. 11. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico el componente metaloorgánico se obtiene haciendo reaccionar KCl con $\left[Al(C_2H_5)Br_2\right]_2$.

30. 12. Procedimiento, de conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en el sistema catalítico el componente metaloorgánico se obtiene haciendo reaccionar KBr con $\left[Al(C_2H_5)Cl_2\right]_2$.



274679

13. Procedimiento, para preparar un sistema catalítico del tipo definido en las reivindicaciones 1 a 12, capaz de originar la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas para producir polímeros isotácticos de gran regularidad estérica, caracterizado porque comprende mezclar en las proporciones estequiométricas apropiadas, por lo menos un compuesto metaloorgánico de aluminio y un compuesto de metal alcalino, calentar la mezcla resultante a una temperatura de 70°C aproximadamente a 150°C, hasta homogeneización, y añadirle un haluro de metal de transición.
5. 10.

14. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico de aluminio se elige en el grupo constituido por los monohaluros de dialquilaluminio, los dihaluros de alquilaluminio y los trialquilos de aluminio.
- 15.

15. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación 14, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico de aluminio se elige en el grupo constituido por el dicloruro de monoetilaluminio, el dibromuro de monoetilaluminio, el monocloruro de dietilaluminio, el monobromuro de dietilaluminio y el trietilaluminio.
- 20.

15. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que el compuesto de metal alcalino se elige en el grupo constituido por el bromuro potásico, el cloruro sódico y el fluoruro sódico.
- 25.

17. Procedimiento, para la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas para convertirlas en polímeros isotácticos de gran regularidad estérica, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura comprendida entre
- 30.

274679

16 FEB



0 y 150°C, de preferencia entre 20° y 110°C, en presencia de un sistema catalítico conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 12.

5. 18. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación 17, caracterizado por el hecho de efectuarse en presencia de un diluyente.

10. 19. Procedimiento de conformidad con lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de que el diluyente se elige en el grupo constituido por los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos.

20. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de que en concepto de disolvente se emplea tolueno.

15. 21. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que en concepto de diluyente se emplea el propio monómero en estado líquido.

20. 22. Procedimiento con su sistema catalítico capaz de originar la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Febrero de 1962

MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA