



277420

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE 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 un procedimiento para
polimerizar alfa-olefinas.

- Más particularmente, el invento aquí expuesto
se refiere a un nuevo procedimiento para regular el peso
5. molecular en las operaciones para la polimerización este-
reoespecífica de alfa-olefinas, el cual se efectua en pre-
sencia de catalizadores preparados a base de compuestos
metaloorgánicos de metales de los grupos II A y III A del
Sistema Periódico de Mendeleiev y de haluros de metal de
10. transición de los grupos IV y V del mismo Sistema Periódico.



277420

Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento para regular el peso molecular en las polimerización muy estereoespecífica de alfa-olefinas, sobre todo propileno y buteno-1, en presencia de catalizadores preparados a base de tricloruros de violeta de titanio o vanadio o dicloruro de titanio y compuestos de alquilaluminio, de preferencia monohaluros de trietilaluminio y dietilaluminio.

5. Se conocen ya algunos procedimientos para regular el peso molecular en la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas. Uno de estos métodos consiste en efectuar la polimerización en presencia de hidrógeno. Este método da resultados interesantes, pero presenta el inconveniente de que, al actuar con algunos catalizadores pertenecientes a las clases antes mencionadas, se produce, además de la reducción del peso molecular, un notable descenso de la velocidad de polimerización y de la estereoespecificidad del procedimiento.

10. Otro método para regular el peso molecular se basa en el uso de compuestos metaloorgánicos de zinc.

15. Este método permite obtener muy buenos resultados si la polimerización se lleva a cabo en presencia de sistemas catalíticos preparados, por ejemplo, a base de alfa-TiCl₃ y trietilaluminio. Pero si se usan catalizadores preparados a base de monohaluros de dietilaluminio y tetracloruro de titanio con aluminio o compuestos metaloorgánicos de aluminio, el empleo de los dialquilos de zinc ocasiona un descenso considerable de la estereoespecificidad.

20. Otros métodos se basan en el uso de haluros de alquilo o ácidos halogenhídricos en condiciones anhidras.

25. 30.



277420

El uso de estos compuestos, sin embargo, ocasiona un notable descenso de la velocidad de polimerización y de los rendimientos de polímero obtenibles en relación con la cantidad de catalizador utilizada.

5. La peticionaria ha descubierto ahora, de manera sorprendente, que en la polimerización de alfa-olefinas en presencia de sistemas catalíticos estereoespecíficos preparados a base de compuestos metaloorgánicos de metales pertenecientes a los grupos II A y III A y compuestos de metal de transición de los grupos IV y V del Sistema Periódico de Mendeleiev, el peso molecular puede regularse efectuando la polimerización en presencia de hidruros alcalinos metálicos o hidruros complejos. El peso molecular del polímero obtenido depende de la cantidad de hidruro alcalinometálico; mas particularmente, el peso molecular del polímero obtenido disminuye a medida que aumenta la cantidad de hidruro.

20. También se ha descubierto que, para mantener una gran estereoespecificidad, en la polimerización antes mencionada, es conveniente añadir al hidruro alcalinometálico o al hidruro complejo un haluro de un elemento perteneciente a los grupos III A, IV A o V A del mencionado Sistema Periódico.

25. Más particularmente, se ha descubierto que el peso molecular, en la polimerización muy estereoespecífica del propileno o el buteno-1 en presencia de catalizaciones preparados a base de tricloruros de violeta de titanio o vanadio y compuestos metaloorgánicos de aluminio, puede regularse añadiendo al sistema catalítico una mezcla de hidruros alcalinos o hidruros complejos y de compuestos halogenados de elementos pertenecientes a los grupos III A, IV A o V A del Sistema Periódico.

17 MAY.



277420

El hidruro alcalino y el compuesto halogenado pueden añadirse por separado al sistema catalítico, o bien pueden de antemano hacerse reaccionar entre si y la mezcla así obtenida añadirse luego al sistema catalítico que suscita la polimerización.

5.

Entre los hidruros de metales alcalinos que pueden usarse en el procedimiento que constituye el objeto de este invento, cabe mencionar, a título de ejemplo, los compuestos correspondientes a las fórmulas:

10.

LiH , NaH , KH , NaBH_4 , $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$, LiGaH_4 , $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$, $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClH}$, $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{H}$, LiZnH_3 , NaZnH_3 , LiBeH_3 , $\text{NaBe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, LiAlH_4 .

15.

Entre los compuestos halogenados que pueden utilizarse para mantener una gran estereoespecificidad, cabe mencionar, a título de ejemplo, los correspondientes a las fórmulas:

20.

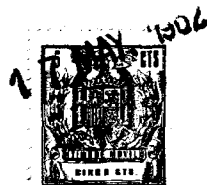
BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$, SiCl_4 , SiCl_3CH_3 , $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$, SnCl_4 , $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3)_2$, PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , SbCl_5 , SbCl_3 .

25.

De preferencia se utilizan mezclas de hidruro sódico y tricloruro de aluminio o de LiAlH_4 y dimetilclorosilano.

30.

Los dos primeros compuestos pueden añadirse por separado al aparato de polimerización, pero también puede hacerse reaccionar previamente el tricloruro de aluminio con el hidruro sódico, por ejemplo moliendo los dos compo-



277420

nentes en una suspensión de hidrocarburo. La suspensión así obtenida puede añadirse al sistema catalítico, constituido, por ejemplo, por tricloruro de violeta de titanio y compuesto metaloorgánicos de aluminio.

5. En el caso de que la polimerización del propileno se efectua en presencia de catalizadores preparados a partir de monohaluros de dialquilaluminio y tricloruro de violeta de titanio (preparados por reducción de $TiCl_4$ con compuestos de aluminio o de alquilaluminio), se obtiene una reducción considerable del peso molecular utilizando mezclas de hidruro sódico y cloruro de aluminio en cantidades aproximadamente comparables al peso de tricloruro de titanio utilizado.
- 10.

15. Los mejores resultados, según se ve en los ejemplos, se obtienen utilizando un hidruro alcalino o hidruro complejo en proporciones molares comprendidas entre 1 y 10 respecto al haluro.

20. La adición del haluro de un elemento perteneciente al grupo III A, IV A o V A no solamente impide una disminución de la estereoespecificidad del sistema catalítico, sino que en algunos casos (véanse las T_a blas I y 2) incluso aumenta considerablemente la estereoespecificidad, permitiendo así la preparación de polipropileno con cristalinidad muy elevada y una proporción de polímero no extraíble con n-heptano hirviendo superior al 90%.

25. Por los ejemplos y, más particularmente, por las T_a blas 1, 2 y 3, puede observarse que variando adecuadamente la cantidad de hidruro metálico y la proporción molar de hidruro metálico a haluro metálico, es posible variar, dentro de límites amplísimos, la actividad del catalizador empleado
30. en la polimerización de la alfa-olefina y el peso molecular,



del polímero obtenido. **277420**

Los polímeros producidos según el invento que aquí se expone tienen propiedades termoplásticas y pueden emplearse en la preparación de fibras, películas y otros artículos manufacturados obtenibles a base de materiales termoplásticos.

5.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin implicar limitación de su alcance.

E J E M P L O 1.

10.

En una autoclave oscilante de 1 litro, calentada de antemano a 75°C, se introduce bajo nitrógeno una suspensión que contiene 1,1 g de $Al(C_2H_5)_2Cl$, 0,33 g de tricloruro de titanio (obtenido por reducción de $TiCl_4$ con polvo de aluminio y que contiene alrededor de 25% en moles, de $AlCl_3$ cocrystalizado), 0,35 g de $LiAlH_4$ y 1,6 g de $(CH_3)_2SiCl_2$ en 300 cc de n-heptano anhidro.

15.

Luego se añade propileno gaseoso, mientras se agita, hasta una presión de 5 atmósferas, y esta presión se mantiene constante durante 5 horas.

20.

Al final se extrae el propileno gaseoso no polimerizado, se añaden 400 cc de una mezcla de metanol y acetona (1:1) y el polímero obtenido se filtra.

25.

Después de secar, se obtienen 144 g de un polvo blanco, finamente dividido, El polímero tiene una viscosidad intrínseca, determinado en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,7.

El 91% del polímero no es extraíble con heptano hirviente y, por examen con los rayos X, presenta una cristalinidad muy elevada.

30.

Si se repite la prueba en las mismas condiciones,



277420

pero sin adición de LiAlH_4 ni de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a la suspensión que contiene monocloruro de dietilaluminio y tricloruro de titanio, se obtienen 140 g de polipropileno, con una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 4,4.

5.

El 88% del polímero no es extraíble con n-heptano hirviente.

EJEMPLO 2.

10.

Se repite el ejemplo 1, pero a la suspensión que contiene monocloruro de dietilaluminio y tricloruro de titanio se añade solamente LiAlH_4 (0,35 g).

15.

Después de polimerizar a 75°C bajo una presión de propileno de 5 atmósferas durante 5 horas, se obtienen 201 g de polipropileno con una viscosidad intrínseca de 1,6 y que contiene una fracción polimérica no extraíble en n-heptano hirviente que corresponde al 71% en peso.

EJEMPLO 3.

20.

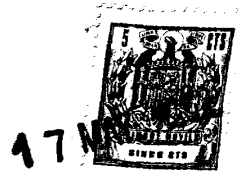
En un molino de bolas de acero inoxidable y de 1 litro de capacidad, se muelen a 20°C durante unas 50 horas 14,4 g de NaH, dispersados en 150 cc de n-heptano anhidro, y 15,3 g de AlCl_3 anhidro.

25.

7,5 cc de la dispersión fina, de color gris, así obtenida se añaden a una suspensión que contiene 0,33 g de tricloruro de titanio (del tipo expuesto en el ejemplo 1) y 1,1 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en 300 cc de n-heptano.

30.

Luego se introduce el catalizador, bajo nitrógeno, en una autoclave oscilante de acero inoxidable y de 1 litro de capacidad, calentada previamente a 75°C.



277420

Se añade propileno gaseoso, mientras se agita, hasta una presión de 5 atmósferas, presión que se mantiene constante durante 5 horas.

5. Al final se extrae todo el propileno gaseoso no polimerizado, se añaden 400 cc de una mezcla de metanol y acetona (1:1) y se filtra el polímero obtenido. Después de secar, se obtienen 20 g de polipropileno que aparece muy cristalino en el examen con los rayos X.

10. Más del 95% del polímero no es extraíble con n-heptano hirviente y tiene una viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C) de 1,4.

EJEMPLO 4.

15. Esta prueba se efectúa como la descrita en el ejemplo anterior, pero utilizando como regulador del peso molecular una suspensión obtenida moliendo 17,2 g de NaH (pureza volumétrica del gas, 80% aproximadamente) y 15,3 g de $AlCl_3$ en 150 cc de n-heptano anhidro, a temperatura ambiente y durante unas 30 horas.

20. Se efectúa una serie de pruebas variando la cantidad de suspensión de NaH y $AlCl_3$ molidos que se añade al sistema catalítico $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_3$ y determinando las variaciones correspondientes de la velocidad de polimerización y la estereoespecificidad, así como de la viscosidad intrínseca del polipropileno obtenido.

25. En la Tabla 1 se expresa la velocidad de polimerización en gramos de polímero obtenidos en una hora empleando 1 g de tricloruro de titanio (del tipo especificado en el ejemplo 1).

30.



277420

La estereoespecificidad del proceso de polimerización se expresa por el porcentaje en peso de polímero insoluble en heptano hirviante. La viscosidad intrínseca se determinó en tetrahidronaftaleno a 135°C. Todas las pruebas

5. se efectuaron durante 5 horas, a presión constante de propileno de 5 atmósferas, a la temperatura de 75°C y empleando como catalizador 1,1 g de $Al(C_2H_5)_2Cl$ y 0,33 g de tricloruro de titanio en 300 cc de n-heptano.

10.

T A B L A 1.

	NaH en moles	$AlCl_3$ en moles	g/de polímero g-de $TiCl_3$ por hora	Porcentaje en peso (calculado sobre el polipropileno total) de polímero no extraíble con n-heptano hirviente.
15.				

	0	0	80	4,4	91,0
20.	0,005	0,001	43	2,8	93,5
	0,01	0,002	36	2,3	94,2
	0,015	0,003	15	1,9	94,8
	0,02	0,004	12	1,8	96,2
	0,03	0,006	8,5	1,4	95,5
25.	0,06	0,012	7,5	1,2	92,5

E J E M P L O 5.

30. En este caso se empleó como regulador del peso molecular una suspensión en heptano obtenida moliendo 24,1 g de NaH (pureza, 80%) y 15,3 g de $AlCl_3$ anhidro, en 200 cc de n-heptano, a temperatura ambiente y en un molino de bolas



47

277420

de acero inoxidable.

Las condiciones adoptadas en las diversas pruebas de polimerización están reseñadas en la Tábla 2 y son las especificadas en el ejemplo 4.

5.

T A B L A 2.

10.	NaH en moles	AlCl ₃ en moles	<u>g de polímero</u> g-de-TiCl ₂ -per hora		Porcentaje en peso (Calculado sobre el polipropileno total) de polímero no extraíble con n-heptano hirviente
15.	0,0077	0,0011	42	3	95,2
	0,01	0,0014	40	2,6	93,4
	0,015	0,0029	29	2,2	93,5
	0,02	0,0029	28	1,9	93,1
20.	0,03	0,0043	25	1,7	92,2
	0,05	0,0071	20	1,6	91,0

E J E M P L O 6.

25. Se prepara una suspensión moliendo 30,9 g de NaH (pureza, alrededor de 80%) y 15,3 g de AlCl₃ en 250 cc de n-heptano anhidro, a temperatura ambiente y durante unas 30 horas.



362

277A20

Las pruebas efectuadas con esta suspensión, en las condiciones de polimerización y con el sistema catalítico descrito en los ejemplos precedentes, se exponen en la Tabla 3.

5.

T A B L A 3.

	LiH en moles	AlCl ₃ en moles	g de polímero g de TiCl ₃ per hora	Porcentaje en peso (calculado sobre el polipropileno total) de polímero no extraíble con n-heptano hirviendo
10.				[?]
15.	0,01	0,0011	50	2,5 91
	0,02	0,0022	38	2,0 90,8
	0,025	0,0028	33	1,8 90,5
	0,03	0,0033	30	1,5 90,2
	0,04	0,0044	28	1,3 89,2

20.

E J E M P L O 7.

Se hierven en reflujo durante unas 2 horas, en éter etílico anhidro, 0,25 g de LiH y 2,1 g de AlCl₃. Luego se extrae toda la cantidad de éter bajo presión reducida de 0,02 mm de Hg y se recoge el producto pulverulento, de color gris, con 50 cc de benceno anhidro.

25.

Esta suspensión, junto con una suspensión que contiene 1,1 g de Al(C₂H₅)₂Cl y 0,33 g de tricloruro de titanio (del tipo especificado en el ejemplo 1) en 250 cc de

30.

17 MAY. 

277420

n-heptano, se introduce, bajo nitrógeno, en una autoclave de 1 litro.

La polimerización del propileno, como se ha descrito antes, se efectua a 75°C y bajo presión constante de 5 atmósferas.

Al cabo de 5 horas se obtienen 19 g de polipropileno muy cristalino, que contiene 78% de polímero insoluble en heptano hirviente. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 1,2.

EJEMPLO 8.

Se repite la operación del ejemplo 1, pero en este caso, en vez de dimetildiclorosilano, se emplea una solución que contiene 0,8 g de BCl_3 en 20 cc de tolueno anhidro.

Se obtienen 8,5 g de polipropileno con una viscosidad intrínseca de 2,8 y un contenido de polímero no extraible con n-heptano hirviente que corresponde al 85,2% en peso del polímero total.

EJEMPLO 9.

Se procede como en el ejemplo anterior, pero se usan 0,15 g de PCl_5 en lugar de BCl_3 .

Se obtienen 35,3 g de polipropileno con una viscosidad intrínseca de 1,9 y un contenido de polímero no extraible con n-heptano hirviente que corresponde al 82% en peso del polímero total.

EJEMPLO 10.

Se procede como en el ejemplo 1, pero empleando 0,2 g de SbCl_5 en lugar de dimetilclorosilano.



277420

Se obtienen 50 g de polipropileno con una viscosidad intrínseca de 1,75. La fracción de polímero no extraíble con n-heptano hirviente corresponde al 86,5% del polímero total.

= . =



277420

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° prov. 13.198 del 18 de mayo de 1961.

5. 1. Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas, en presencia de catalizadores estereoespecíficos preparados a base de compuestos metaloorgánicos de metales pertenecientes al grupo II A o III A del Sistema Periódico de Mendeleiev y de compuestos de metales de transición pertenecientes al grupo IV o V del Sistema Periódico, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un hidruro o un hidruro complejo de un metal alcalino y por el hecho de que el peso molecular de los polímeros obtenidos se regula por medio de la cantidad introducida de dicho hidruro.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que al hidruro alcalino metálico o al hidruro complejo se añade un haluro de un elemento perteneciente al grupo III A, IV A o V A del Sistema Periódico.
15. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en calidad de alfa-olefina se utiliza propileno.
- 20.



277420

17 MAY. 1960

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en concepto de hidruro alcalinometálico se emplea hidruro sódico.
5. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en calidad de hidruro de metal alcalino se emplea el hidruro de litio.
10. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en concepto de hidruro complejo de un metal alcalino se emplea hidruro de litio y aluminio.
15. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que en concepto de haluro se emplea un cloruro.
20. 8. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se emplea dimetilclorosilano.
25. 9. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se emplea tricloruro de aluminio.
30. 10. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de

17 MAY



277420

que se emplea tricloruro de boro.

5. 11. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se usa pentacloruro fosfórico.

10. 12. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se usa pentacloruro de antimonio.

15. 13. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto metaloorgánico se emplea monocloruro de dietilaluminio.

20. 14. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto de metal de transición se emplea el tricloruro de titanio.

25. 15. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, efectuado en presencia de un catalizador preparado a base de cloruro de titanio violeta y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, que se caracteriza por el hecho de realizarse en presencia de NaH y AlCl_3 .

16. Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas.

30. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete páginas foliadas y es-



277420

critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de mayo de 1.962.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIMÉ ISEÑ MIRALLES

P. P.