



2826 85

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ALFA-OLEFINAS EN PRESENCIA DE UN SISTEMA CATALITICO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas; más particularmente, se refiere a un método para regular el peso molecular en la polimerización del propileno.

5. Sabido es que polimerizando alfa-olefinas en presencia de catalizadores muy estereoespecíficos a base de compuestos metaloorgánicos de metales pertenecientes a los grupos I, II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y de haluros de metales de transición, se obtienen polímeros
10. de peso molecular muy elevado.

282685



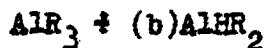
Sin embargo, los polímeros que tienen un peso molecular tan elevado se elaboran con dificultad. Por este motivo es siempre deseable mantener el peso molecular dentro de límites más bajos.

5. Hasta ahora se han descrito diversos métodos para regular el peso molecular de los polímeros alfa-olefínicos obtenidos en presencia de dichos sistemas catalíticos.

10. En uno de dichos métodos, el peso molecular de los polímeros se regula por la introducción de hidrógeno gaseoso en el reactor de la polimerización.

15. También se sabe que el peso molecular de los polímeros olefínicos obtenidos en presencia de catalizadores estereoespecíficos puede regularse por medio de compuestos metaloorgánicos de metal pertenecientes al grupo II del Sistema periódico, y más particularmente de alquilos de zinc.

20. También se sabe que el peso molecular de los copolímeros alfa-olefínicos puede regularse variando la proporción molar A/B o a/b en un sistema catalítico constituido por: A) tetracloruro de vanadio y B) compuestos metaloorgánicos del tipo $AlHR_2$ o de mezclas (a)



donde R es un grupo alquilo.

25. También se ha descrito un procedimiento para polimerizar olefinas en el que el peso molecular del polímero se regula por medio de hidruros de metal alcalino.

30. Ahora se ha descubierto, de manera sorprendente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que la regulación del peso molecular de los polímeros olefínicos puede efectuarse empleando compuestos del tipo



MeH(R^I)_n(R^{II})_m, 282685 21

donde Me es un metal perteneciente al grupo II o III del Sistema Periódico,

5.

R^I y R^{II} son grupos alkilo iguales o diferentes,

m es 1 o 2, y

n es cero o 1, siendo la suma

m + n + 1 igual a la valencia de Me.

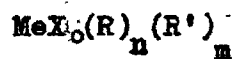
10.

Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas en presencia de un sistema catalítico constituido por:

a) un haluro de un metal de transición de los grupos IV, V o VI del Sistema Periódico;

15.

b) un compuesto metaloorgánico de un metal del grupo II o III del Sistema Periódico, del tipo



20.

donde R y R' son grupos alkilo iguales o diferentes,

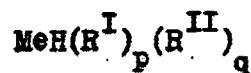
X es un átomo de halógeno, n es cero o 1, m es

1 o 2 y o es 1 o 2, siendo la suma m + n + o igual

a la valencia de Me',

25.

caracterizado por el hecho de que el peso molecular del polímero se regula añadiendo un compuesto del tipo



282685



donde Me es un metal perteneciente al grupo II o III del Sistema Periódico,

R^I y R^{II} son radicales alkilo iguales o diferentes,

p es 1 o 2, y

5. q es cero o 1, siendo la suma

$p + q + i$ igual a la valencia de Me.

10. El método que es objeto de este invento se basa en particular en el uso del sistema constituido por $TiCl_3$, posiblemente activado por molturación en seco o en húmedo, monocloruro de dietil-aluminio y monohidruro de dietil-aluminio.

15. En comparación con los métodos conocidos, el método que constituye el objeto de este invento presenta la ventaja de que, al mismo tiempo que produce un descenso del peso molecular del polímero, causa un aumento de la velocidad de polimerización.

Los polímeros obtenidos según este invento pueden usarse para la producción de fibras textiles, películas, tintas, artículos moldeados y análogos.

20. En la realización práctica de este invento cabe efectuar diversas modificaciones y cambios sin salirse de la esfera del invento. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo en su alcance. (En estos ejemplos y en la tabla I, "Et" significa $-C_2H_5$).

282685



EJEMPLOS 1 a 5

En una autoclave de acero inoxidable y de 200 litros de capacidad, se introdujeron las sustancias siguientes:

- | | | |
|----|----------------------------|---|
| 5. | - n-heptano | 70 litros |
| | - AlEt_2Cl | 245 g (3,5 g/litro de heptano) |
| | - TiCl_3 | 74,9 g (1,7 g/litro de heptano) |
| | - AlEt_2H | cantidades variables, según se desprende de la tabla 1. |

10. Se calienta la mezcla a 90°C y luego se inicia la alimentación de propileno, que se prosigue hasta obtener 55 litros de monómero líquido.

Durante toda la polimerización se mantiene la presión a 3 atmósferas.

15. Las lechadas de la polimerización se clorifican por adición de alcohol butílico normal.

Luego se agitan las lechadas a 80°C , durante 1 hora, y seguidamente se las centrifuga.

20. La torta así obtenida se trata con vapor, para eliminar el disolvente, y por último se centrifuga y se seca.

En la Tabla 1 figuran los resultados de las diversas pruebas de polimerización efectuadas variando la cantidad de AlEt_2H .

282685



T A B L A 1

Ejemplo Gramos de $AlEt_2H$ Gramos de $AlEt_2H$ $[\eta]$ Gramos de po-
por litro de h \acute{e} p- por kg de poli a l \acute{i} mero por g
tano propileno de $TiCl_3$ /hora

1	0	0	2,40	36
2	0,15	0,56	1,83	42
3	0,50	1,35	1,58	51
4	1,00	2,10	1,28	63
5	2,00	4,76	0,93	—

282685



NOTA

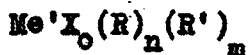
Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana nº 20.997/61 del 22 de Noviembre de 1961.

5.

1. Un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas en presencia de un sistema catalítico constituido por:

- a) un haluro de un metal de transición de los grupos IV, V o VI del Sistema Periódico de Mendeleiev,
- b) un compuesto metalorgánico de un metal del Grupo II o III del Sistema Periódico, del tipo

10.



15.

(donde R y R' son radicales alquilo, iguales o diferentes,

X es un átomo de halógeno,

n es 0 o 1,

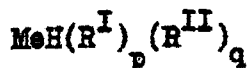
m es 0 o 1 y

o es 1 o 2, siendo la suma

20.

$m + n + o$ igual a la valencia de Me')

caracterizado por el hecho de que el peso molecular del polímero se regula añadiendo un compuesto del tipo



25.

donde



282685

Me es un metal perteneciente al Grupo II o III del Sistema Periódico,

R^I y R^{II} son radicales alkilo, iguales o diferentes,

p es 1 o 2,

5. q es 0 o 1, y la suma

p + q + 1 es igual a la valencia de Me.

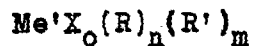
2. Un procedimiento de polimerización conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se polimeriza propileno.

10.

3. Un procedimiento de polimerización conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que en concepto de haluro de metal de transición se usa $TiCl_3$.

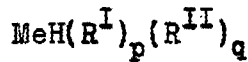
15.

4. Un procedimiento de polimerización conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto metaloorgánico del tipo



20. se usa monocloruro de dietil-aluminio.

5. Un procedimiento de polimerización conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto del tipo

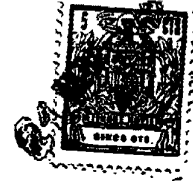


25.

se usa monohidruro de dietil-aluminio.

6. Un procedimiento de polimerización conforme a

282685



lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se efectúa a temperatura comprendida entre 60 y 120°C.

5. 7. Un procedimiento de polimerización conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de un disolvente.

10. 8. Un procedimiento de polimerización conforme a lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que en concepto de disolvente se emplea n-heptano.

9. Un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas en presencia de un sistema catalítico.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 9 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Noviembre de 1961

p.a.

JAIIME ISEBN MIRALLES

P.F.