



282991

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE LAS ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas. Más particularmente, este invento atañe al método para obtener polímeros de propileno en forma de gránulos de pequeño diámetro. Otro objeto es el sistema catalítico apto para suscitar esa polimerización.

Sabido es que en la polimerización en las alfa-olefinas en presencia de sistemas catalíticos constituidos por:

10. a) uno o más haluros sólidos de metales de transición de

282991
NOV. 1950
U.S. PATENT OFFICE

los grupos IV, V y VI del Sistema Periódico, activados o no por molturación seca o húmeda con bolas;

b) uno o más compuestos organometálicos de un metal de los grupos I, II y III del Sistema Periódico.

5. Se obtienen polímeros con una distribución granulométrica determinada y que las fracciones de mayor tamaño granular son las predominantes.

Este hecho puede en algunos casos ser perjudicial para el uso tecnológico de los polímeros.

10. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, y este es el objeto del invento que aquí se expone, que la distribución granulométrica de los polímeros que puede obtenerse mediante la polimerización estereoespecífica, puede variarse sometiendo el componente de metal de transición, solo o en compañía de los compuestos metaloorgánicos
15. con los que constituye el sistema catalítico, a un tratamiento previo.

Este invento, por lo tanto, proporciona un procedimiento para obtener polímeros de las alfa-olefinas con
20. granulometría fina, el cual se caracteriza por el hecho de que el haluro sólido del metal de transición, solo o en compañía del compuesto organometálico con que forma el sistema catalítico, se somete, antes de la polimerización, a un tratamiento previo que consiste en calentarlo con agi-
25. tación, durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 30 horas, a temperatura comprendida entre la ambiente (+20°C) y la temperatura de ebullición. El método de este invento es particularmente apto cuando se polimeriza propileno en presencia del sistema catalítico

30.



282991

constituido por $TiCl_3$ y monocloruro de dietilaluminio.

Este invento, además, tiene también por objeto los polímeros de alfa-olefinas obtenidos según el procedimiento antes mencionado. Estos polímeros son particularmente aptos para la preparación de fibras, películas, cintas, artículos moldeados y productos análogos.

Otro objeto de este invento es además el procedimiento para la preparación del sistema catalítico antes mencionado. Dicho procedimiento se caracteriza, como ya se ha dicho, por el hecho de que el componente de metal de transición del sistema catalítico se somete, solo o en compañía del compuesto metalorgánico, a un tratamiento previo que consiste en calentarlo durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 30 horas, a temperatura comprendida entre la ambiente (alrededor de $+20^{\circ}C$) y la temperatura de ebullición.

En los detalles de aplicación práctica de este invento pueden introducirse amplias variaciones sin alterar el alcance del invento.

El ejemplo que sigue ilustra el invento sin limitarlo.

E J E M P L O

En una autoclave de acero inoxidable, de 40 litros, se introducen:

- 18 litros de n-heptano
- 18 g de una mezcla de $AlEt_2Cl/TiCl_3$ (proporción, 2:1 en peso).

El conjunto se calienta a $90^{\circ}C$ y luego se inicia la aportación de propileno y se prosigue esta introducción hasta que se han absorbido de 8 a 8,5kg de monómero.

782991

30



Durante la polimerización se mantiene la presión a 6 atmósferas.

5. Se clarifica la masa de polimerización añadiendo 18 cm³ de alcohol butílico normal. Se mantiene en agitación esta masa a 80°C durante 1 hora y luego se la centrifuga.

10. La torta así obtenida se trata luego con vapor, para eliminar el disolvente, y a continuación se centrifuga la torta y se la seca. En la tabla que sigue figuran las distribuciones granulométricas de los polímeros obtenidos cuando se efectúa el tratamiento previo según el invento aquí expuesto y en diversas condiciones.



3282991

Prueba Nº	Condiciones del tratamiento previo de $TiCl_3$ con As_2Cl_3	45 mallas por cm^2	83 mallas por cm^2	220 mallas por cm^2	575 mallas por cm^2	1130 mallas por cm^2	6200 mallas por cm^2	25,000 mallas por cm^2	mas de 25,000 mallas por cm^2	
5.										
	1	Ningún calentamiento previo	15	11,5	17,5	15,5	10	16,5	9	5
10.	2	20 minutos en agitación a $70^\circ C$	5	5,5	19	17	11,5	18	9	15
	3	90 minutos en agitación a $70^\circ C$	4	4	6,5	11	10,5	31,5	19,5	13
15.	4	2 horas en agitación a temperatura ambiente	6	6	18,5	21	13	21	10	4,5
	5	24 horas en agitación a temperatura ambiente	3,5	4,5	11,5	20,5	15,5	24,5	13	7



282991

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana Nº 21.735/61 del 1º de diciembre de 1.961.

5.

1. Procedimiento para la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas para obtener polímeros de granulometría fina, caracterizado por el hecho de que el haluro sólido del metal de transición se somete, solo o en compañía del compuesto organometálico con el que forma el sistema catalítico, a un tratamiento previo, antes de la polimerización, que consiste en calentarlo con agitación, a una temperatura comprendida entre los 20°C y la temperatura de ebullición, por un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y

10.

15. 30 horas.

2. Procedimiento para la polimerización conforme a lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de que se usa propileno como alfa-olefina.

20.

3. Procedimiento para la polimerización conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de un disolvente.

25.

4. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que un haluro sólido de un



metal de transición se somete, solo o en compañía del compuesto metaloorgánico, a un tratamiento previo que consiste en mantener dicho compuesto en agitación a temperatura entre la ambiente y la de ebullición de la mezcla, por un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 30 horas.

5.

5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el tratamiento previo se realiza de preferencia a temperatura comprendida entre la ambiente y los 75°C.

10.

6. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por el hecho de que la duración del tratamiento previo está comprendida entre 20 minutos y 24 horas.

15.

7. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por el hecho de que el compuesto organometálico es el monocloruro de dietil-aluminio.

20.

8. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por el hecho de que el haluro del metal de transición es el tricloruro de titanio.

25.

9. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de un disolvente inerte respecto a los componentes del catalizador.

282991

30 NOV



10. Procedimiento para la polimerización estereoespecífica de las alfa-olefinas.

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

5.

Madrid, a 30 de Noviembre de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JAIIE ISEPN MIRALLES