

309332

P. 28.612

1678 S/PCR

29 ABR. 1965



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 13 de febrero de 1.965, con el N.º. 309.332

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE UNA ALFA-OLEFINA"

El presente invento, se refiere a un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de α -olefinas que tienen la fórmula general $R - CH = CH_2$, en la cual R significa un radical de hidrocarburo que contiene por lo menos 2 átomos de carbono. En esta especificación y en las reivindicaciones, la expresión "polimerización estereoespecífica" usada en relación con la polimerización de una α -olefina que tiene la fórmula general $R - CH = CH_2$, se incluye tanto la polimerización de una o más de tales α -olefinas para formar un polímero que es fundamentalmente iso-

5

10



táctico, como la copolimerización de una o más de tales α -olefinas con uno o más hidrocarburos no saturados distintos (por ejemplo, etileno, propileno, butadieno o isopreno) para formar un copolímero fundamentalmente isotáctico, con la condición, sin embargo, de que dicha expresión excluye cualquier copolimerización en la cual se produce un copolímero que contiene más de 90 moles por ciento de unidades de propileno. Dicha expresión incluye la mutua polimerización en hetero-bloque de dos o más α -olefinas que tienen dicha fórmula general y la polimerización en hetero-bloque de una o más α -olefinas que tienen dicha fórmula general con uno o más hidrocarburos no saturados distintos (por ejemplo, etileno, propileno, butadieno o isopreno) para formar un polímero en hetero-bloque en el cual, por lo menos, los segmentos que constan de α -olefinas polimerizadas, que tienen dicha fórmula general, tienen una estructura predominantemente isotáctica.

Es de conocimiento general, que un catalizador que consta de tricloruro de titanio violeta y un compuesto de trialquilaluminio, o un monohaluro de dialquilaluminio, es muy apropiado para efectuar la polimerización estereoespecífica de α -olefinas. Por otra parte, un catalizador que consta de tricloruro de titanio y un sexquihaluro de alquilaluminio, esto es, una mezcla de cantidades equimoleculares de monohaluro de dialquilaluminio y dihaluro de monoalquilaluminio, da una velocidad de polimerización mucho más baja y un contenido considerablemente más bajo de producto isotáctico. Esto puede explicarse por el hecho de que el dihaluro de monoalquilaluminio actúa como inhibidor en la polimerización, como es sabido por la Memoria

3 093 321



de la Patente del Reino Unido No. 884.583. Por consiguientemente, no es sorprendente que una combinación de tricloruro de titanio y un dihaluro de monoalquilaluminio solamente, no posea en modo alguno actividad catalítica.

5 En la Memoria de la Patente belga 594.407, se establece que la actividad y el carácter estereoespecífico de un catalizador compuesto de tricloruro de titanio y un sexquihaluro de alquilaluminio se incrementan por adición de compuestos orgánicos tales como aminas, éteres y tio-
10 teres, los cuales pueden unir el componente dihalogenado del sexquihaluro barato por formación de complejo. Esta conclusión se basa, como es obvio, en considerar que se evita así el mencionado efecto inhibitor del dihaluro, -- con el resultado de que el monohaluro puede ejercer libre-
15 mente su propio efecto catalítico.

 En relación con la polimerización de alquenos con la ayuda de catalizadores que constan de compuestos de hidrocarburo, posiblemente halogenados, de metales de los grupos 2B ó 3B (incluyendo aluminio) del sistema periódico de los elementos y compuestos halogenados de metales
20 que pertenecen a los grupos 4A, 5A ó 6A de dicho sistema, se ha propuesto, además, añadir compuestos que, junto con los componentes catalíticos, pueden formar complejos, tales como éteres, nitrilos, acetales, aminas, sales de amonio cuaternarios y compuestos que contienen grupos hidro-
25 xilos, siendo dichos compuestos formadores de complejos, empleados preferiblemente en cantidades de 0,2 - 0,5 moles por mol del compuesto de metal-hidrocarburo (ver Memoria de la Patente del Reino Unido 809.717). Estas adicio-
30 nes contrarrestan la formación de productos oleosos de ba



jo peso molecular. Sin embargo, la Memoria de la Patente del Reino Unido No. 809.717 no contiene ninguna indicación sobre una posible influencia de estas adiciones en el carácter estereoespecífico de la polimerización. Por consiguiente, no sugiere en forma alguna que el sistema catalítico especial, según el invento descrito a continuación, que contiene solo un número relativamente pequeño de las combinaciones de compuestos de metal-hidrocarburo, compuestos halogenados de metales que pertenecen a los grupos 4A, 5A ó 6A, y compuestos formadores de complejos que pueden usarse según la Memoria de la Patente del Reino Unido, sea preeminentemente adecuado para la polimerización estereoespecífica de α -olefinas que tienen la fórmula general $R - CH = CH_2$ mencionada anteriormente.

El procedimiento según el invento, comprende la polimerización estereoespecífica como se define aquí, de una α -olefina que tiene la fórmula general $R - CH = CH_2$, en la cual R significa un radical de hidrocarburo que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, utilizando como componentes formadores del catalizador, un dihaluro de monoalquilaluminio, tricloruro de titanio violeta y un eter que tiene la fórmula $R_1 - O - R_2$, en la cual R_1 significa un grupo alquilo o aralquilo y R_2 un grupo alquilo, arilo, o aralquilo, empleándose el eter y el dihaluro de monoalquilaluminio en una relación molar entre 0,65:1 y 2,5:1.

Este procedimiento tiene la ventaja de que los dihaluros de monoalquilaluminio empleados son más baratos y menos inflamables que los trialquilos de aluminio y los monohaluros de dialquilaluminio usados en los procedimientos conocidos.

3 0 9 3 3 2



Ejemplos de α -olefinas en cuya polimerización puede aplicarse el procedimiento según el invento, son: butileno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, exeno-1, y estereno. Especialmente en la polimerización del butileno-1 y 4-metilpen-
5 teno se obtienen muy buenos resultados.

La polimerización puede llevarse a cabo en las condi ciones corrientes para este tipo de reacción. La temperatu ra puede ser por ejemplo entre 0 y 250°C., y la presión - entre 1 y 100 atmósferas o más. Se usan preferiblemente --
10 temperaturas de 30-100°C, particularmente de 40-80°C y -- presiones inferiores a 20 atmósferas, particularmente de 1- 12 atmósferas.

La polimerización se efectua preferiblemente en un - agente de dispersión líquido inerte, por ejemplo en un hi-
15 drocarburo saturado tal como exano, heptano, o cicloexano, o gasolina, queroseno, o benceno.

El catalizador puede contener la modificación alfa, gamma y/o delta del tricloruro de titanio violeta, y/o -- otra (as) modificación (es) cristalina (s).

20 El catalizador puede contener ingredientes distintos de los especificados como esenciales. Así, si se desea, - puede estar presente en el tricloruro de titanio otro halu ro metálico, por ejemplo cloruro de aluminio, por ejemplo en solución sólida. El catalizador puede incluir algo de -
25 tetracloruro de titanio además del tricloruro de titanio.- Si se desea, puede prepararse el tricloruro de titanio ha- ciendo reaccionar tetracloruro de titanio con un exceso de dihaluro de monoalquilaluminio a una temperatura, de por - ejemplo 20-120°C. En ese caso, el tricloruro de titanio no
30 necesita recuperarse de la mezcla de reacción, la cual pue



de usarse como tal después de calentarse si se desea. Con preferencia, se utiliza como dihaluro de monoalquilaluminio un cloruro, bromuro o yoduro con un radical alquílico que contiene 1-12 átomos de carbono.

5 Los éteres que pueden usarse incluyen tanto éteres alifáticos simétricos y asimétricos como éteres mixtos alifáticos-aromáticos. Ejemplos de éteres apropiados son: di-
10 etileter, di-(n,butil)-eter, diisopropileter, diisoamileter, anisol, feniletileter. Se usa preferiblemente un éter que contiene de 2 a 24 átomos de carbono, dándose particular preferencia a los éteres alifáticos porque estos tienen la actividad más alta y dan el porcentaje más elevado de polímero isotáctico. En particular, el diisopropil-
15 eter, di-(n,butil)-eter y diisoamileter dan muy buenos resultados.

 La polimerización puede llevarse a cabo en una de las formas corrientes, por ejemplo, introduciendo el compuesto (s) a polimerizar, a la temperatura y presión requeridas, en un agente de dispersión líquido inerte en el
20 cual el catalizador está ya presente, o saturando el agente de dispersión con el compuesto (s) a polimerizar y adicionándole a continuación el catalizador. La polimerización puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo, un proceso semi-continuo o un proceso continuo.

25 El tricloruro de titanio, el dihaluro de monoalquilaluminio y el eter pueden introducirse separadamente en el reactor de polimerización en el orden que se desee. Es posible también, primero introducir dos de los tres componentes catalíticos, por ejemplo, el tricloruro de titanio y el dihaluro, en el agente de dispersión, dejarlos -
30

3 09332



reaccionar a la temperatura ambiente o a una temperatura -
más alta, por ejemplo, entre 40 y 100° C., introducir lue-
go el compuesto, (s) a polimerizar y finalmente añadir el -
tercer componente. Durante la reacción entre los dos prime
5 ros componentes, estos pueden estar presentes, si se desea
en concentraciones más altas que durante la reacción de po-
limerización. Es posible también dejar reaccionar los tres
componentes catalíticos, antes de su introducción en el --
reactor, durante algún tiempo, a la temperatura ambiente o
10 a una temperatura más baja o más alta, por ejemplo, a la -
temperatura usada en la polimerización. Durante esta reac-
ción, el catalizador se presenta preferiblemente en una --
concentración más alta que durante la polimerización, con
el resultado de que se acelera la formación del cataliza--
15 dor.

Las concentraciones de los componentes catalíticos -
en el agente de dispersión líquido durante la polimeriza--
ción no son críticas. Como norma, una concentración apro--
piada para el tricloruro de titanio es de 2 a 50 milimoles
20 por litro de agente de dispersión, mientras que las relacio-
nes molares apropiadas del dihaluro de monoalquilaluminio
y el tricloruro de titanio son de 5:1 a 1:2. La relación -
molar entre el eter y el dihaluro de monoalquilaluminio es
de 0,95:1 a 1,5:1 preferiblemente, porque en este interva-
25 lo la actividad del catalizador es la más alta. Los resul-
tados más favorables se obtienen con cantidades equimola--
res de eter y dihaluro de monoalquilaluminio. En esta rela-
ción la actividad es considerablemente más alta que, por -
ejemplo, en una relación de 0,9:1.

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción de 150 ml. provisto con un agitador y colocado en un termostato, se introdujeron 5 50 ml. de heptano seco exento de oxígeno, bajo atmósfera de nitrógeno. El contenido del recipiente se calentó a 50°C., temperatura que se mantuvo a lo largo del experimento. Después de haberse adicionado 2,0 milimoles de α -TiCl₃, se pasó butileno-1 a través del recipiente de reacción hasta que el nitrógeno hubo sido desplazado por el butileno. 10 A continuación se adicionaron sucesivamente, 2,0 milimoles de dicloruro de monoetilaluminio, y 2,0 milimoles de dietileter. Después de esto, se introdujo butileno-1 en el recipiente de reacción durante hora y media manteniéndose 15 la presión de butileno a 1 atmósfera aproximadamente. La reacción se interrumpió agregando 50 ml. de metanol y 20 ml. de ácido clorhídrico a la mezcla reaccionante, la cual se mantuvo a 50°C. durante otra hora. La mezcla reaccionante se separó entonces en dos capas. La capa de heptano, 20 que contenía el polímero, se lavó con metanol y ácido clorhídrico, y después de esto, se secó completamente por evaporación. El polibutileno dejado como residuo se secó y pesó. El rendimiento fué de 5,1 gr., 93% del cual fué insoluble en dietileter hirviendo.

25

Ejemplo 2

Se polimerizó butileno-1 en la forma descrita en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se usaron 100 ml. de heptano en vez de 50 ml. y 2,0 milimoles de di-(n,butil)-eter 30 en vez de dietileter. Ahora se formaron 8,2 gr. de polibu-

3 09332



tileno, 95% del cual era insoluble en dietileter hirviendo.

Ejemplo 3

5 En la forma descrita en el Ejemplo 1, pero con la -
diferencia de que se usaron 100 ml. de heptano en vez de
50 ml., y 2,0 milimoles de di-(n,butil)-eter en vez de di-
etileter, se polimerizó una mezcla de 50 moles por ciento
de butileno-1 y 50 moles por ciento de propileno durante
10 4 horas a 50° C. y a la presión atmosférica. Se obtuvie--
ron 10,5 gr. de copolímero tipo caucho.

Ejemplo 4

15 En un recipiente de reacción de 3 litros provisto -
con un agitador se introdujeron 1,5 litros de una fracción
de gasolina (Punto de ebullición 60-80°C.) seca, libre de
oxígeno, en atmósfera de nitrógeno. Los contenidos del re-
cipiente se calentaron a 60° C., temperatura que se mantu-
vo a lo largo del experimento. Se pasó butileno-1 a tra--
20 vés del recipiente de reacción hasta que el nitrógeno se
hubo desplazado por el butileno y la gasolina se hubo sa-
turado con butileno. Entonces se añadieron sucesivamente
22,5 milimoles de α -TiCl₃ y el producto obtenido por la
reacción de 45 milimoles de dicloruro de monoetilaluminio
25 con 45 milimoles de di-(n,butil)-eter. Después de esto, -
se introdujo butileno-1 en el recipiente de reacción du--
rante 5 horas y media, manteniéndose la presión de butile-
no a una atmósfera aproximadamente. La reacción se inte--
rrumpió agregando 225 ml. de agua a la mezcla reaccionan-
30 te, la cual se mantuvo entonces a 80°C. durante una hora,



en una atmósfera de nitrógeno de 3 atmósferas de presión aproximadamente. Posteriormente se enfrió la mezcla reaccionante a 55^o C. y se separó en dos capas. La capa de gasolina, que contenía el polímero, se lavó con 225 ml. de agua 3 veces, y luego se enfrió a 0^o C. mientras se agitaba, cristalizando de este modo el polibutileno-1. El polibutileno-1 se separó por filtración y se secó. El producto seco era altamente cristalino y pesó 214 gr. De la capa de gasolina se separaron otros 15 gr. de polibutileno-1 por evaporación de gasolina.

Ejemplo 5

En un recipiente de reacción de 3 litros, provisto con un agitador, se introdujeron 1,0 litros de heptano seco, libre de oxígeno. Después de esto, se añadieron 50 ml de 4-metilpenteno-1 seco, libre de oxígeno. El contenido del recipiente se calentó entonces a 65^o C., temperatura que se mantuvo a lo largo del experimento. Posteriormente, se añadieron sucesivamente 20 milimoles de α -TiCl₃ y el producto obtenido por la reacción de 40 milimoles de dicloruro de monoetilaluminio y 40 milimoles de di-(n,butil)eter. Después de esto, se añadieron gradualmente en hora y media 100 ml. de 4-metilpenteno-1.

La reacción se interrumpió agregando 150 ml. de metanol a la mezcla reaccionante, la cual se mantuvo entonces a 80^oC durante una hora. Posteriormente, la mezcla reaccionante se enfrió a 50^o C. y se separó en dos capas. La capa de heptano, que contenía el polímero, se lavó tres veces con 150 ml. de agua y luego se enfrió a la temperatura ambiente. El poli(4-metilpenteno-1) se separó por fil

3 09332



tración y se secó. El producto sera altamente cristalino y pesó 56 gr. Por evaporación de la capa de heptano se obtuvieron otros 6 gr. del polímero.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 14 de Febrero de 1.964, bajo el Número -- 6401305, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 19. - Un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de una alfa-olefina (según se define en la memoria) que tiene la fórmula general $R-CH=CH_2$ en la que R significa un radical hidrocarbonado que contiene al menos dos átomos de carbono, en el que se utilizan un dihalogenuro de monoalcohilaluminio, tricloruro de titanio violeta, y un eter que tiene la fórmula R_1-O-R_2 en la que R_1 significa un grupo alcoholo o aralcoholo y R_2 un grupo alcoholo, arilo o aralcoholo como componentes formadores de catalizadores, siendo empleado el éter y el dihalogenuro de monoalcohilaluminio en una relación molar entre 0,64:1 y 2,5:1.

20 22. - Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el éter y el dihalogenuro de monoalcohilaluminio son empleados en una relación molar entre 0,95:1 y 1,5:1.

25 32. - Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que son empleadas cantidades equimolares de éter y diha



logemuro de monoalcoholaluminio.

49. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que es empleado un éter alifático.

5 59. - Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que es empleado diisopropileter, di-(n,butil)eter o diisoamileter.

69. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5, en el que es polimerizado butileno-1.

10 79. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que es polimerizado 4-metilpenteno-1.

89. - Un procedimiento para la polimerización estereoespecífica de una alfa-olefina.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 29 ABR 1965

P.A.

[Handwritten signature]
Asesor de Estudios
Patentes

MCR/.

[Handwritten initials]