



10	ES	11	NUMERO	467387	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	28 FEB. 1978		

PATENTE DE INVENCIÓN

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

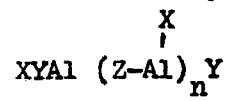
20 OCT. 1978

40 PRIORIDADES:		
41 NUMERO	42 FECHA	43 PAIS
774.005	3 de marzo de 1.977	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
50 TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO.		
71 SOLICITANTE (S)		
TEXAS ALKYLs, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Deer Park, Texas, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Loyd Wayne Fannin.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos compuestos de aluminio de fórmula:

$XYAl \begin{matrix} R & X \\ | & | \\ (-CH-Al)_n & Y \end{matrix}$, en la que X es un halógeno, Y es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o un halógeno, R es un grupo alquilo con 2 a 9 átomos de carbono y n es un entero de 1 a 20.

La Patente USA No. 3.910.979 describe la preparación de compuestos que tienen la fórmula



la que X es un átomo de cloro, bromo o yodo, Y es un radical alquilo o arilo, n es un entero de 1 a 20 y Z es un grupo etileno, 2-butenileno o 2-butenileno alquil-sustituído. Estos compuestos se producen a partir de etileno, 1,3-butadieno o 1,3-butadienos sustituidos y se dice que resultan adecuados como co-catalizadores para la polimerización de olefinas.

Los compuestos producidos a partir de etileno o butadienos forman soluciones extremadamente viscosas con otros compuestos de alquil-aluminio o haluro de alquil-aluminio. Precipitan como sólidos cuando las soluciones viscosas se añaden a disolventes hidrocarbonados y no se ha encontrado ningún disolvente para los sólidos excepto otros alquil-aluminios. Esta viscosidad elevada puede presentar un problema de fabricación, especialmente en la etapa de filtración, y la baja solubilidad limita su aplicación.

Hasta el presente se han preparado diversos compuestos de aluminio con puentes metileno, por ejemplo, como se describe en las Patentes USA Nos. 3.509.189; 3.509.190; 3.577.450; y 3.700.710. Estos compuestos se preparan a partir de cloruro de metileno y aluminio metálico, por diversos procesos, tal y como se describe en las mencionadas patentes.

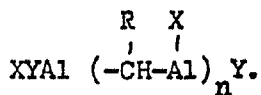
Esta invención se relaciona con un procedimiento

para preparar nuevos compuestos de organoaluminio de fórmula

$$\text{XYAl} \begin{matrix} \text{R} & \text{X} \\ | & | \\ \text{---CH---Al} \\ | \\ \text{---} \end{matrix} \text{Y},$$
 en la que X es un halógeno, Y es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o un halógeno, R es un grupo alquilo con 2 a 9 átomos de carbono y n es un entero de 1 a 20; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de aluminio elegido del grupo consistente en dihaluros de alquilaluminio, sesquihaluros de alquilaluminio, trihaluros de aluminio y sus precursores, con una mono-olefina terminal que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, en presencia de aluminio metálico.

Los nuevos compuestos de organoaluminio obtenidos por el procedimiento de esta invención resultan adecuados como componentes de organoaluminio o como co-catalizadores en los catalizadores Ziegler de 2, 3 ó multi-componentes, para la polimerización de mono- ó di-olefinas.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos compuestos de organoaluminio de fórmula



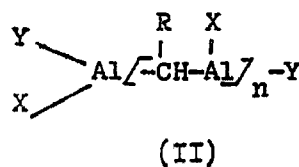
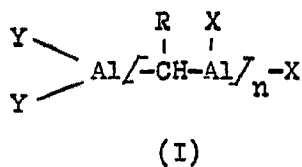
Y es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o un halógeno. Por ejemplo, Y puede ser un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo o similares. Preferiblemente Y es metilo o etilo. Y puede ser un halógeno, tal como cloro, bromo o yodo, o puede ser un grupo fenilo. X es un halógeno, por ejemplo, cloro, bromo o yodo. R es un grupo alquilo con 2 a 9 átomos de carbono y puede ser un grupo alquilo de cadena recta o ramificada. Por ejemplo, R puede ser etilo, n-propilo, n-butilo,

isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y similares. n es un entero de 1 a 20, preferiblemente 1 a 10.

Los nuevos compuestos que tienen el grupo $\begin{matrix} & R \\ & | \\ -CH- \end{matrix}$ son de este modo del tipo alquilideno-dialuminio, es decir el

5 grupo $\begin{matrix} & R \\ & | \\ -CH- \end{matrix}$ es propilideno, butilideno, pentilideno, etc., de acuerdo con la longitud y carácter de R.

Los nuevos compuestos de esta invención, mostrados por la fórmula anterior, existen como una mezcla en equilibrio de dos formas de intercambio radicalar de los tipos (I) y (II) siguientes:



En general, los compuestos de la invención se preparan haciendo reaccionar un dihaluro de alquilaluminio o un trihaluro de aluminio con una mono-olefina terminal en presencia de aluminio metálico. La monoolefina terminal tiene de 3 a 10 átomos de carbono aproximadamente y puede ser, por ejemplo, una olefina de cadena recta tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y similares.

Las olefinas de cadena ramificada deben seleccionarse teniendo en cuenta la tendencia de algunas de dichas olefinas, particularmente isobutileno, a polimerizar incluso a temperatura ambiente en presencia de trihaluros de aluminio y de aquellos dihaluros de alquilaluminio, tal como dicloruro de metilaluminio y sesquicloruro de metilaluminio, que son ácidos de Lewis.

Las olefinas de cadena ramificada preferidas para usarse en esta invención son aquellas que tienen una cadena primaria de por lo menos 5 átomos de carbono de longitud. Estas no polimerizan fácilmente en presencia de trihaluros de aluminio o dihaluros de alquilaluminio, bajo las condiciones usadas. De este modo, las olefinas de cadena ramificada preferidas pueden ser, por ejemplo, 2-metil-1-penteno, 2-metil-1-hexeno, 2-etil-1-hexeno, otros metilpentenos, metilhexenos y etilhexenos y diversos etilpentenos, dimetilpentenos, dietilpentenos, heptenos de cadena ramificada, octenos y similares. Sin embargo, en esta invención se puede emplear isobutileno en combinación con cualquier dihaluro de alquilaluminio que no tienda a causar la polimerización del isobutileno.

De este modo, cuando X e Y son ambos halógeno (el compuesto de aluminio es un trihaluro de aluminio) o cuando Y es metilo (a partir de dihaluros o sesquihaluros de metilaluminio, es decir ácidos de Lewis), R es un radical alquilo de cadena recta con 2 a 9 átomos de carbono o un radical alquilo de cadena ramificada con 4 a 9 átomos de carbono en la cadena primaria.

De todas las olefinas útiles en esta invención, la más preferida es el propileno.

El aluminio usado en la reacción se encuentra en forma metálica y puede tener la forma de recortes, hojas, escamas o polvo.

El aluminio no requiere activadores químicos especiales ni molturación; se activa in situ en presencia del dihaluro de alquilaluminio o trihaluro de aluminio.

Además de los dihaluros de alquilaluminio o trihaluros de aluminio, pueden emplearse como materiales de partida,

Los precursores de los mismos. Estos incluyen compuestos de sesquihaluro, que consisten en mezclas equimolares de monohaluros y dihaluros de alquilaluminio. Adicionalmente, la especie reactiva dihaluro se puede formar in situ introduciendo precursores de los sesquihaluros. Por ejemplo, el cloruro de etilo y aluminio reaccionarán para dar sesquicloruro de etilaluminio; por consiguiente, el cloruro de etilo se puede introducir como reactante en el proceso. Similarmente, el trimetilaluminio reaccionará con cloruro de aluminio para formar dicloruro de metilaluminio; por tanto, puede emplearse, como material de partida, una mezcla de trimetilaluminio y cloruro de aluminio. El trialquilaluminio o dihaluro de aluminio o precursor de los mismos, puede encontrarse en solución o en suspensión en un disolvente inerte, o se puede introducir como material neto.

En la modalidad preferida, el aluminio en polvo se enlecha con el dihaluro de alquilaluminio, trihaluro de aluminio o precursor de los mismos, y se lleva a la temperatura de reacción. La olefina particular a emplear se introduce entonces en el reactor bien por debajo de la superficie líquida o bien en el espacio de vapor existente por encima de la misma, a una presión suficiente para mantener una parte sustancial de la olefina disuelta en la mezcla reactante de haluro de aluminio. La temperatura será tan baja como permita la obtención de velocidades razonables y la evitación de reacciones secundarias indeseadas y con preferencia será del orden de 50 a 150°C. La presión utilizada variará de acuerdo con la olefina introducida, pero en general será tan baja como sea posible para evitar reacciones secundarias tal como la denominada "reacción de crecimiento". Preferiblemente, la presión es del orden de 1 a 10 atmósferas, aunque podrían utilizarse mayores presiones con las olefinas de superior peso molecular las cuales no experimentan la "reacción de crecimiento" tan fácilmente como las

olefinas de menor peso molecular. La reacción se continua con agitación hasta que cesa el consumo de olefina o hasta que se obtiene la composición oligómera deseada. En el caso de olefinas gaseosas y de bajo punto de ebullición, la velocidad de reacción se controla convenientemente observando la caída de presión. El progreso de la reacción puede seguirse también por determinación analítica convencional de la proporción haluro/aluminio. A medida que se incorpora más aluminio en el oligómero, la proporción haluro/aluminio disminuye hasta que alcanza el valor de 1.

Puesto que el producto oligomérico no llega a ser altamente viscoso, el mismo se puede separar fácilmente del aluminio sin reaccionar por filtración o decantación. Esto se encuentra en contraste con los productos producidos a partir de etileno o butadienos que son altamente viscosos y no pueden separarse fácilmente en la forma indicada. Igualmente, se ha encontrado que los compuestos de esta invención son mucho más solubles en disolventes hidrocarbonados que los correspondientes compuestos a base de etileno o butadieno.

Los siguientes ejemplos se ofrecen como ilustrativos de la invención pero no han de ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

EJEMPLO 1

El aparato usado en los experimentos consiste en una botella de borosilicato de 354 cm³, de paredes fuertes, acoplada con un tubo de goteo ajustable, que permite la entrada de gas en el espacio de vapor o por debajo de la superficie del líquido. La cabeza del conjunto incluye también un manómetro y una válvula de expansión. La botella se carga con 40 g (1,43 átomos-gramo) de aluminio en polvo (malla 30-325) y 230 g

(2,04 moles) de dicloruro de metilaluminio bajo una atmósfera de nitrógeno seco. La botella se tapa y se coloca en un baño de aceite a 100°C durante 30 minutos antes de añadir la olefina. Una vez fundido el dicloruro, la lechada se agita con un
5 agitador magnético. Se alimenta propileno en la cantidad necesaria en el espacio de vapor del reactor, a una presión de 2,1 kg/cm² relativos. Periodicamente, el reactor se bloquea para permitir la observación de la velocidad de caída de presión. La reacción se termina después de 5 horas, aunque todavía
10 se consume propileno. La reacción consume 37,7 g (0,90 moles) de propileno y se observa un aumento significativo en el volumen de líquido. El producto es una solución roja transparente que es muy fluida por encima de su punto de fusión, mientras que el producto de una reacción similar empleando etileno sería
15 demasiado viscoso para poderse agitar magnéticamente. El producto (p.f. 45-50°C) solidifica tras enfriamiento a causa del dicloruro de metilaluminio sin reaccionar (p.f. 72°C). Mediante una jeringa se transfiere una muestra de la solución de producto fundido a un vial evacuado y tapado con un tapón de
20 caucho. Después de centrifugar, se somete una porción de la muestra al análisis elemental y gaseoso y otra porción se sella en un tubo para llevar a cabo el análisis espectroscópico de resonancia magnética protónica (pmr). El análisis del gas de hidrólisis por cromatografía gaseosa, proporciona los siguientes
25 resultados:

	<u>Componente</u>	<u>Moles % normalizados</u>
	Metano	84,03
	Etano	0,33
	Propano	12,78
30	Isobutano	2,81
	Hidrógeno	0,06

El análisis por valoración proporciona 21,87% Al y 51,75% Cl para una relación atómica Cl/Al de 1,86. La interpretación del espectro pmr indica que el producto tiene la estructura de 1,1-dialuminio-propano.

5

EJEMPLO 2

El reactor descrito en el ejemplo 1 se carga con 40 g (1,48 átomos-gramo) de aluminio en polvo y 116 g (0,91 moles) de dicloruro de etilaluminio. Después de calentar el contenido del reactor a 95°C, se alimenta propileno en la cantidad necesaria a una presión de 2,1-2,8 kg/cm² relativos. La temperatura se aumenta a 105°C durante 24 horas aproximadamente para aumentar la velocidad de reacción. Se consume un total de 60,7 g (1,45 moles) de propileno después de 34 horas de tiempo de reacción total, en cuyo punto se termina la reacción. El producto en bruto final es un líquido de color marrón rojizo muy oscuro que es muy fluido incluso a temperatura ambiente. Aproximadamente el 75% del producto en bruto se destila en vacío como un líquido incoloro que tiene un residuo de calderín altamente viscoso. Se obtiene el siguiente análisis a partir del producto en bruto y destilado:

20

<u>Gas de hidrólisis (moles %)</u>	<u>Producto en bruto</u>	<u>Destilado</u>
Metano	1,19	0,05
Etano	54,19	61,27
Propano	41,39	38,21
25 Propileno	3,20	0,37
Hidrógeno	0,04	0,10
Aluminio, % en peso	18,65	19,63
Cloruro, % en peso	36,32	40,90
Relación atómica Cl/Al	1,48	1,58

30

EJEMPLO 3

El reactor descrito en el ejemplo 1 se carga con 229 g (2,03 moles) de dicloruro de metilaluminio preparado en el laboratorio y 40 g (1,48 átomos-gramo) de aluminio en polvo. La reacción se efectua en la forma descrita en el ejemplo 1 excepto que se alimenta 1-buteno al reactor en lugar de propileno (a 1,54 kg/cm² relativos). La reacción se termina después de 3 horas, aunque la olefina todavía se consume. La reacción consume 46 g (0,82 moles) de 1-buteno, obteniéndose una solución de color naranja rojizo no viscosa que cristaliza tras el enfriamiento.

El producto resulta contener 20,20% de aluminio y 46,93 % de cloro, con una proporción Cl/Al de 1,77. El gas de hidrólisis contiene 15 moles % de n-butano.

EJEMPLO 4

El reactor descrito en el ejemplo 1 se carga con 134 g (0,54 moles) de sesquicloruro de etilaluminio y 40 g (1,48 átomos-gramo) de aluminio en polvo. Al reactor se añade gota a gota 1-hexeno, que se había pasado a través de un lecho de alúmina activa, manteniéndose el reactor a temperatura ambiente. Después de la adición de 45 g (0,53 moles) de 1-hexeno, la lechada de color naranja rojizo resultante se calienta a 100°C durante 7 horas. La presión de vapor, que inicialmente era de 2,1 kg/cm² relativos a 100°C, disminuye a 1,54 kg/cm² relativos en la primera hora y permanece a dicha presión durante el resto de la reacción.

El análisis del producto rojo, transparente, final, demuestra que la proporción Cl/Al había descendido a 1,46 desde el valor inicial de 1,53 en la muestra de sesquicloruro usada. El producto de hidrólisis resultó contener n-hexano.

EJEMPLO 5

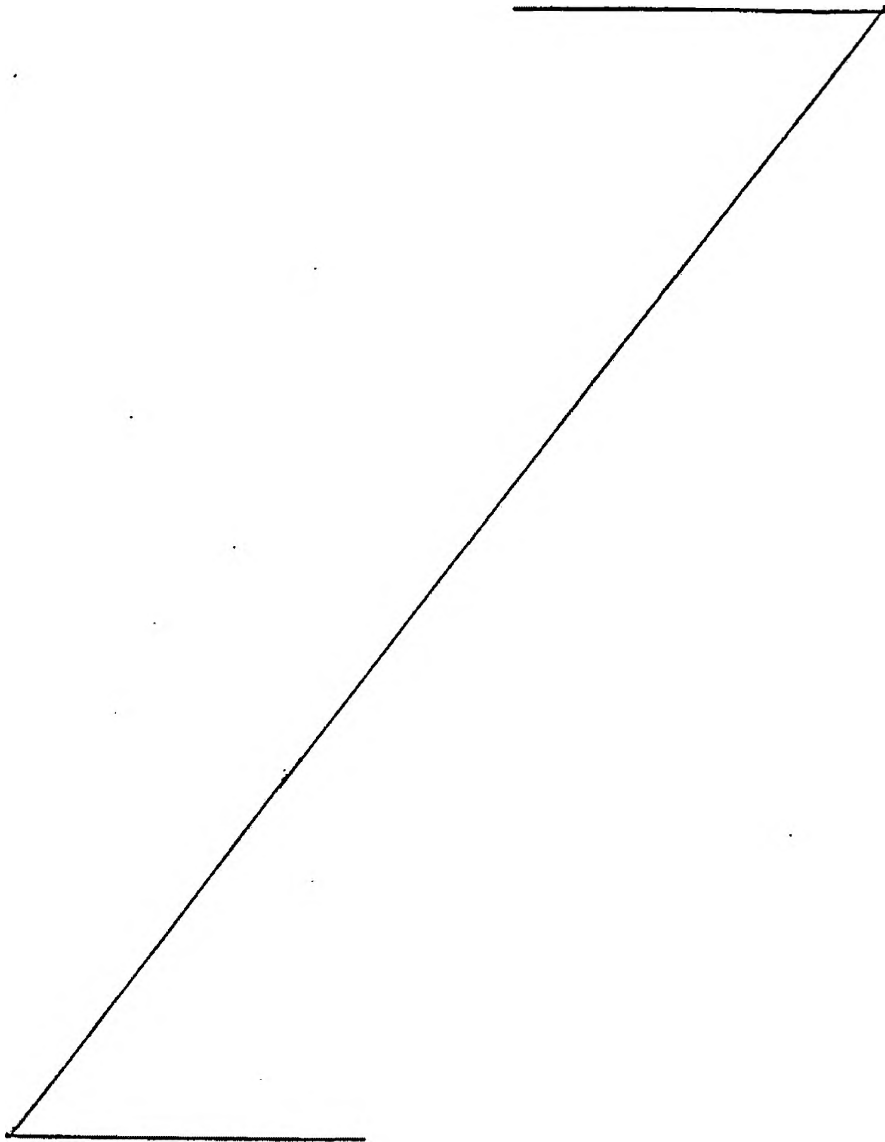
El reactor descrito en el ejemplo 1 se carga con 30 g (1,48 átomos-gramo) de aluminio en polvo y 100 gⁱ (0,375 moles) de tribromuro de aluminio anhidro. A la botella se transfieren 150 g de metilciclohexano y el reactor se coloca en un baño de aceite a 95°C durante 30 minutos antes de añadir la olefina. Se alimenta propileno en la cantidad necesaria al espacio de vapor, a una presión de 2,1 kg/cm² relativos. El reactor se agita hasta que cesa el consumo de propileno. Como disolvente se elige metilciclohexano debido a la elevada solubilidad del tribromuro de aluminio. Se experimenta una pequeña cantidad de isomerización a dimetilciclopentanos, pero ésto no afecta de modo adverso a la preparación del compuesto de aluminio. La proporción Br/Al del producto es sustancialmente inferior a 3 en función de la cantidad de propileno añadido.

EJEMPLO 6

Este ejemplo se realiza para demostrar la utilidad de los nuevos compuestos como co-catalizadores de polimerización. El producto destilado del ejemplo 2 se ensaya como co-catalizador con tricloruro de titanio para la polimerización de propileno. La polimerización se efectua con una carga inicial de hidrógeno a 0,56 kg/cm² absolutos, siendo la presión total de 9,8 kg/cm² relativos, la temperatura de 70°C y la proporción de aluminio/titanio de 2. El tiempo de experimentación es de 4 horas. Por gramo de TiCl₃ se preparan 105 g de polímero, con un índice isotáctico de 61. En un segundo experimento, realizado bajo las mismas condiciones, pero con la adición de trietilaluminio para ajustar la proporción Cl : Al a 1,01, la actividad del catalizador aumenta a 1.170 g de polímero por gramo de TiCl₃, pero el índice isotáctico disminuye a 48.

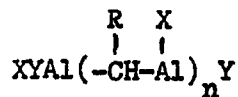
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar compuestos de organoaluminio, de fórmula:



5 en la que X es un halógeno, Y es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo o un halógeno, R es un grupo alquilo con 2 a 9 átomos de carbono y n es un entero de 1 a 10, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de aluminio seleccionado del grupo consistente en dihaluros de alquilaluminio, sesquihaluros de alquilaluminio, trihaluros
10 de aluminio y sus precursores, con una mono-olefina terminal que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, en presencia de aluminio metálico.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de aluminio es un dihaluro de alquilaluminio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de aluminio es dicloruro de metilaluminio.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de aluminio es dicloruro de etilaluminio.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de aluminio se prepara in situ por reacción de un haluro de alquilo con aluminio metálico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de aluminio es un sesquihaluro de alquilaluminio.

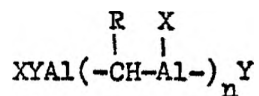
7.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

racterizado porque el compuesto de aluminio es un trihaluro de aluminio.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina es propileno.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 50 a 150°C aproximadamente.

10.- Procedimiento para polimerizar una mono- o di-olefina en presencia de un catalizador de tipo Ziegler de múltiples componentes, teniendo como uno de los componentes un compuesto de organoaluminio, caracterizado porque como compuesto de organoaluminio se utiliza un compuesto de fórmula:



en la que X es un halógeno, Y es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o un halógeno, R es un grupo alquilo con 2 a 9 átomos de carbono y n es un entero de 1 a 20, a condición de que cuando X e Y son ambos halógeno o cuando Y es metilo, R es un grupo alquilo de cadena recta con 2 a 9 átomos de carbono en la cadena principal.

11.- Procedimiento para preparar compuestos de organoaluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1973
TEXAS ACRYLS, INC.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Díaz