

222836

P.- 13.366.-

"Höhere Olefine M"



1955

222836

7 DIC. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA ANONIMA y PROF. DR. DR. e.h. HARL
ZIEGLER, entidad italiana la 1ª y el 2º de nacionalidad
alemana, establecida la 1ª en Via F. Turati 18, Milán,
Italia y el 2º en Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mulheim-Nubr,
Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIME-
ROS ELEVADOS LINEALES DE ESTRUCTURA REGULAR A PARTIR DE
ALFA-OLEFINAS "

=====

Seña reivindicado con anterioridad la produc-
ción de polimeros sólidos del propileno con característi-

222 836



cas particulares y una regularidad considerable de estructura y cristalinidad, es decir, propiedades completamente diferentes de las de polímeros del propileno conocidos anteriormente.

5 Se ha descubierto ahora, que, no solamente es posible aumentar considerablemente la velocidad de polimerización del propileno, sino también polimerizar además del propileno, otras alfa-olefinas que contienen al menos un grupo vinílico, y que incluso en este caso es posible obtener polímeros que presentan una regularidad excepcional de estructura.

10 Tales regularidades considerables de estructura provocan en muchos casos la formación de polímeros sólidos con una cristalinidad elevada.

15 Este hecho es sorprendente porque todos los polímeros conocidos de alfa-olefinas (propileno, butileno, etc.) que contienen, después de la polimerización sucesiones regulares de átomos de carbono asimétricos, normalmente no son sólidos, incluso si su peso molecular es elevado, y cuando son sólidos (polistireno), no son jamás, que se sepa, cristalinos.

20 En muchas publicaciones científicas se precisa también que tales polímeros no pueden ser cristalinos a causa de posibles orientaciones diferentes estéricas de los átomos de carbono que consisten en la cadena principal.

25 Nadie ha conseguido hasta ahora obtener

222 836



polímeros de alfa-olefinas, en los cuales la sucesión de las configuraciones estéricas de los átomos de carbono en la misma cadena presente una regularidad tal que sea posible obtener productos cristalizables.

5 En efecto, solamente en el caso en que un átomo de hidrógeno del grupo vinílico esté sustituido por átomos, o grupos de pequeñas dimensiones (fluor, hidróxilo) había sido posible obtener polímeros cristalinos porque en estos, aún conteniendo en la cadena principal átomos de carbono con una configuración estérica diferente, dispuestos irregularmente, no obstante, a causa de las pequeñas dimensiones de los grupos de sustitución, la tendencia a la cristalización de las cadenas parafínicas principales no era perturbada suficientemente. Para el caso del propileno, la presencia de átomos de carbono asimétricos unidos a un grupo metílico hacía ya aparecer sorprendentemente la posibilidad de obtener polímeros cristalinos. Todavía más sorprendente parece ahora el hecho de que por el presente invento es posible
10 obtener polímeros cristalinos con monómeros vinílicos, en que el radical enlazado al grupo vinílico, tiene dimensiones aun mayores que el grupo metílico.

15 Según el presente invento, es posible obtener polímeros cristalinos a partir de alfa-olefinas, si la polimerización tiene lugar en un mecanismo de catálisis que puede inducir las moléculas de los monómeros a disponerse con una orientación particular con relación al agente de polimerización y a la parte reactiva de la cadena en crecimiento.

222 836



5 Por el contrario, no es posible conseguir polímeros cristalinos de las alfa-olefinas si la polimerización tiene lugar con un mecanismo de radicales libres, incluso si éstos son asimétricos, porque la molécula del monómero que se une a la extremidad de la cadena en crecimiento está libre para disponerse con orientaciones espaciales diferentes con relación a la propia cadena. En efecto, las tentativas hechas anteriormente mediante el empleo de radicales libres asimétricos no han conducido a resultados positivos.

10 Incluso en el caso de catalizadores de tipo iónico (como el cloruro de aluminio, el fluoruro de boro, etc.) aunque el crecimiento tenga lugar según un mecanismo diferente del de radicales libres, no se han
15 obtenido hasta ahora polímeros cristalinos de alfa-olefinas. Solamente en el caso de los éteres vinílicos, en que el catalizador puede ejercer un efecto específico de orientación sobre el grupo étereo, se han obtenido, operando con precauciones particulares, polímeros que
20 presentan una débil cristalinidad, pero en ciertos casos muy sensible.

25 Se ha descubierto ahora que es posible obtener polímeros cristalinos de las alfa-olefinas, si se hacen polimerizar éstas por un agente de polimerización que actúa de tal modo que la olefina deba insertarse en el enlace entre un metal polivalente y un carbono de la cadena de crecimiento orientándose no sólo a



causa de la polarización del doble enlace (como en el caso general de la polimerización del tipo α -olefina) sino también por razones estéricas debidas a la configuración particular del complejo formado por el agente de polimerización con la cadena en crecimiento. Se puede pensar, en efecto, que el grupo $\text{CH}_2=$ de la alfa-olefina sea quimio-adsorbido selectivamente sobre el catalizador sólido o sobre la parte inorgánica del complejo catalizador-polímero, orientando la reacción entre el átomo de carbono del grupo $=\overset{\text{H}}{\text{C}}_{\text{R}}$ de la olefina y el grupo terminal $=\text{CH}_2$ de una cadena alcoholica en crecimiento, unida al metal polivalente del agente de polimerización. Se ha encontrado que tal orientación particular de las moléculas del monómero en la polimerización se produce por ejemplo, cuando se emplean como agentes de polimerización los productos de la reacción entre un compuesto alcoholico de aluminio y los compuestos reactivos del titanio, como el tetracloruro de titanio.

Catalizadores análogos, aunque en general menos activos, se obtienen reemplazando el titanio por otros metales polivalentes, pertenecientes al primer subgrupo de los grupos IV al VI del Sistema Periódico, y los aluminio-Alcoholes, por compuestos alcoholicos de otros metales con propiedades semejantes como los cinc-alcoholes y los magnesio-alcoholes.

Se ha descubierto también que pueden prepararse agentes de polimerización excelentes emplean-

222 836



5 do un aluminio-trialcoholo, o derivados alcohólicos de aluminio en los cuales las valencias del aluminio están saturadas solamente en partes por radicales alcohólicos como por ejemplo un monocloruro de aluminio-dialcoholo o un alcoholato de aluminio dialcoholo, etc.

Se logran tiempos de polimerización muy cortos si el agente de polimerización se preparan según detalles particulares que forman uno de los objetos del presente invento.

10 Las relaciones entre el titanio y el aluminio más elevadas que las propuestas anteriormente por Ziegler para la polimerización del etileno, conducen a un aumento de la actividad de los catalizadores, lo cual permite la polimerización del rpropileno, pero
15 ello no es todavía suficiente para polimerizar con rápidos interesante otras alfa-olefinas como el estireno, buteno-1, etc.

20 Se ha encontrado ahora que la velocidad de polimerización puede aumentarse de un modo muy considerable en el caso del propileno; si el agente de polimerización se prepara en presencia de las olefinas de polimerizar y en particular, en el caso de agentes de polimerización que contienen titanio, a una temperatura superior a la ambiente.

25 Este invento es muy importante, porque permite polimerizar con velocidades considerables incluso alfa-olefinas que no polimerizan en absoluto o que po-

222 836



5561 570 2 7

limerizan con velocidades muy pequeñas con los catalizadores arriba indicados.

5 El agente de polimerización preparada de acuerdo con este método, contiene, unidos a los metales polivalentes, cloro u otros halógenos u otros grupos monovalentes que al principio estaban unidos al titanio o al aluminio, así como grupos alcohólicos de diferentes composición que forman un complejo ciertamente asimétrico. Cuando, por ejemplo, el agente de polimerización es preparado, sin adición previa de olefinas, por reacción entre el tetracloruro de titanio y un aluminio-trialcoholo, se observa la formación de un precipitado negro que contiene titanio, aluminio, halógenos y grupos alcohólicos en proporciones que dependen de las condiciones de preparación. El precipitado contiene grupos alcohólicos que tienen un número de átomos de carbono superior al de los alcohilos contenidos en el aluminio-alcoholo de partida. Así, si no hace reaccionar un mol de aluminio-trietilo con 0,75 moles de tetracloruro de titanio en una solución de hidrocarburos saturados no volátiles, se desprende un gas que se compone sobre todo de etano y que contiene un pequeño porcentaje de etileno, butileno e hidrógeno y un producto negro precipita.

10

15

20

25 Este último se inflama espontáneamente al aire y por descomposición con agua o alcoholes desarrolla un gas que contiene sobre todo hidrocarburos saturados de cadena no ramificada, con un número medio de



átomos de carbono de 3 y que contiene cierto porcentaje de hidrógeno (sobre todo etano y butano normal).

5 Si, por el contrario, el agente polimerización se prepara en presencia de alfa-olefinas libres y, con preferencia, en caliente, se obtiene también un precipitado negro, pero que contiene desde que se forma grupos alcohilos más largos ramificados, con un porcentaje en peso inferior de titanio y que prácticamente es un agente catalítico mucho más activo que el preparado en ausencia de olefinas libres.

10 Esto confirma la interpretación dada al mecanismo de polimerización.

15 de/ Puede resultar que convenga preparar el agente polimerización en presencia de una concentración elevada de olefinas en fase líquida. En el caso de olefinas líquidas a la temperatura de polimerización se puede disolver el compuesto de aluminio-alcoholo en las olefinas líquidas y añadir luego, con preferencia a una temperatura superior a la ordinaria, el compuesto de titanio.

20 En algunos casos, la reacción es muy violenta y se tiene en considerable aumento de la temperatura. Conviene particularmente en estos casos añadir el compuesto de titanio poco a poco o de un modo continuo y siempre en pequeñas cantidades por unidad de tiempo, de manera que se pueda controlar la temperatura de polimerización. El procedimiento que constituye el obje-

222 836



to del presente invento presenta la característica sorprendente de ser esencialmente selectivo para las alfa-olefinas. Resulta en efecto que incluso si se emplea una mezcla de alfa-olefinas y de olefinas que carecen de grupo vinílico, las macromoléculas producidas en la polimerización contienen, al menos para largos trozos de cadena, sucesiones regulares de grupos que proceden solamente de las alfa-olefinas, con una configuración estérica igual de los átomos de carbono asimétricos. Por ejemplo, si se polimeriza una mezcla de 1. buteno y 2, buteno, la parte cristalina del polímero obtenido no es diferente de la que se obtiene polimerizando por este mismo procedimiento el buteno-1 puro, al paso que la mezcla residual de los monómeros se enriquece en buteno-2.

Si se emplea, como compuesto de aluminio alcohílico, el aluminio-tri-otilo, una parte del etileno, que puede ser proporcionada por éste reemplazando el etileno por otra olefina, se vuelve a encontrar en los productos de polimerización. La mayor parte de ésta está contenida en los productos de polimerización menos cristalinos, como ha resultado del examen de la relación entre los grupos metílicos y metilénicos, por medio de espectrografía al infrarrojo, en las diferentes fracciones obtenidas por extracción mediante disolventes del producto de polimerización. Ha resultado que empleando para la producción del agente de polimerización en lugar de aluminio trietilo, un compuesto de aluminio alcohílico, en el cual los grupos alcohólicos tienen un

222 836



5 números de átomos de carbonos superior a dos, se obtienen
polímeros que presentan una mayor porcentaje de fraccio-
nes de viscosidad intrínseca más elevada. En el caso de
que se emplee un aluminio-alcoholo, en el cual los gru-
pos alcohólicos tienen el mismo número de átomos de car-
bono que la olefina a polimerizar, se obtienen polímeros
con la regularidad de estructura más elevada. Como se
describe en los ejemplos, un polímero de propileno, ob-
tenido empleando como agente de polimerización el pro-
10 ducto de reacción de aluminio trirpropilo y tetracloruro
de titanio, presentaba una viscosidad intrínseca de 2,52
cc/g. Tal producto no fraccionado podía ser hilado y da-
ba fibras con buenas propiedades mecánicas, al paso que
un producto preparado en las mismas condiciones, pero en
15 presencia de aluminio-trietilo, presentaba una viscosi-
dad intrínseca más baja (1,34 cc/g). Este último no da
buenas fibras más que después de separar fracciones más
bajas.

20 La polimerización puede efectuarse a dife-
rentes temperaturas y, a diferencia de los procedimien-
tos que emplean como iniciadores radicales libres, pue-
de dar productos de elevado peso molecular, incluso ope-
rando a temperaturas relativamente elevada y con bajas
velocidades de polimerización. Bajo este punto de vis-
25 ta, el procedimiento que constituye el objeto de este
invento diferente esencialmente de los procedimientos co-
nocidos de polimerización de olefinas asimétricas. Inclu-

222 836



5 so polímeros de alfa-olefinas del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$ superiores al propileno obtenido según el presente invento, pueden dar productos cristalinos. Con el aumento de l-a longitud del radial R, se observa que la temperatura de paso del estado cristalino al estado amorfo disminuye, aun cuando el propileno presenta una excepción con relación al polietileno, porque permanece cristalino a temperaturas mayores. El poli-butileno-1 presenta una temperatura de desaparición de la estructura cristalina inferior a la de los polipropilenos.

10 Con relación al polietileno, sea el polipropileno, sea el poli-1-buteno, presenta al estado estirado una mayor capacidad de deformación reversible. Aumentando el número de átomos de carbono del radial alifático R, el polímero, aun teniendo una regularidad considerable de constitución, tiende siempre a convertirse en elastómero, cuyas moléculas, por estirado, tienden a disponerse paralelamente tomando una estructura cristalina orientada.

20 Por ejemplo, el polihexeno presenta propiedades análogas a las de un elastómero no vulcanizado y características de alta elasticidad. Deformado por tracción, presenta alargamientos muy grandes y adquiere una mayor resistencia después de haber sufrido un alargamiento rápido por tracción.

25 Si se copolimerizan una alfa-olefina y pequeñas cantidades de otra olefina, el polímero elevado obtenido presenta todavía una cierta cristalinidad del

222 836



tipo de la del polímero de la alfa-olefina.

5 El grupo R de la olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$ puede ser también cíclico, como por ejemplo el ciclohexilo, el ciclohexilo, el fenilo etc. Existe interés particular por el polímero que se obtiene según el presente invento del estireno, porque contiene macromoléculas de estructura regular y con una configuración estérica igual al menos para largos trozos de cadena, de los átomos de carbono asimétricos. Los polímeros sólidos del estireno son cristalinos y presentan una temperatura muy alta de fusión, considerablemente superior a la de los polímeros conocidos hoy en día del estireno puro y una mayor masa específica. La tendencia notable a la cristalización, sobre todo en las muestras orientadas por tratamientos mecánicos, de los polímeros de las alfa-olefinas, obtenidos según el presente invento, presenta interés particular para la producción de fibras. Por ejemplo, en el caso de los propileno, si la polimerización se efectúa de modo que se obtenga un peso molecular medio elevado (viscosidad intrínseca de las soluciones superior a 2,5 cc/g) el producto obtenido puede ser bien orientado por extrusión en caliente, y de esta manera es posible obtener fibras con una buena resistencia mecánica, después de estirado en frío, sin que sea necesario eliminar antes de la extrusión las partes de peso molecular más bajo.

20 Por ejemplo, el producto obtenido como en el ejemplo 2 puede ser presado tal cual y luego ser

222 836



expulsado a través de una hilera a una temperatura de 170-200°C. Esta extrusión puede hacerse por acción de una presión de algunas atmósferas de nitrógeno. Los filamentos continuos así obtenidos presentan características mecánicas que dependen de la relación de estirado así como del diámetro del hilo.

Se han encontrado para productos no fraccionados obtenido como en el ejemplo, 2, expulsados en caliente con una presión de 1-2 atmósferas de nitrógeno, los resultados siguientes:

diámetro inicial del hilo.	% de estirado en frío.	Carga de ruptura con relación a la sección inicial .	Alargamiento de rotura.
----------------------------	------------------------	--	-------------------------

0,5 mm	0	2,3K/.mm ²	520%
--------	---	-----------------------	------

0,2 mm	400%	30 " "	50%
--------	------	--------	-----

(+) después de estirado en frío.

El mismo producto, si se fracciona primero para eliminar las partes de peso molecular menor, da un material que posee características mecánicas superiores, pero cuya extrusión es más difícil, a menos que se opere a temperaturas y presiones mayores. En efecto, el producto de peso molecular más bajo actúa entonces como plastificante y favorece la orientación de las moléculas durante la extrusión reduciendo la viscosidad de la masa.

Pero si las partes de peso molecular me-

222 836



5 nor son eliminadas después de la formación del hilo, por ejemplo, haciendo pasar los hilos antes y después del estirado por un disolvente, (por ejemplo, éter etílico) que retira los polímeros de bajo peso molecular y que sensiblemente no infla la parte restante, el hilo presenta después de la eliminación del disolvente mejores propiedades mecánicas.

10 % de alargamiento por esterida en frío Diámetro inicial del hilo Carga de rotura con relación a la sección inicial % de alargamiento de rotura.

	Diámetro inicial del hilo	Carga de rotura con relación a la sección inicial	% de alargamiento de rotura
0	0,6 mm	3,5 Kr/mm ²	470%
150	0,25 "	20,5 "	130%
0	0,1 "	12,7 "	500%
300	0,05 "	52 "	50%

20 Se llega por tanto fácilmente a cargas de rotura de más de 70 KG/mm² con relación a la sección de rotura. El hilo fuertemente estirado presenta valores excepcionales elevados del alargamiento reversible así como otras análogas con la lana. Con relación a esta última, los filamentos de polipropileno obtenidos según este invento pueden tener características mecánicas mejores.

25 Es preciso observar que los filamentos de polipropileno tienen un compartimento muy interesante en el estirado, porque en ciertos casos pueden no pre-

222836



sentar un punto de relajamiento, al cual corresponde un máximo en el diagrama esfuerzo-alargamiento.

5 También el polibutileno-1 presenta la propiedad de poder ser hilados fácilmente y de dar fibras que pueden ser estiradas en frío, con buenas características mecánicas y una gran elasticidad.

10 Con relación al polipropileno presenta la característica de ser menos estable desde el punto de vista dimensional a las temperaturas elevadas, porque tiende a perder la cristalinidad a temperaturas inferiores a aquellas a las cuales la pierde el polipropileno, Las características particulares mecánicas, químicas, eléctricas y elásticas de muchos de las α -olefinas hacen que estos materiales sean ventajosamente aplicables a los husos más variados, por ejemplo, como materias plásticas para la producción de cables y de aislantes eléctricos para la producción de cuerdas que pueden flotar en el agua etc. El polipropileno y el polibutileno presentan en estado orientado valores absolutamente excepcionales de elasticidad.

15 Los polímeros y copolímeros de las α -olefinas más largas que el 1-buteno presentan un mayor interés en los empleos como elastómeros.

20 Ahora vamos a dar algunos ejemplos con fines ilustrativos y no limitativos del invento.

222 836



1955

E J E M P L O I.

=====

5 En un autoclave de acero inoxidable 18/8 de 2.150 c.c. se introducen 600 c.c. de disolvente (una mezcla de heptano-iso-octano) que contienen 11,4 grs. de aluminotrietilo. Se añaden 325 grs. de propileno y se calienta la mezcla a 60°C. A esta temperatura se introducen en el autoclave 3,6 grs. de tetracloruro de titanio disueltos en 50 c.c. de disolvente, subiendo la temperatura espontáneamente en algunos minutos hasta 113°C y bajando luego lentamente. Después de haber alcanzado 80°C se añaden todavía 1,8 grs. de tetracloruro de titanio disueltos en 50 c.c. de gasolina; se tiene de nuevo un aumento de temperatura, aún cuando inferior al primero. Se deja el autoclave en agitación durante unas dos horas. Se enfria luego a 60°C y se eliminan los gases residuales.

15 El agente de polimerización se descompone introduciendo en el autoclave 150 c.c. de metanol. Se deja el autoclave bajo agitación durante unos minutos y se retiran luego los productos de reacción constituidos por una masa sólida embebida en metanol y en gasolina. La masa se deslía en éter y se trata con ácido clorhídrico para eliminar la mayor parte de los productos inorgánicos presentes, se coagula luego mediante metanol y se filtra. De este modo se obtienen 282 grs. de un producto sólido y blanco ^{que/} se ablanda a unos 130-140°C. El



rendimiento de polipropileno sólido con relación al propileno introducido es de 87%; el rendimiento con relación al propileno transformado es de más de 95%.

5 El polímero obtenido se fracciona por extracción en caliente con disolventes empleando sucesivamente acetona, éter dietílico y heptano normal.

10 El extracto para acetano corresponde a 7,9% del polímero obtenido y está constituido por productos oleosos de bajo peso molecular. El extracto por éter correspondiente a 40,5% del polímero obtenido y está constituido por un sólido amorfo cuachutoso. En una solución en tetralina a 135°C presenta una viscosidad intrínseca de 0,49 (que corresponde a un peso molecular de 11.000 aproximadamente). El extracto por heptano corresponde
15 a 24,4% del polímero obtenido y está constituido por un sólido parcialmente cristalino que presenta una viscosidad intrínseca de 0,64. El residuo de las extracciones citados representan 27,2% del polímero, y está constituido por un sólido pulverulento muy cristalino, con un punto de transición de primer orden a unos 160°C. En soluciones en tetralina a 135°C presenta una viscosidad intrínseca de 1,77 que corresponde a un peso molecular de 78.000).

20 E J E M P L O II.

25 En un autoclave de 2.150 c.c. se introducen 530 c.c. de gasolina que contienen 15,6 grs. de aluminio-tripropilo y 275 grs. de propileno. Se calienta

222 336



5 el autoclave a 70°C y a esta temperatura se añaden 3,6
grs. de tetracloruro de titanio disuelto con gasolina.
La temperatura sube espontáneamente a 95°C. Se deja que
baje de nuevo a 80°C y se hace una nueva adición de 1,8
grs. de tetracloruro de titanio. El autoclave se deja
luego en agitación durante 4 horas manteniendo la tempe-
ratura a 80°C. Operando a continuación como en el ejem-
plo 1 se obtienen 209 grs. de polímero sólido. Este po-
límero purificado no fraccionado, comienza a ablandarse
a 140°C. El rendimiento con relación al propileno intro-
ducido es de 76%.

10 El rendimiento con relación al propileno
transformado es de más de 95%.

15 El extracto por acetona corresponde a 7,1%
del polímero obtenido y está constituido por productos
oleosos de bajo peso molecular. El extracto por éter
corresponde a 32,4% del polímero y está constituido por
un producto sólido amorfo, de aspecto cauchutoso, con
una viscosidad intrínseca de 0,9. El extracto por hep-
tano corresponde a 19,1% del polímero obtenido y está
20 constituido por un sólido amorfo parcialmente cristali-
no con una viscosidad intrínseca de 0,95. El residuo de la
extracción correspondiente a 41,4% del polímero obteni-
do y está formado por un sólido pulverulento, muy cris-
talino en el exámen de los rayos X, con una viscosidad
25 intrínseca de 4,6 y un punto de ablandamiento de unos
180°C.



Las características mecánicas de las muestras obtenidas de estos productos, conforme a su mayor viscosidad, son mejores que las de las muestras obtenidas según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

E J E M P L O III.

5 En un autoclave de 2.150 c.c. se introducen
500 c.c. de gasolina que contienen 12 grs. de monóxido de
óxido de aluminio-dietílico y 310 grs. de propileno. Se
calienta el autoclave a 60°C y se añaden en dos tiempos
3,6 grs. y luego 1,8 grs. de tetracloruro de titanio dis-
10 uelto en gasolina. La reacción tiene lugar de un modo
análogo al descrito en los ejemplos anteriores y el pro-
ducto de la reacción que resulta está constituido por 248
grs. de polipropileno blanco y sólido. El rendimiento
con relación al propileno introducido es de 80 %. El
15 rendimiento con relación al propileno transformado es
aproximadamente de 95%.

20 El extracto para acetona, constituido por
productos oleosos, corresponde a 15% del polímero obte-
nido. El extracto por éter, constituido por un sólido
amorfo de aspecto cauchutoso, corresponde a 44% del poli-
mero obtenido y tiene una viscosidad intrínseca de 0,4.
El extracto por heptano corresponde a 15,4% del polipropi-
leno obtenido y está constituido por un sólido parcialmen-
te cristalino con una viscosidad intrínseca de 0,78.



El residuo de la extracción corresponde a 14,4% del producto obtenido, tiene una viscosidad intrínseca de 1,53 y se presenta muy cristalino en el examen a los rayos X.

E J E M P L O IV.

=====

5 En un autoclave de 2150 c.c. se introduce una solución de 11,4 grs. de aluminio-trietilo en 500 c.c. de gasolina. Se añaden luego 267 grs. de propileno y se calienta hasta 68°C. A esta temperatura se introduce en el autoclave la solución de 6,8 grs. de isopreno en 100 cm³ de gasolina. Se añaden inmediatamente 3,6 grs. de tetracloruro de titanio en 50 c.c. de gasolina. Se observa un aumento de temperatura de unos 10°C. Se efectúan a continuación todavía dos adiciones de tetracloruro de titanio. Unas seis horas después del comienzo de la reacción se descomponen en catalizador con 100 grs. de metanol y se descargan los gases residuales. El polímero obtenido se depura como en el ejemplo I, y se obtienen 225 grs. de producto sólido y blanco, con una transformación de 82% con relación a la misma de las olefinas y diolefinas presentes. El producto absorbe bromo y presenta una cristalinidad inferior a la que presentan los polímeros obtenidos en las mismas condiciones con el propileno solamente.

E J E M P L O V.

=====

5 En un autoclave de 2150 c.c. de capacidad no introduce la disolución de 11,4 grs. de aluminio-trietilo en 500 c.c. de esencia y 320 grs. de una mezcla de propileno y propano, conteniendo 15% de propano . Se calienta la mezcla hasta 71°C y se introducen a continuación 3,6 grs. de tetracloruro de titanio disueltos en 50 c.c. de gasolina. La temperatura sube espontáneamente hasta 108°C y desciende de nuevo lentamente a continuación. Después de una hora aproximadamente se añaden todavía 1,8 grs tetracloruro de titanio disueltos en gasolina y se observa un aumento menor de temperatura. Unas tres horas después de la primera adición de tetracloruro de titanio se introduce en el autoclave metanol y se descarga el gas que no ha reaccionado. El producto de reacción, purificado como en el ejemplo 1, está constituido por 200 grs. de polímero blanco y sólido. El rendimiento con relación al propileno introducido es de 73%; el rendimiento con relación al propileno transformado es de 93%; el polipropileno obtenido presentan propiedades prácticamente idénticas a las del polímero obtenido con propileno puro.

10

15

20

E J E M P L O VI.

25 En un autoclave de 435 c.c. se introducen 110 c.c. de gasolina que contiene 5,7 grs. de aluminio-tietrilo y 97 grs. de propileno. Se calienta el au-

222 836



5 toclave a 62°C y se introducen a continuación 3,6 grs. de acetilo acetato de cromo disuelto en 50 c.c. de benceno anhidro. Se observa un ligero aumento espontáneo de temperatura; después de dos horas se añaden todavía 3,6 grs. de acetilacetato de cromo y se continúa agitando el autoclave manteniendo la temperatura entre 80 y 90 ° durante 10 horas. Operando como en los ejemplos anteriores, se obtienen solamente pequeñas cantidades de producto sólido cristalino.

10 E J E M P L O VII.
=====

15 En un autoclave de 435 c.c. se introducen 160 c.c. de gasolina que contienen 5,7 grs. de aluminio-trietilo y 85 grs. de buteno-1 (Philips technical grade). Se calienta el autoclave a 85° C y se introducen luego 1,8 grs. de tetracloruro de titanio disueltos en 35 c.c. de gasolina. Se registra un aumento espontáneo de temperatura de algunos grados.

20 Después de una hora aproximadamente se hace una adición interior de tetracloruro de titanio disuelto en gasolina y se tiene un aumento espontáneo de la temperatura de unos 10°C. Se deja el autoclave en agitación durante algunas horas entre 90 y 98°C y operando luego como en los ejemplos anteriores se obtienen 10 grs. 25 de un producto sólido blanco que se ablanda a 110° C y se presenta cristalino al examen de los rayos X. El residuo de la extracción con éter correspondiente a 46%

222 836



El extracto con acetona, correspondiente a 14% del polímero obtenido, está constituido por productos oleosos de bajo peso molecular.

5 El extracto con éter, correspondiente a 35,5% del polímero obtenido, está constituido por un sólido amorfo, de aspecto cauchutoso, con una viscosidad intrínseca de 0,35 (correspondiendo a un peso molecular de aproximadamente 7000).

10 El residuo de la extracción de éter puede extraerse completamente caliente con heptano normal, y está constituido por un sólido altamente cristalina, con un punto de fusión de 125°C y una viscosidad intrínseca de 1,02 (correspondiendo a un peso molecular de 33.000 aproximadamente).

15 E J E M P L O IX.
=====

20 Se hacen hervir a reflujo 25 grs. de hexanoel disueltos en 24 grs. de hexano, conteniendo 5,7 grs. de aluminio-trietile en un matraz de 500 c.c. provisto de agitador en atmósfera de nitrógeno. Se añade luego 1,8 grs. de tetracloruro de titanio disueltos en hexano y se deja hervir a reflujo durante 5 horas. La solución obtenida después del enfriamiento se trata con metanol, y luego con ácido clorhídrico diluido y finalmente se seca. El polímero formado corresponde a una
25 transformación de más de 50% del hexano empleado. Este polímero es soluble en gasolina y éter y muy poco en metanol.

222 836



1955

1 DIC 1955

La parte insoluble en metanol presenta propiedades de viscosidad y elasticidad muy marcadas.

E J E M P L O X.

5 En un autoclave de 2150 c.c. se introduce, en una atmósfera de nitrógeno, la disolución de 11,4 grs. de aluminio-trietilo en 400 c.c. de heptano normal y 250 grs. de estirano monómero. Se calienta el autoclave hasta 68°C y a esta temperatura se inyecta en el autoclave en atmósfera de nitrógeno una solución de 5,4 grs. de tetracloruro de titanio en 50 c.c. de heptano. Después de tres horas, durante las cuales la temperatura ha sido mantenida entre 68 y 70°C se inyecta en el autoclave una solución de 3,8 grs. de tetracloruro de titanio en 50 c.c. de heptano.

15 Seis horas después de la primera adición de tetracloruro de titanio se bombea en el autoclave 100 c.c. de metanol y se descarga luego en producto de la reacción, que se presenta como líquido viscoso, que contiene en suspensión en polvo fino.

20 La masa de reacción recibe luego la adición de ácido clorhídrico para solubilizar los productos inorgánicos presentes. Por adición de una fuerte cantidad de metanol se obtienen por coagulación un polímero que se filtra y trata luego con acetona acidificada por ácido clorhídrico. De este modo se solubiliza el poliestireno amorfo así como las eventuales impurezas inorgánicas todavía presentes.

222 236



1955

5 El residuo de los tratamientos par acetona
se se-ca luego al vacio en caliente y se obtienen asi 30
grs. de polistireno, constituido por un polvo blanco que
se presentan fuertemente cristalino en el examen con los
10 rayos X. El polistireno cristalino obtenido tiene un pe-
so molecular de 2.800.000 aproximadamente (determinado se-
gún medidas viscosimétricas en benzeno a 25°C) densidad
1,08, y un punto de transición de primer orden superior
a 210°C. Los disolventes empleados en la purificación
y polimerización son luego concentrados en el vacio en
caliente hasta pequeño volumen y finalmente son adicio-
nados con metanol. Se precipita así el polímero amorfo
que se aísla por filtración y se seca al vacio en calien-
te. De este modo se obtiene 50 grs. de polímero sólido
15 amorfo, con un peso molecular de 10.000 aproximadamente .

La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en Italia, con fecha 27 de Julio de 1954, ba-
jo el núm. 25.109, se acoge a los beneficios del Articu-
lo 51 del vigente Estatuto-Ley, sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

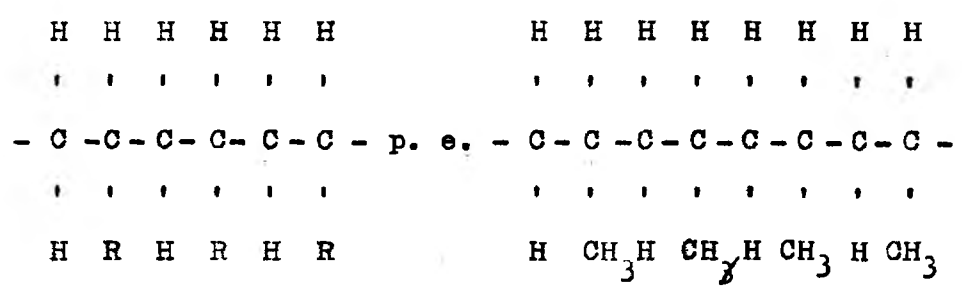
20 Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de la presente solici-
tud de Patente de Invención en España por VEINTE años son
los siguientes:

222836

222 836



12.- Un procedimiento para la polimerización de hidrocarburos no saturados asimétricas con relación al doble enlace, con 3 átomos de carbono o más en el monómero, por ejemplo, del propileno, con obtención de polímeros de peso molecular medio, determinado por viscosimetría, superior a 20.000, constituidos por macromoléculas con sucesión esencialmente regular de grupos $-CH_2=CH-R-$, por ejemplo $-CH_2-CH CH_3-$ en largas cadenas lineales, que toman, al menos para largos trozos de molécula, una estructura regular,



donde los átomos de carbono "asimétricos" de cadenas principales, se encuentran en una configuración estérica ideotica sobre la misma cadena y que presentan t-tendencias considerable a la cristalización, caracterizado porque como agente de polimerización se emplea un producto sólido que contiene grupos alcohólicos fácilmente dissociables, unidos a átomos de un metal polivalente con configuración asimétrica.

22.- Un procedimiento para la producción de polímeros según el punto 1, caracterizado por el hecho

222 836

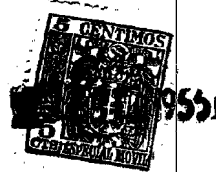


5 de que el agente de polimerización se prepara en presencia de una olefina asimétrica según los puntos 1 ó 2, de manera que se una al átomo de un elemento metálico polivalente en forma de radicales alcohólicos fácilmente dissociables.

10 32.- Un procedimiento según se reivindican en el punto 1, caracterizado porque estos polímeros se obtienen por medio de agentes de polimerización que contienen derivados alcohólicos de metales polivalentes o sus mezclas, particularmente el producto de reacción entre compuestos aluminios-alcohólicos y el tetracloruro de titanio, operando a una temperatura a la cual tiene lugar el crecimiento de las cadenas del compuesto metal-alcohólico, agente de polimerización, pero no tiene lugar su disociación más que de un modo despreciable.

15 42.- Un procedimiento para la producción de polímeros según los puntos anteriores, caracterizado porque los agentes de polimerización se preparan en presencia de la olefina asimétrica que se quiere polimerizar, por reacción entre un compuesto alcohólico de aluminio o de magnesio o de cinc, y un compuesto reactivo de los metales del primer subgrupo cuarto del sistema periódico.

20 52.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4, caracterizado porque la reacción que conduce a la formación del agente de polimerización se efectúa en una solución y porque como disolvente se em-



plea la olefina o una solución de esta en disolventes inertes.

5 62.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque el agente de polimerización se obtiene partiendo de un compuesto que puede definirse como de adición de una olefina asimétrica con hidruro de aluminio, haciendo reaccionar este compuesto con un compuesto de un metal capaz de dar un derivado metal-alcohílico más fácilmente disociable que el aluminio-alcoholo.

10 72.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque el agente de polimerización se prepara en presencia de una concentración elevada de la olefina que se desea polimerizar.

15 82.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4, caracterizado porque el metal perteneciente al primer subgrupo del grupo cuarto del sistema periódico se añade a la solución de olefina y de un compuesto aluminio alcohílico o magnesio-alcohílico o cinc-alcohílico a una temperatura superior a la ambiente e inferior a la de descomposición muy rápida del compuesto metal-alcohílico que actúa como agente de polimerización.

20 25 92.- Un procedimiento para la producción de polímeros según se reivindican en el punto 1, caracterizado porque se añade un compuesto reactivo de titanio,



como el tetracloruro de titanio, a una mezcla líquida previamente formada que contiene un compuesto aluminio-alcohólico y la olefina que se desea polimerizar.

5 10^a.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 9, caracterizado porque la adición del compuesto de titanio se efectúa a una temperatura superior a la ambiente y cercana a aquella a la cual se efectúa la polimerización con preferencia entre 50 y 100°C.

10 11^a.- Un procedimiento para la producción de polímeros según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque los polímeros que tienen una considerable regularidad de estructura y la propiedad de dar soluciones con una viscosidad intrínseca más elevada, se obtiene empleando en la preparación del agente de polimerización y según el punto 4, un compuesto aluminio-alcohólico en el cual los grupos alcohólicos tienen un número de átomos de carbono superior a dos y son con preferencia iguales a los que pueden derivarse de la olefina a polimerizar.

15 20 12^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, caracterizado porque el compuesto reactivo del metal polivalente perteneciente al primer subgrupo del grupo 4^o del sistema periódico, necesario para la preparación del agente de polimerización se introduce en el aparato de polimerización poco a la vez, o con preferencia de un modo continuo en el curso de la polimerización, evitando así un aumento ex-



cesivo y brusco de temperatura, debido al caracter exotérmico de la polimerización.

5 13º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, caracterizado porque la polimerización del compuesto reactivo del metal polivalente, con preferencia diluido con un disolvente inerte o con la misma olefina a polimerizar, se efectúa introduciéndolo poco a la vez o con preferencia de un modo continuo en el aparato de polimerización mantenido a una temperatura elevada comprendida entre 60 y 100°C, y porque incluso 10 a las temperaturas más elevadas se obtienen polímeros de altísimo peso molecular, operando siempre a altas velocidades de reacción.

15 14º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores 4 a 13, caracterizado porque en lugar del compuesto de elementos pertenecientes al cuarto grupo del sistema periódico, se emplea un compuesto reactivo de un metal del primer subgrupo de los 20 quinto o sexto del sistema periódico de los elementos.

15º.- Un procedimiento y productos según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizados porque como olefina asimétrica se emplea el propileno.

25 16º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 14, caracterizado porque se emplea como olefina el buteno-1.



17^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, en el cual como olefina se emplea hexeno-1.

5 18^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 14, caracterizado porque se parte de una mezcla de olefinas del tipo.



10 y porque por polimerización selectiva se obtienen los polímeros solamente de las olefinas que tienen el doble enlace terminal (alfa-olefinas).

15 19^a.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 18, caracterizado porque se parte de una mezcla de buteno-2 y de un euteno-1 y se polimeriza selectivamente solo el buteno-1 obteniendo polímeros elevados de estructura regular que en estado sólido presenta una cristalinidad elevada.

20 20^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores caracterizados porque como olefina se emplea un compuesto que contiene, unido al grupo vinílico, un grupo cíclico.

25 21^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos precedentes, caracterizado porque como olefina se emplea el estireno.

22^a.- Un procedimiento para la producción de hilos de polímeros del propileno, producidos particular-



5 mente según el punto 11, empleando por ejemplo, como aluminio-alcoholo, el aluminio-tripropilo, caracterizado porque la mezcla de polímeros así obtenida se hila directamente en seco y a una temperatura superior a 150°, dando hilos que pueden estirarse también en frío, con una resistencia mecánica elevada y una gran elasticidad.

10 23º.- Procedimiento de transformación del producto obtenido según el punto anterior, por eliminación de las partes de peso molecular más bajo, por medio de una extracción con disolventes a fin de obtener un material, cuyos artículos fabricados presentan características mecánicas, mejoradas.

15 24º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 23, caracterizado porque esta extracción por disolventes se efectúa sobre el hilo ya preparado empleando disolventes como el éter etílico, que disuelven solamente los polímeros que tienen un bajo peso molecular y que se inflan sensiblemente el residuo insoluble.

20 25º.- Procedimiento según se reivindica en los puntos 23 y 24, caracterizados porque se parte de polibutilenos.

25 26º.- Un procedimiento para la producción de polímeros elevados lánsales de estructura regular a partir de alfa-olefinas.

Tal y como se ha descrito en la M emo-

222 836



222 836

ria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sólo de sus caras.

17 DIC. 1955

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburu

Por Orden

C/rg.