

227747

P- 14.416

5845

Automatic - PTD-184

26 SEP. 1956

227747



P. 1956

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900, Market Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"UN MÉTODO DE POLIMERIZAR POR LO MENOS UN HIDROCARBURO ETILENICAMENTE NO SATURADO".

!-!

Este invento se refiere a un método mejorado de polimerizar olefinas, ya sean solas o mezcladas con otras olefinas, por medio del cual es posible llevar a cabo la polimerización a la presión atmosférica o a presiones ligeramente elevadas apenas, y a temperaturas relativamente bajas, y obtener así polímeros y copolímeros que acusan propiedades extraordinarias.

- 1 -

227747



K. Ziegler ha descrito un nuevo método de polimerizar el etileno y convertirlo en un polietileno de alto peso molecular, en condiciones de temperatura y presión relativamente moderadas, utilizando como catalizador de la polimerización una mezcla de un compuesto de un metal de los Grupos IV-B, VI-B u VIII de la Tabla Periódica, o el manganeso, en combinación con un compuesto organometálico de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo, del zinc, de un metal térreo (Especialmente el aluminio) o un metal de tierras raras.- El procedimiento usual de llevar tal método a la práctica consiste en mezclar los dos componentes catalizadores en un hidrocarburo disolvente y hacer pasar luego el etileno por la mezcla catalizadora a la presión atmosférica o a una presión ligeramente elevada y a la temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas.- Se ha pensado en la posibilidad de que ocurra una reducción del titanio tetravalente u otro metal de transición cuando se mezcla con el compuesto de aluminio orgánico para producir una mezcla de compuestos de valencia menor, pero no se conoce la mecánica de la reacción.- El hecho de haber tenido lugar una reacción lo denota de manera general la formación de un precipitado de color, que varía por lo común entre pardo y negro, al mezclarse los dos reaccionantes.

Ahora bien, se ha visto que de acuerdo con este invento pueden obtenerse resultados de polimerización considerablemente mejorados, empleando un sistema cataliza-



1956

227747

5 dor de dos componentes, que consiste, (1) en el producto
de reacción, insoluble de hidrocarburos, que se obtiene
en la preparación del catalizador de Ziegler antes mencio-
nado y separado de la fase soluble en hidrocarburos y, (2)
10 un compuesto organometálico de un metal del grupo de meta-
les alcalinos, alcalinotérreos, zinc, metales térreos y
metales de tierras raras.- Utilizando este catalizador de
dos componentes es posible polimerizar de modo más eficaz
hidrocarburos etilénicamente no saturados en condiciones
15 de temperatura y presión moderadas y lograrse muchas otras
ventajas, tales como mejoras en la tasa de polimerización
y rendimientos mayores con relación a espacio y tiempo,
la utilización de concentraciones de catalizador más bajas,
etc.- Es de particular importancia, especialmente respecto
20 de olefinas que se polimerizan con más facilidad, tales
como el etileno y el propileno, el hecho de que en cual-
quier grupo determinado de condiciones el peso molecular
del polímero puede regularse más eficazmente.

25 El componente de catalizador del producto de
reacción, insoluble en hidrocarburos, que se utiliza como
uno de los componentes del catalizador en el método de
este invento, se prepara fácilmente con sólo mezclar el
compuesto metálico definido de los grupos designados de
La Tabla Periódica con el compuesto organometálico del
metal escogido y separar luego el componente insoluble
en hidrocarburos que se forma.- Como se ha indicado antes,
el compuesto del metal de transición puede ser un compues-
to de cualquier metal de los grupos IV-B, V-B u VIII de la

227747



Tabla Periódica, es decir, el titanio, el circonio, hafnio, torio, vanadio, columbio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, uranio, hierro, cobalto, níquel, etc, o manganeso.- El compuesto puede ser una sal inorgánica, como por ejemplo haluro, oxihaluro, etc., o una sal orgánica o un complejo, tal como un acetilacetato.- Ejemplos de tales compuestos son el tetracloruro de titanio y circonio, el cloruro manganoso, el cloruro níqueloso, el cloruro ferroso, el cloruro férrico, el titanato de tetrabutilo, el acetilacetato de circonio, el oxiacetilacetato de vanadio, el acetilacetato de cromo, etc. El compuesto organometálico que se hace reaccionar con uno de los compuestos del metal de transición o con mezclas de los mismos puede ser cualquier organo-compuesto de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo, del zinc, de un metal térreo o de un metal de tierras raras, como por ejemplo, los organocompuestos de alcoholes o arilos y metales alcalinos, tales como el butil-litio, el amil-sodio, el fenil-sodio, etc., el dimetil-magnesio, el dietil-magnesio, el dietil-zinc, el cloruro de butil-magnesio, el bromuro de fenil-magnesio, el tri-etil-aluminio, el tripropil-aluminio, el tri-isobutil-aluminio, el tri-octil-aluminio, el tridecetil-aluminio, el cloruro de dimetil-aluminio, el bromuro de dimetil-aluminio, el cloruro de dietil-aluminio, el bicloruro de etil-aluminio, la mezcla equimolar de los dos últimos designada sesquicloruro de aluminio, el fluoruro de dipropil-aluminio, el fluoruro de di-isobutil-aluminio, el hidruro de dietil-

227747



aluminio, el dihidruro de etil-aluminio, el hidruro de di-isobutil-aluminio, etc., y complejos de tales compuestos organometálicos, como, por ejemplo, el tetraetil-sodio-aluminio, el tetracetil-lítio-aluminio, etc.

5

La reacción entre el compuesto de metal de transición y el compuesto organometálico necesario para proporcionar el componente, insoluble en hidrocarburos, del catalizador mejorado del invento puede llevarse a cabo

10 mezclando los dos componentes en cualquier diluyente inerte, como por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, tales como el hexano, heptano, etc., hidrocarburos cicloalifáticos, tales como el ciclohexano, o hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno, el xileno, etc., hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como los clorobencenos, cloronaftalenos, etc, o cualquier mezcla de tales diluyentes inertes.- Puede emplearse y resulta cómoda

15 cualquier concentración de los dos reactivos.- Otro método que puede utilizarse en la preparación de este

20 compuesto catalizador insoluble en hidrocarburos consiste en mezclar sencillamente los dos reactivos, es decir sin necesidad de emplear un diluyente.- En este caso, después que la reacción se ha efectuado de modo virtualmente completo, se aísla el producto de reacción insoluble en hidrocarburos, realizándose la extracción de la

25 mezcla por medio de un disolvente inerte.- La reacción de los dos componentes puede llevarse a cabo a cualquier temperatura y es determinada generalmente por el disol-



227747

5 vente, si es que se emplea, por la actividad de los reaccionantes, etc.- Por ejemplo, algunos alcoholes metálicos podrían reaccionar a la temperatura del hielo seco, mientras que otros necesitarían temperaturas elevadas.- En general la reacción puede llevarse a cabo cómodamente a la temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas, pero también podrían utilizarse temperaturas que varían de 50° C. a como 150° C.

10 Al preparar el componente insoluble en hidrocarburos del catalizador a que se refiere este invento puede variarse asimismo la relación molar de los dos reaccionantes dentro de amplios límites.- Se cree que tiene lugar una reducción del compuesto de metal de transición, de un estado de valencia más alta del metal de transición a uno o más estados de valencia más baja.-
15 Por lo tanto debe emplearse una cantidad del compuesto organometálico capaz de producir la cantidad de reducción deseada.- Así, pues se necesitan relaciones más altas del compuesto organometálico al compuesto de metal de transición para los organocompuestos de alcoholes y metales alcalinos para que un trialcohol-aluminio y de igual
20 manera una cantidad mayor de un dihaluro de alcohol-aluminio que de un monohaluro de dialcohol-aluminio.- En general, la relación molar del compuesto organometálico al compuesto del metal de transición es como de 0,1:1 a
25 100:1 y más, generalmente, como de 0,3:1 a 10:1.

El hecho de que tiene lugar una reacción entre el compuesto organometálico y el compuesto del me-

227747



tal de transición resulta al punto manifiesto en los casos en que los dos reaccionantes son solubles en el hidrocarburo diluyente, puesto que se forma un precipitado insoluble, como, por ejemplo, tratándose de la reacción del tetracloruro de titanio con cualquiera de los compuestos alcohol-aluminio, etc., o la reacción de compuestos tales como el acetilacetato de circonio con cualquiera de los compuestos alcohol-aluminio.- Es este precipitado insoluble el que se emplea como uno de los componentes de la reacción, con arreglo a este invento.- Cabe señalar que en algunos casos el compuesto de metal de transición que se emplea como reaccionante inicial puede que no sea soluble en grado apreciable, como por ejemplo, el tetracloruro de circonio, en el diluyente inerte.- Sin embargo, los subproductos de reducción son solubles y de ese modo el producto insoluble que queda es el componente de catalizador del producto de reacción que se desea, insoluble en los hidrocarburos. En unos pocos casos la reacción del compuesto del metal de transición con el compuesto organometálico puede no producir un precipitado insoluble, como, por ejemplo, cuando se hace reaccionar el tetrabutyl-titanato con el trietil-aluminio en n-heptano.- Utilizando un haluro de alcohol-aluminio, tal como el cloruro de dietil-aluminio, se forma fácilmente un precipitado.- También es posible variar el diluyente que se emplea para llevar a cabo la reacción y obtener el precipitado deseado.

Estos componentes de catalizador, insolubles:

227747



en hidrocarburos, pueden separarse de la mezcla de reacción tan pronto como la reacción es virtualmente completa y utilizarse luego en la polimerización.- Si se emplea un diluyente inerte para llevar a cabo la reacción, el producto de reacción insoluble puede separarse del diluyente y los subproductos de reacción solubles, dejando sencillamente que la mezcla se asiente, centrifugando, etc., y decantando el líquido que sobrenada, o bien pueden separarse por filtración, etc.- Si la reacción se ha llevado a cabo en ausencia de un diluyente, el producto de reacción insoluble en hidrocarburos puede separarse mediante extracción de la mezcla de reacción con un hidrocarburo diluyente inerte, a fin de quitar los subproductos solubles en hidrocarburos.- Sin embargo, la actividad del compuesto de catalizador del producto de reacción insoluble en hidrocarburos se aumenta en algunos casos, dejando que se envejezca antes de emplearse, El envenecimiento se lleva a cabo de preferencia antes de separar el productos de reacción insoluble de la mezcla de reacción, aunque ello puede hacerse después que se ha separado.- El envenecimiento puede efectuarse dejando reposar la mezcla de reacción o una suspensión del componente de catalizador insoluble en un hidrocarburo diluyente inerte a la temperatura ambiente o a una temperatura cercana por un periodo que puede variar entre unas pocas horas y algunas semanas, o bien apresurarse considerablemente el envejecimiento, llevándolo a cabo a temperaturas elevadas de hasta como 100° C, o mayores.- En muchos casos, y especialmente

227747



tratándose de productos de reacción insolubles en hidrocarburos que se preparan con sesquihaluros de aluminio o dihaluros de alcohol-aluminio, es conveniente lavar este precipitado insoluble, una o más veces con hidrocarburo disolvente inerte, después que se ha separado, a fin de quitar virtualmente todos los subproductos solubles que se forman en la reacción u otra sustancia soluble en hidrocarburos.- Este procedimiento de lavado asume especial importancia tratándose de la polimerización de las olefinas que son fácilmente polimerizadas por catálisis ácida, como, por ejemplo, el estireno, con el fin de evitar la producción de un tipo de polímero corriente de catálisis ácida al aplicarse el método de este invento.- El componente de catalizador del producto de reacción insoluble en hidrocarburos que se prepara en la forma antes descrita puede emplearse inmediatamente en el proceso de polimerización o bien puede almacenarse hasta el momento en que se necesita emplearlo.- Muchos de los productos de reacción insolubles en hidrocarburos se pueden almacenar fácilmente en forma de una suspensión en un hidrocarburo diluyente inerte.- Por lo común se almacenan a temperaturas bajas, tales como la de 0° C. o menores, con lo que se aminoran considerablemente los efectos de un envejecimiento más intenso u otros cambios.

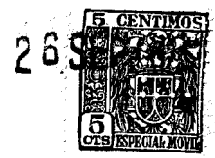
Como se ha señalado antes, el método de este invento entraña el empleo de un sistema catalizador de dos componentes, uno de los cuales es el producto de reacción preparado de la manera antes descrita, y el otro, un compuesto organometálico de un metal escogido de entre el grupo de metales alcalinos,



227747

metales alcalinotérreos, el zinc, los metales térreos y los metales de tierras raras, de los cuales compuestos se han dado ejemplos anteriormente.- Este segundo componente del catalizador puede ser el mismo compuesto organometálico que se
5 empleó en la preparación del componente de catalizador del producto de reacción insoluble o un compuesto organometálico diferente, Así, pues, cuando la polimerización se lleva a cabo con arreglo a este invento, es posible emplear los organocompuestos de alcoholos y metales menos activos, pero de más fácil
10 preparación, como los sesquihaluros de aluminio, para la preparación del componente de catalizador insoluble, y emplear luego en el proceso de polimerización, como segundo componente del catalizador, un alcohol-metal, tal como el trietil-aluminio, y disponerse siempre de uno de los catalizadores de polimerización más activos.- Esto se traduce, evidentemente, en grandes economías totales.- Se obtienen resultados especialmente ventajosos en el método de este invento cuando se emplean, como
15 segundo componente del catalizador, organocompuestos de alcoholos o arilos y metales, no ácidos, tales como los compuestos alcohol-lítico o aril-lítico, alcohol-sodio o aril-sodio, alcohol-calcio, trialcohol-aluminio o aril-aluminio, como por ejemplo,
20 el trimetil-aluminio, el trietil-aluminio, el tri-isobutil-aluminio, el trioctil-aluminio, el trifenil-aluminio, etc.

Una ventaja muy notable en el empleo de la combinación catalizadora de dos componentes utilizada en este invento para la polimerización de las olefinas es la de que pueden
25 emplearse concentraciones de catalizador más bajas, y obtenerse



227747

sin embargo una tasa práctica, que cuando el compuesto de metal de transición y el alcohol-metal se mezclan simplemente y se utilizan como tales.- El resultado de ello es que el polímero así producido tiene un contenido inorgánico mucho menor.- La cantidad de cada uno de los dos componentes de catalizador que se emplean al llevar a cabo la polimerización con arreglo a este invento depende del monómero que se está polimerizando, ya sea que se trabaje en lotes o de modo continuo, o que se mezclen todos a un tiempo o en lotes, agregándose uno o los dos en incrementos, o en el método continuo se agregan constantemente uno o ambos.- En general, la cantidad de componente de catalizador del metal de transición, insoluble, está comprendida dentro de los límites de una cantidad catalítica pequeña y de un gran exceso, por ejemplo, como de 0,1 a como 1000 milimoles por mol de monómero, y en el método de lotes puede ser de como 0,1 mililol por litro de mezcla de reacción a como 100 milimoles por litro, y en algunos tipos de operaciones continuas podrían emplearse concentraciones aún más altas.- La cantidad de componentes de catalizador organometálico que se agrega depende no sólo de las variaciones antes indicadas, sino también de la actividad del compuesto organometálico que se agrega.- Generalmente la relación molar del componente de catalizador organometálico al componente de catalizador de metal de transición, insoluble, está comprendida dentro de los límites de como 0,05:1 a como 100:1, y de preferencia de como 0,2:1 a como 20:1.

Cualquier hidrocarburo etilénicamente no saturado, o una mezcla de tales hidrocarburos, puede polimerizarse según el método de este invento, como, por ejemplo, los hidrocarburos que contienen los grupos vinilideno, vinilo o vinileno.

227747



El invento es de especial importancia para la polimerización de hidrocarburos menoetilénicamente no saturados en los que el grupo no saturado es un grupo vinilideno, compuestos que tienen la fórmula general $\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$, en la que R corresponde a un grupo alcoholo y R' representa un alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo o alcarilo y aquellos en que el grupo vinilideno es un grupo vinilo, compuesto que tiene la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R corresponde a hidrógeno, un alcoholo lineal, un alcoholo de cadena ramificada, un cicloalcoholo, arilo, aralcoholo, o alcarilo, y para la polimerización de hidrocarburos poli-
5 etilénicamente no saturados, tales como las diolefinas conjugadas.- Ejemplos de hidrocarburos etilénicamente no saturados que pueden homopolimerizarse o mezclas de los mismos
10 que pueden copolimerizarse son las 1-olefinas lineales, como el etileno, el propileno, buteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, octadeceno-1, dodeceno-1, etc., y 1-olefinas de cadena ramificada y otras olefinas, tales como el isobutileno, cis-buteno, di-isobutileno, terci-butil-etileno,
15 4- y 5-metilheptenos-1, tetrametiletileno y derivados de los mismos, substituidos, tales como el estireno, alfa-metil-estireno, vinilciclohexeno, diolefinas como el hexadieno-1,4, 6-metilheptadieno-1,5 y diolefinas conjugadas, como el butadieno, isopreno, pentadieno-1,3, cicloolefinas,
20 como el ciclopentadieno, ciclohexeno, 4-vinilciclohexeno-1, terpenos, tales como el beta-pineno, etc.- Como se ha mencionado antes, el método de este invento hace posible
25

227747



la polimerización de olefina aún más difíciles de polimerizar, en condiciones de temperatura y presión muy moderadas.- En realidad, por medio de este invento se ha podido polimerizar por primera vez el propileno a la presión atmosférica.

5

La polimerización de hidrocarburos etilénicamente no saturados o la copolimerización de cualquier mezcla de dos o más de tales compuestos puede llevarse a cabo en gran variedad de maneras.- El proceso puede efectuarse, ya sea en lotes o en una operación continua con el empleo de un diluyente orgánico inerte, como mezcla de reacción, o sin él.- Tratándose de monómeros más volátiles, se prefiere generalmente un diluyente.- Puede emplearse cualquier disolvente orgánico líquido inerte, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos como el hexano, el heptano, etc., hidrocarburos cicloalifáticos como el ciclohexano, hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno, xileno, etc., o cualquier mezcla de tales hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como los clorobencenos, los cloronaftalenos, etc.

10

15

20

La elección de la temperatura y la presión que se utilizan en el proceso de polimerización depende evidentemente del monómero, de la actividad del monómero, de la actividad del sistema catalizador que se emplea, del grado de polimerización deseado, etc.- En general, la polimerización se efectúa a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente más alta, pero puede utilizarse

25

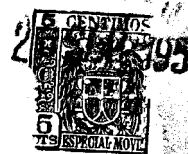
227747



cualquier temperatura comprendida dentro de los límites de como -50° C. a como 150° C y preferiblemente de como -20° C. a como 100° C.- De igual manera, si bien puede utilizarse la presión atmosférica o una presión de solo unos pocos kilogramos, la polimerización puede llevarse a cabo dentro de una amplia gama de presiones, como, por ejemplo, desde un vacío parcial hasta como 70,3 kilogramos y de preferencia de una presión atmosférica a una de 35,15 kilogramos.- Sin embargo, pueden emplearse, desde luego, presiones más altas, pero en general no alteran de modo apreciable el curso de la polimerización.

La manera en que se agregan los dos componentes de catalizador al sistema de polimerización depende del modo en que se lleva a cabo la polimerización.- Pueden agregarse ambos a la vez, en cualquier orden, o bien uno o el otro, o ambos, pueden agregarse en incrementos o de manera continua durante la polimerización.- Pueden obtenerse excelentes resultados, y, en algunos casos, resultados superiores, mezclando entre sí los dos componentes de catalizador, dejando que la mezcla se evejezca por un corto tiempo e introduciendo luego la mezcla de una vez, en incrementos o de modo continuo en el proceso de polimerización.- Los dos componentes de catalizador que se combinan para la polimerización dependen del monómero que se polimeriza, del grado de polimerización, etc.- Tratándose de olefinas que se polimerizan con facilidad, como el etileno, se pueden obtener excelentes resultados con cualquier combinación de un componente de hidro-

227747



carburo insoluble con un componente de catalizador orgánico-
metálico.- Tratándose de olefinas que se polimerizan con
menos facilidad, se prefieren las combinaciones más activas,
como por ejemplo el producto de reacción insoluble en hidro-
carburos, obtenido por medio del tetracloruro de titanio
5 y un haluro de alcohol-aluminio, en combinación con trietil-
aluminio u otro organo compuesto de trialcohol-aluminio,
como segundo componente.

Los siguientes ejemplos ilustran la homopolimerización y la copolimerización de una gran variedad de
10 olefinas según el método de este invento y algunas de las
muchas variaciones que pueden introducirse en este método.
Como se verá por estos ejemplos, es posible escoger las con-
diciones apropiadas para preparar un polimero de cualquier
15 peso molecular que se desee.- El peso molecular de los po-
limeros producidos en estos ejemplos se puede determinar
por la Viscosidad Especifica Reducida (VER) correspondien-
te a cada polimero.- Por la expresión "Viscosidad Especifica
Reducida" se entiende espec. visc/C (La viscosidad es-
20 pecifica dividida por la concentración) según se determina
en una solución al 0,1 % del polimero en decalina, que con-
tiene 0,1 g del polimero por 100 ml de solución, a la tempe-
ratura de 135° C.- Cuando se indica el punto de fusión del
polimero, es la temperatura a la cual desaparece la birre-
25 fringencia debida a la cristalidad.- Todas las partes y
porcentajes se entienden por peso, a menos que se indique
lo contrario.

20
227747



Preparación del componente del catalizador insoluble en hidrocarburos.

5 La preparación del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, de tetracloruro de titanio y cloruro de dietil-aluminio empleado como uno de los componentes del catalizador en los Ejemplos 1 a 3 es típica de la preparación de estos componentes del catalizador y se lleva a cabo de la manera siguiente:

10 Un recipiente herméticamente cerrado del que se había vaciado el aire, reemplazándolo con nitrógeno, se cargó con 32,6 partes de n-heptano, 14,3 partes de una solución 1,12 molar de cloruro de dietil-aluminio en n-heptano, y 16,6 partes de una solución 0,5 molar de tetracloruro de titanio en n-heptano (relación molar del compuesto de aluminio al compuesto de titanio, de 2:1).- Se agitó la mezcla y se dejó reposar luego durante 2 horas a la temperatura ambiente.- Se centrifugó la mezcla de reacción, se quitó el líquido que sobrenadaba, y se añadió n-heptano fresco para restablecer el volumen original.- Se suspendió mediante
15 te agitación el precipitado insoluble y la mezcla se centrifugó nuevamente y se quitó el líquido que sobrenadaba.- Después de agregar nuevamente n-heptano al volumen original, se envejeció el catalizador durante un día a la temperatura ambiente y luego se almacenó a una temperatura de 15° C.,
20 hasta el momento de utilizarse para la polimerización.

25 Los productos de reacción, insolubles en hidrocarburos, de los otros compuestos de metales pesados y el compuesto organometálico empleado en los otros ejemplos

227747



que se dan a continuación, se prepararon de la misma manera, pero se variaron los reaccionantes, la relación molar de los reaccionantes, etc., según se indica en cada caso.-
5 Algunas de estas suspensiones del producto de reacción insoluble se emplearon sin envejecimiento; otras se envejecieron durante diversos periodos de tiempo y temperaturas. Tales variaciones se indican también en cada caso.

Ejemplos 1 a 17

10 Se reemplazó el aire con nitrógeno en una serie de recipientes de polimerización y en cada uno de los recipientes se cargaron luego 33 partes de n-heptano y 8 partes de propileno, después de lo cual se colocó el recipiente sobre un soporte giratorio en un baño que se mantuvo a una temperatura constante de 30° C.- Cuando se
15 igualaron el recipiente y su contenido a esa temperatura (a una presión manométrica inicial de como 3,16 kilogramos por centímetro cuadrado), el componente del catalizador de alcoholmetal se introdujo y luego se agregó el componente del catalizador del producto de reacción insoluble
20 en hidrocarburos, el primero en forma de una solución 1 molar en n-heptano, y el segundo en forma de una suspensión en n-heptano, preparada en la forma arriba descrita.- En el cuadro 1 que se inserta luego se indican, con relación a cada uno de estos ejemplos, el alcohol-aluminio empleado
25 para hacerlo reaccionar con tetracloruro de titanio en la preparación del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, que se emplea como componente del catalizador

227747



de polimerización lo mismo que la relación molar de los dos reaccionantes empleados, la cantidad de este componente del catalizador insoluble introducido en el recipiente de polimerización, el alcohol-metal empleado como segundo componente del catalizador y las partes del mismo que se echaron en cada recipiente de polimerización.- En los ejemplos 11 a 17, el componente del catalizador insoluble se envejecio antes de separarse y purificar, a la temperatura ambiente, indicándose el periodo de tal envenecimiento. En los ejemplos restantes se empleó este componente de catalizador inmediatamente después de prepararse y sin envejecerlo.- El tiempo de reacción indicado en el cuadro se cuenta a partir del momento en que se agrega al sistema de polimerización del componente del catalizador insoluble en hidrocarburos.

La polimerización se detuvo al cabo del tiempo de reacción especificado, mediante la adición de 4 partes de etanol anhidro.- Se produjeron polimeros, tanto solubles en heptano como insolubles en heptano.- El polimero insoluble se separó por filtración en cada caso, se lavó dos veces con n-heptano, dos veces con etanol absoluto y luego se sometió a reflujo durante 15 minutos con 40 partes de cloruro de hidrógeno metanólico al 10 %, después de lo cual se lavó con metanol hasta dejarlo libre de ácido y luego se desecó al vacio durante 4 horas a una temperatura de 80° C.- El polimero soluble en heptano se aisló combinando el filtrado de la mezcla de reacción y los lavados hechos con heptano, concentrando por destilación y

227747



1956

precipitando luego el polimero mediante la adición de un gran exceso de etanol anhidro.- El polimero que se obtuvo se lavó con etanol y luego se desecó al vacío durante 16 horas a una temperatura de 80° C.

5

El poli-propileno insoluble en heptano que se obtuvo en estos ejemplos es una sustancia cristalina, mientras que el polimero soluble en heptano es de naturaleza cauchosa.- La cantidad de cada polimero producido, lo mismo que sus características, se indican en el cuadro.-

10

En general, el polimero soluble que se obtuvo en estos ejemplos tenía un punto de fusión alrededor de 160° C.- (162° C. en los Ejemplos 1 y 3; 164° C, en el ejemplo 11; 168° c. en el Ejemplo 12; 167° C en el Ejemplo 13; y 158° C. en el Ejemplo 14).



227747

Quadro I

Nj. No.	Componente del catalizador del producto de reaccion insoluble formado con $TiCl_4$		Partes $\times 10^{-2}$	Relation A:T(l)	Compon. de cat. de alop-hil-metal	Partes $\times 10^{-2}$	Tiempo de reaccion Horas	Polimero soluble en heptano		Polimero insoluble en heptano	
	Alcohol-Al	$AlCl_3$						Conv. RVV %	Conv. RVV %		
1	$Al(O_2H_5)_2Cl$	12,06	9,5	2:1	$Al(O_2H_5)_3$	11,4	0,25	42	1,8	39	2,9
2	"	6,03	4,75	"	"	"(2)	2,0	30	1,8	60	3,9
3	"	"	"	"	$Al(1-C_4H_9)_3$	19,8	"	47	2,2	38	4,6
4	"	"	"	"	NaO_5H_{11}	18,8	18	13	1,9	15	6,0
5	$Al(O_2H_5)_3$	5,7	"	"	$Al(O_2H_5)_3$	5,7	19	46	0,5	28	4,6
6	"	"	"	"	$Al(O_2H_5)_2Cl$	6,0	"	25	"	15	5,5
7	$Al(1-C_4H_9)_3$	9,9	"	"	$Al(1-C_4H_9)_3$	19,8	2,5	31	1,3	22	4,9
8	"	"	"	"	NaO_5H_{11}	18,8	2,8	33	1,2	15	5,2
9	$Al(O_2H_5)Cl_2$	12,7	"	4:1	$Al(O_2H_5)_3$	11,4	4,7	32	1,4	40	10,2
10	Sesquicloruro de Al	9,3	"	3:1	"	"	3,5	35	2,2	47	4,8
11	$Al(O_2H_5)Cl_2$	12,7	"	4:1	"	"	4,3	16	1,2	65	15,3
12	$Al(O_2H_5)_2Cl$ (Envaf. 35 dm.)	1,5	"	0,5:1	"	"	1,9	20	2,4	36	5,8

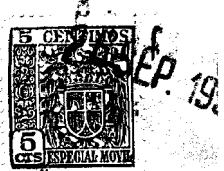
Cuadro I (continúa)

Ej No.	Componente del catalizador del producto de reacción insoluble formado con TiCl ₄		Compon. de cat. de alco- hil metal	Partes de alco- hil metal	Relación Al:Ti (l)	Partes x 10 ⁻²	Tiempo de reacción 7 Horas	Polimero	Polimero
	Alcohol-Al	Partes x 10 ⁻²						soluble en heptano %	insoluble en heptano %
13	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl (Envéj. 35 dm.)	3,0	4,75	1:1	Al(O ₂ H ₅) ₃	11,4	19	42	52
14	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl (Envéj. 35 dm.)	6,03	"	2:1	"	"	2,5	38	46
15	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl (Envéj. 21 dm.)	18,09	"	6:1	"	"	0,5	37	50
16	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl (Envéj. 3 sem.)	7,24	1,9	6:1	"	"	3,3	30	55
17	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl (Envéj. 3 sem.)	3,62	0,95	6:1	"	"	9,1	29	47

(1) Relación molar del Alcohol-aluminio al tetracloruro de titanio utilizada en la preparación del producto de reacción insoluble.

(2) Agregado en dos incrementos de 0,057 partes cada uno, añadiéndose el segundo una hora después del primero.

227747





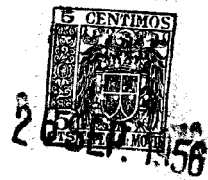
227747

Ejemplo 18

Se repitió el Ejemplo 15, empleando el tolueno como diluyente para la polimerización, en lugar del n-heptano utilizado en ese ejemplo, y el componente de catalizador no se envejeció con anterioridad a la separación y purificación.- El cabo de 3 horas a una temperatura de 30° C., la presión manométrica había descendido a 0,352 kilogramos por centímetro cuadrado y la polimerización se detuvo.- La mezcla de reacción era viscosa y contenía un polímero soluble y un polímero insoluble.- El polímero soluble tenía una VER de 2,1 y su conversión ascendía a 31 % y la conversión del polímero insoluble ascendía a 41 % y tenía una VER de 6,5.

Ejemplo 19

Se repitió el Ejemplo 2, sólo que en este ejemplo el componente de catalizador del producto de reacción insoluble se preparó como de costumbre en n-heptano, pero después de separarse por centrifugación se suspendió en n-heptano y se empleó sin lavar.- Además se agregó el trietil-aluminio de una sola vez, en lugar de hacerlo en incrementos.- Al cabo de 3 horas a una temperatura de 30° C., la presión manométrica había descendido a cero.- La mezcla de reacción era muy viscosa.- Al aislarse los polímeros, soluble e insoluble, se obtuvo una cantidad del polímero soluble equivalente a una conversión de 31 % con una Ver de 1,6 y una cantidad del polímero insoluble equivalente a una conversión de 50 %, con una VER de 4,4.



227747

Ejemplos de 20 a 34.

En esta serie de ejemplos, cada recipiente de polimerización, (en atmósfera de nitrógeno) se cargó con 33 partes de n-heptano, se hizo luego el vacío y se agregaron 2 partes de etileno.- Después de una igualación a la temperatura de 30° C., se agregaron una solución del componente del catalizador organometálico en n-heptano y la suspensión del componente del catalizador de titanio insoluble.- La presión inicial fué de como 2,515 kilogramos por centímetro cuadrado.- El alcohol-aluminio, la relación del alcohol-aluminio al tetracloruro de titanio y el envejecimiento, cuando lo hubo, empleado en la preparación del componente de titanio del catalizador, el alcohol metal, y las partes de cada componente del catalizador que se introdujeron en el sistema de polimerización en cada caso se indican en el Cuadro II que luego se inserta.

Cuando se hubo terminado virtualmente la polimerización, según lo indicó el descenso de la presión manométrica a cero, se introdujeron 4 partes de etanol anhidro, a fin de detener la polimerización.- El polímero que se había separado en forma de un precipitado insoluble en cada caso se separó por filtración, se lavó tres veces con n-heptano y dos veces con etanol absoluto, se sometió a reflujo durante 15 minutos con 40 partes de una solución metanólica de cloruro de hidrógeno al 10 %, se filtró, y se lavó el polímero con metanol, hasta que el filtrado quedó exento de ácido.- Los polímeros así obtenidos se desecaron luego al vacío durante 4 horas a una temperatura de

227747



80° C.- La conversión del etileno en polietileno, la Viscosidad Especifica Reducida (VER) y el punto de fusión del polimero cristalino se tabulan también en el Cuatro II.

Cuadro II

Componente del catalizador del producto de resos-
ción insoluble formado con

N ^o .	Alcohol-Al	Partes x 10-2	Relación A:T (1)	Enveja- cido (2)	Compon. de cat. organom.	Partes x 10-2	Tiempo de resolución % H ₂ (3)	Conv.	Punto fusión cri- stales °C
20	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl	6,03	2:1	1 día	Al(O ₂ H ₅)Cl ₂	12,7	2,4	78	21,0 134
21	"	"	"	"	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl	6,03	1,0	90	18,4 132
22	"	"	"	"	Al(O ₂ H ₅) ₃	5,7	0,25 (-0,281 kg/cm ²)	90	10,0 136
23	Al(O ₂ H ₅) ₃	5,7	"	"	Al(O ₂ H ₅)Cl ₂	12,7	19 (0,984 kg/cm ²)	65	54,9 136
24	"	"	"	-	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl	6,03	0,2	94	27,4 136
25	"	"	"	-	Al(O ₂ H ₅) ₃	5,7	0,25 (-0,492 kg/cm ²)	92	12,1 139
26	Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl	1,51	0,5:1	5 sem.	Al(O ₂ H ₅) ₃	"	1,5	74	22,1
27	"	3,01	1:1	"	"	"	0,7	90	16,3
28	"	18,08	6:1	3 sem.	"	"	0,25 (-0,351 kg/cm ²)	81	10,9
29	Al(O ₂ H ₅)Cl ₂	12,8	4:1	4 sem.	"	11,4	0,4	81	27,3
30	Sesquicloru- ro de Al	9,3	3:1	-	*1(O ₂ H ₅) ₃	"	0,25 (-0,632 kg/cm ²)	91	11,2

227747





227747

Cuadro II (continúa)

Ej. No.	Componente del catalizador del producto de reacción insoluble formado con $TiCl_4$				Relación At (1) cida (2)	Compon- de cat, organom.	Partes x 10-2	Tiempo de reacción % Hrs. (3)	CONV.	Punto fusión oris tales °C.
	Alcohol-Al	Partes x 10-2	Relación	Enveje- cida (2)						
31	$Al(C_2H_5)_2Cl$	6,03	4,75	2:1	-	NmO_5H_{11}	9,4	0,5	79	12,5
32	"	"	"	"	-	LiC_4H_9	6,4	0,25	90	25,7
33	"	18,08	"	6:1	-	LiC_6H_5	8,4	19 (0,351 kg/cm2)	88	55,3
34	2	"	"	"	-	$Al(C_8H_{17})_3$	12,7	0,5	86	25,1

- (1) Relación molar del alcohol-aluminio al tetracloruro de titanio empleado en la preparación del producto de reacción insoluble.
- (2) Lapsos de envejecimiento de este componente de catalizador a la temperatura ambiente antes de la separación y purificación.
- (3) Tiempo para que la presión manométrica bajara a cero, a menos que se indique otra cosa.



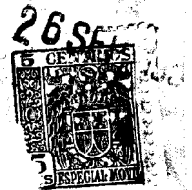
227747

Ejemplos 35 a 40

Los componentes del catalizador del producto de reacción insolubles en hidrocarburos utilizados en estos ejemplos se prepararon de la manera usual, haciendo reaccionar soluciones del compuesto organometálico con el compuesto del metal de transición en n-heptano (Ejemplos 35 y 40) o en tolueno (Ejemplos 36 a 39). Los dos reaccionantes empleados, las partes correspondientes a cada uno de ellos y la relación molar de ambos se indican en el Cuadro III que se inserta luego.- En el ejemplo 36 la mezcla de reacción se envejeció durante 2 horas antes de separarse y lavarse el precipitado insoluble.- En el Ejemplo 40 se hicieron reaccionar los dos reaccionantes a la temperatura de -70° C., en vez de hacerse a la temperatura ambiente y luego se almacenaron a la temperatura de 15° C. durante 8 días. En cada caso el componente de catalizador insoluble se suspendió en n-heptano antes de utilizarse en el sistema de polimerización.

En cada recipiente de polimerización, con una atmósfera de nitrógeno, se cargaron 33 partes de n-heptano y dos partes de etileno.- Después de igualarse a la temperatura de 30° C., se agregó una cantidad de una solución 1 molar de trietil-aluminio en n-heptano, equivalente a $5,7 \times 10^{-2}$ partes de trietil-aluminio, y se añadió luego el componente del catalizador del producto de reacción insoluble.

Como en los casos anteriores, el tiempo de



227747

reacción es el tiempo que se necesita para que la presión manométrica descienda a cero (de una presión de como 3,515 kilogramos por centimetro cuadrado). Los datos correspondientes a cada ejemplo se indican en el Cuadro III.

Cuadro III

Componente de catalizador del pro-
ducto de reacción insoluble formado por

<u>Nº.</u>	<u>Compuesto or- ganometálico</u>	<u>Partes x 10⁻²</u>	<u>Compuesto metal de transición</u>	<u>Partes x 10⁻²</u>	<u>Relac. Al:Ti(1)</u>	<u>Comp. organome- tálico del cat.</u>	<u>Partes x 10⁻²</u>	<u>Tiempo de reacción % Hrs.</u>	<u>Conv.</u>	<u>VFR</u>
35	Al(G ₂ H ₅) ₂ Cl	18,08	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	6,7	6:1	Al(G ₂ H ₅) ₃	5,7	0,25	83	15,8
36	"	"	Acetilacetato de Zr	12,19	"	"	"	3,0 (0,210 kg/cm ²)	77	Demasiado al- ta para me- dirse a conc. de 0,1 % en decalina 13,5
37	"	"	Oxalacetilace- tonato de V.	6,6	"	"	"	2,0 (-0,070 kg/cm ²)	88	
38	"	"	Acetilacetato- nato de Cr.	8,5	"	"	"	0,1	83	22,1
39	"	"	FeCl ₃ (2)	4,06	"	Al(G ₂ H ₅) ₂ Cl	12,06	24	10	Demasiado alta para medirse a conc. de 0,1 % de decalina 32,1
40	LiC ₄ H ₉	4,0	TiCl ₄	4,75	2,5:1	Al(G ₂ H ₅) ₃	5,7	0,25 (-492 kg/cm ²)	91	

- (1) Relación molar del compuesto organometálico compuesto de metal de transición empleado en la preparación del componente del catalizador del producto de reacción, insoluble.
- (2) Envejecimiento anterior a la separación mediante calentamiento durante 16 horas a la temperatura de 90° C.

227747





227747

Ejemplo 41

El componente del catalizador del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, utilizado en este ejemplo fué un componente que se preparó haciendo reaccionar 17,6 x 10⁻² partes de triacetilacetonato de manganeso con 36,16 x 10⁻² partes de cloruro de dietil-aluminio (relación molar del compuesto de aluminio al compuesto de manganeso, 6:1) en tolueno.- El producto insoluble se separó por centrifugación, se agregó tolueno fresco, se volvió a centrifugar y finalmente se suspendió en tolueno.

En un recipiente de polimerización, que tenía una atmósfera de nitrógeno, se cargaron 33 partes de n-heptano y dos partes de etileno. Después de igualarse la temperatura de 30° C., se añadieron 39 x 10⁻² partes de bicloruro de etil-aluminio, y luego se agregó el componente insoluble del catalizador del producto de reacción.- La polimerización se llevó a cabo a la temperatura de 30° C. durante 19 horas y luego a la de 90° C, durante 24 horas más, después de lo cual se aisló el polímero insoluble de la manera usual.

Ejemplos 42 a 46

El componente del catalizador del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, utilizado en cada uno de estos ejemplos se preparó de la manera usual, mezclando soluciones del compuesto organometálico y el compuesto del metal de transición en n-heptano, separando el precipitado, lavándolo con n-heptano, y volviendo a suspender-



227747

lo en n-heptano.

A cada recipiente de polimerización (con atmósfera de hidrógeno) se cargaron 33 partes de n-heptano y 10 partes de la olefina que iba a polimerizarse, sólo que en el caso del Ejemplo 46 se omitió la carga con n-heptano, y el único n-heptano presente en este caso fué el que se agregó con los catalizadores (6,1 partes). Después de igualarse a una temperatura de 30° C., se agregó el componente organometálico del catalizador, añadiéndose luego el componente del catalizador insoluble.- Las cantidades de los reaccionantes y demás datos correspondientes a cada ejemplo se indican en el Cuadro IV.

Se aislaron los polimeros, soluble e insoluble, producidos de la misma manera que en los ejemplos anteriores, excepto en el caso de los Ejemplos 43 y 44.- En el ejemplo 43 la mezcla de reacción fué una solución viscosa y el polimero se aisló diluyendo la mezcla de reacción con n-heptano a una viscosidad que hacia práctica su manipulación, provocándose la precipitación al verterlo en un exceso grande de etanol anhidro y filtrándolo luego, lavándolo con etanol y desecándolo.- En el ejemplo 44 el polimero insoluble se quitó por filtración de la manera usual y luego se purificó, disolviéndolo en decalina caliente (a una temperatura de como 160° C.), y precipitando el polimero, previa filtración, al verter la solución de decalina en etanol anhidro, y filtrándolo después para obtener el polimero sólido.

Cuadro IV

Ej. NO.	Componente del catal. del producto de reacción insol. formado con HCl		Rela. orgánico metálico del cat.	Partes x 10 ⁻²	Tiempo de reacc. Hrs.	% Conv.	
	Alcohol- Al	Partes x 10 ⁻²					
42	Butadieno Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	2:1	Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	19	3 % de un polimero insoluble; 16 % de polimero cauchoso soluble.
43	Octeno-1 Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	6,03	2:1	"	11,4	19	73 % de un polimero cauchoso, muy pegajoso
44	Isobutileno "	12,06	2:1	"	"	19	(1)
45	Buteno-1 "	6,03	2:1	"	"	19	51 % de un polimero cristalino insoluble (p.f. 112° C. y VEH de 11,7); 22 % de un polimero cauchoso soluble (VEH, 2,8)
46	Estireno "	36,18	6:1	Al(C ₈ H ₁₇) ₃	25,4	19	11 % de un polimero cristalino, insoluble en disolventes corr., a la temperatura ambiente, p.f. superior a 212° C. y VEH de 8,0 (solución de alfa-cloronaftaleno a 135° C.).

(1) El polimero obtenido por precipitación en etanol anhidro fué una sustancia fibrosa, que resultó ser un polimero cristalino de alto punto de fusión, con un patrón de difracción a los rayos X desemejante al de los poli-isobutilenos corrientes,

268
227747





227747

Ejemplos 47 a 61

El componente del catalizador del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, que se utilizó en estos ejemplos se preparó según el procedimiento normal, con $6,03 \times 10^{-2}$ partes de cloruro de dietil-aluminio y $4,75 \times 10^{-2}$ partes de tetracloruro de titanio (relación molar de 2:1) y se empleó sin envejecer.- En cada caso se echaron en un recipiente de polimerización, con atmósfera de nitrógeno, 33 partes de n-heptano, etileno o propileno, el componente insoluble del catalizador de titanio, un comonomero y trietil-aluminio o tri-isobutil-aluminio.- El monómero y el comonomero, la cantidad de cada uno de ellos que se cargó y el componente organometálico del catalizador empleado en cada caso se indican en el Cuadro V que luego se inserta, lo mismo que los resultados obtenidos, llevándose a cabo la copolimerización en cada caso a la temperatura de 30°C .- En los ejemplos 48, 50, 52, 58 y 59 se omitió la carga de n-heptano, y el único diluyente presente en estos casos fué la cantidad de diluyente que se introdujo con los componentes del catalizador.

En todos los casos se produjo en la mezcla de reacción un copolímero insoluble.- En unos pocos casos se obtuvo también un copolímero soluble y los datos correspondientes se dan después del cuadro.- Los copolímeros, soluble e insoluble se aislaron de la manera usual.

Cuadro V.

Copolimero aislado,
insoluble en heptano

Ej. No.	Monómero	Partes	Comonómero	Par- tes	Compon. organo- metálico del cat.	Partes x 10-2	Tiem. de reac. Hrs.	% de con- versión a base del monómero		P.F. °C	Contenido de comonómero (1)
								monómero	VEH		
47	Estileno	2,0	Estireno	10,0	Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	0,13	50	15,6	134	3,3 %
48	"	"	"	50,0	Al(1-C ₄ H ₉) ₃	19,8	0,25	55	20,0	132	6,7 %
49	"	"	Alfa-metil- estireno	10,0	Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	0,13	67	13,9	136	
50	"	"	"	50,0	Al(1-C ₄ H ₉) ₃	19,8	0,25	85	21,2	133	1,6 %
51	"	"	Isobutileno	11,7	Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	0,13	71	5,9	131	5,4 %
52	"	1,1	"	50,8	Al(1-C ₄ H ₉) ₃	19,8	0,5	82	5,5	127	18,7 %
53	"	2,0	Octeno-1	10,0	Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	0,13	76	9,0	129	5,8 %
54	"	"	Isopreno	10,0	Al(1-C ₄ H ₉) ₃	19,8	3,5	40	20,2	134	
55	"	"	Ciclo- pentadieno cis-buteno	10,0	"	"	19	13	(2)		
56	"	"	"	10,0	"	"	0,25	90	9,8	129	1,6 %
57	"	"	butadieno	10,8	Al(C ₂ H ₅) ₃	5,7	1,0	63(3)	2,7		33 % (4)
58	Propileno	8,2	estireno	50,0	Al(C ₂ H ₅) ₃	11,4	2,8	6,2	7,9	152	25 %

227747



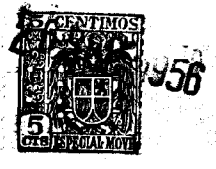
56

Cuadro V (continúa.)

Ej. No.	Monómero	Partes Comonomero	Compon. organo-metalico del cat.	Partes x 10-2	Tiem. de reas. Hrs.	% de con- versión a base del monómero	Copolimero aislado, insoluble en heptano	
							P.F. OC	Contenido de comonomero(1)
59	Propileno	8,0	Al(C ₂ H ₅) ₃	11,4	0,75	15,0	4,8	167
60	"	7,5	"	"	19	13,7 (3)	5,1	159
61	Octano-1	7	"	5,7	18,5	0,3 (3)		

- (1) Analizado con rayos infrarrojos.
- (2) El polimero no era soluble en decalina a 135° C.,
- (3) También se produjo un copolimero soluble, que se describe luego.
- (4) Analizado por medio de G y H.

227747





SEP. 1935

SEP. 1935

227747

En el ejemplo 57 la conversión del polimero soluble ascendió a 22 % y tuvo una VER de 0,4, y en el Ejemplo 60 la conversión del polimero soluble ascendió a 2,1 % y su VER fué de 1,3. - En el Ejemplo 61 el polimero soluble era de consistencia cauchosa, su conversión ascendió a 11 %, y al analizarse se vió que tenia un contenido de butadieno de 81 %.

Ejemplo 62

En este ejemplo se mezclaron el primero y segundo componentes del catalizador, se envejecieron durante 20 minutos y se inyectaron luego en la mezcla de polimerización.- El componente del catalizador del producto de reacción insoluble en hidrocarburos se preparó con $6,03 \times 10^{-2}$ partes de cloruro de dietil-aluminio y $4,75 \times 10^{-2}$ partes de tetracloruro de titanio (relación molar, 2:1) en n-heptano, se filtró, se lavó y se volvió a suspender en n-heptano.- A esta suspensión se añadieron luego $0,7 \times 10^{-2}$ partes de trietil-aluminio.- Después se envejecieron durante 20 minutos a la temperatura ambiente, se inyectó esta mezcla catalizadora envejecida de dos componentes en un recipiente de polimerización que contenia 33 partes de n-heptano y 2 partes de etileno, haciéndose la igualación a la temperatura de 30° C.- Al cabo de 15 minutos la presión manométrica habia descendido de como 3,515 a como 0,351 kilogramos por centimetro cuadrado.- El polimero insoluble así producido se aisló, como de costumbre, por filtración.- La conversión ascendió a 95 % y la VER era de 26,4.

268



227747

Ejemplo 63

Se repitió el Ejemplo 62, sólo que el etileno se reemplazó con 8 partes de propileno, y se emplearon $2,8 \times 10^{-2}$ partes, en lugar de las $0,7 \times 10^{-2}$ partes utilizadas en dicho ejemplo.- Al cabo de 21 horas a la temperatura de 30° C., la presión manométrica había descendido a 0,140 kilogramos por centímetro cuadrado.- La mezcla de reacción era viscosa y contenía polipropileno, soluble e insoluble. El polímero insoluble representó una conversión de 48 % y la VER era de 6,9 y la conversión del polímero soluble fué de 29 % y tenía una VER de 2,2.

Ejemplo 64

El componente del catalizador del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, que se empleó en este ejemplo se preparó mezclando 14,4 partes de cloruro de dietil-aluminio con 11,4 partes de tetracloruro de titanio en n-heptano, siendo la solución total de 625 partes. Se dejó reposar esta mezcla a la temperatura ambiente durante 1 1/2 horas, después de lo cual se filtró.- El precipitado se suspendió en un volumen igual de heptano fresco, se dejó reposar durante 15 minutos, se filtró y se diluyó de nuevo con n-heptano, y se dejó reposar durante 16 horas. El precipitado de color pardo se separó por filtración y se lavó en un total de 1.000 partes de heptano.

La suspensión del componente insoluble de catalizador antes indicada se cargó en un recipiente de polimerización junto con 3.000 partes de heptano y 20 partes

227747

26 SEP



de un tri-isobutil-aluminio crudo, que contenia 33 % de hidru-
dro de di-isobutil-aluminio.- La masa aguada se calentó a
una temperatura de 35° C. y se hizo pasar el propileno a la
mezcla de reacción a la presión atmosférica.- Se elevó la
5 temperatura a 50-55° C. y se mantuvo a ese nivel durante toda
la polimerización.- La tasa a que se introdujo el propileno
se ajustó de manera que éste se consumiera por completo en
el sistema.- Al cabo de 6 horas, la reacción se había deteni-
do virtualmente.- En este punto se agregaron 96 partes de bu-
10 tanol anhidro y se dejó reposar la mezcla de reacción durante
40 horas.- La mezcla de reacción en forma de pasta aguada se
diluyó hasta 8000 partes por volumen, se agregaron 3200 partes
de butanol y al añadirse 1600 partes de metanol se obtuvo un p
precipitado floculento semejante a moronas.- Este precipitado
15 se filtró, se lavó con metanol y se desecó al aire durante 26
horas.- Era una masa fibrosa, de consistencia cauchosa, de baja
densidad y ascendia a 416 partes.- Este producto se separó en
215 partes de un polimero cristalino, insoluble en heptano
(VER = 3,9; punto de fusión, 165° C.) y 128 partes de un poli-
20 mero de consistencia cauchosa, soluble en heptano (VER = 1,7).
El polimero cristalino se pudo moldear fácilmente, produciendo
un plástico tenaz.

Ejemplo 65

El componente del catalizador del producto de
25 reacción insoluble en hidrocarburos utilizado en este ejemplo
se preparó añadiendo lentamente una solución de tri-isobutil-
aluminio por espacio de una hora a una solución agitada de



1956

227747

tetracloruro de titanio, bajo una atmósfera de nitrógeno, en n-heptano (la relación molar del compuesto de aluminio al compuesto de titanio fué de 0,34:1).— Luego se sometió la mezcla de reacción a reflujo durante 6 horas y se separó
5 el precipitado insoluble, se volvió a suspender en n-heptano y se almacenó bajo una atmósfera de nitrógeno.

Un recipiente de polimerización, bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó con 32,2 partes de n-heptano, 10 partes de isopreno y 0,4 partes de tri-isobutil-
10 aluminio en 1 parte de n-heptano.— Después de equilibrarse a una temperatura de 30° C., se agregó una cantidad de una suspensión del componente del catalizador del producto de reacción, insoluble en hidrocarburos, equivalente a la que se produce con 0,07 partes de tri-isobutil-aluminio
15 y 0,19 partes de tetracloruro de titanio.— Al cabo de 18 horas a la temperatura de 30° C., se detuvo la polimerización agregando 4 partes de etanol anhidro.— La mezcla de reacción viscosa se lavó luego dos veces con 40 partes de una solución metanólica de cloruro de hidrógeno
20 al 10 % y luego con agua hasta neutralizarse.— La mezcla de reacción se vertió luego en 20 volúmenes de etanol que contenía 0,2 % de fenil-beta-naftilamina.— Se recogió el precipitado que se separó, se lavó con etanol, que contenía 0,2 % de fenil-beta-naftilamina y se desecó.— El
25 polímero así obtenido ascendió a 1,40 partes y era un sólido blanco, ligeramente extensible.— Se fraccionó, obteniéndose un polímero insoluble en benceno (10 % del

227747



producto total) y un polimero soluble en benceno.- El poli-
merossoluble en benceno se obtuvo por precipitación en un
exceso de atenol anhídrido.- Este polimero era un producto
blanco, ligeramente extendible, que tenia un punto de fusión
5 de 67°, y una VER de 0,34, según se determinó en una solución
de alfa-cloronaftaleno al 0,1 %, a una temperatura de 135° C.
Se determinó por medio de rayos X. que era sumamente crista-
lino y que el patrón radiográfico era similar, si no idéntico,
a la forma alfa de la gutapercha.- El análisis infrarrojo
10 indicó que tenia las mismas bandas que la forma alfa de la
gutapercha, sin absorción correspondiente a vinilo o vinili-
deno, demostrando que se trataba de un 1,4-polimero.

Esta solicitud que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América el 7 de Abril de 1955,
15 bajo el N° 500.041 se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- - - - -
N O T A
+ - - - -

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

227747

265



1º.- El método de polimerizar por lo menos un hidrocarburo etilénicamente no saturado, que consiste en poner en contacto dicho hidrocarburo no saturado con una composición catalizadora de dos componentes, que consta de

5 (1) un producto de reacción insoluble en hidrocarburos, obtenido mediante la reacción de un compuesto de un metal escogido de entre el grupo que abarca los metales de los Grupos IV-B, V-B, VI-B y VIII de la Tabla Periódica y el Manganeso, con un compuesto organometálico de un metal escogido

10 de entre el grupo que abarca los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, el zinc, los metales térreos y los metales de tierras raras, y (2) un compuesto organometálico de un metal escogido de entre el grupo que abarca los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, el zinc, los metales térreos y los metales de tierras raras.

15

2º.- El método según se expone en la reivindicación 1, en el cual dicho producto de reacción insoluble en hidrocarburos se lava hasta dejarlo virtualmente exento de subproductos de reacción solubles en hidrocarburos.

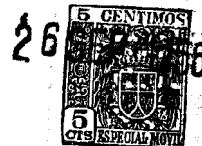
20 3º.- El método según se expone en la reivindicación 1 o 2, en el cual el hidrocarburo etilénicamente no saturado es un hidrocarburo monoetilénicamente no saturado.

4º.- El método según se expone en la reivindicación 3, en el cual dicho hidrocarburo no saturado contiene un grupo de vinilideno.

25

5º.- El método según se expone en la reivindicación 3, en el cual dicho hidrocarburo no saturado contiene un grupo vinílico.

227747



6º.- El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual dicho hidrocarburo no saturado es un hidrocarburo alifático.

5 7º.- El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual dicho hidrocarburo es un hidrocarburo aromático.

8º.- El método según se expone en la reivindicación 1 ó 2, en el cual el hidrocarburo no saturado es una diolefina conjugada.

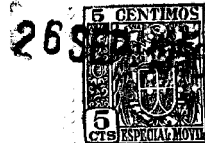
10 9º.- El método según se expone en la reivindicación 1 ó 2, en el cual el hidrocarburo no saturado es una 1-olefina.

15 10.- El método según se expone en la reivindicación 1 ó 2, en el cual el hidrocarburo no saturado es el propileno, el isobutileno o el estireno.

20 11º.- El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el producto de reacción insoluble en hidrocarburos se obtiene haciendo reaccionar el tetracloruro de titanio con un compuesto de aluminio orgánico, tal como un haluro de alcohol-aluminio.

25 12º - El método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto organometálico que se utiliza como segundo componente del catalizador es un compuesto de aluminio orgánico, tal como un trialcohol-aluminio.

13º.- Un método de polimerizar por lo menos



227747

un hidrocarburo etilénicamente no saturado.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y tres h
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 SEP. 1956

P.A.

Alberto de Elzabur

MI/.