

229411



229411

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I Ó N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 227.374 por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS DE ELEVADO PESO MOLECULAR DE HIDROCARBUROS ACETILÉNICOS", a favor de MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, residente en MILAN, (Italia) via F. Turati, n° 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a mejoras en el objeto de la patente principal n° 227.374, por procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular de hidrocarburos acetilénicos.

5. En la patente principal hemos descrito la polimerización de hidrocarburos de acetileno, utilizando catalizadores obtenidos por tratamiento de compuestos de metales de transición seleccionados de los grupos 4° a 8° del sistema periódico, con un compuesto organo-metálico. Este procedimiento permite obtener polímeros con propiedades particulares, que tie-
- 10.



229411

nen secciones lineales de cadenas de átomos de carbono, las cuales contienen dobles enlaces. Ahora se ha encontrado que, con los mismos catalizadores es posible polimerizar hidrocarburos de acetileno asimismo en presencia de hidrocarburos olefínicos y que, cuando los hidrocarburos olefínicos contienen

5. enlaces dobles vinílicos del tipo $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, por copolimerización de dichos hidrocarburos olefínicos con hidrocarburos acetilénicos, se forma copolímeros de elevado peso molecular, los cuales tienen una estructura predominantemente lineal. El grupo

10. R del hidrocarburo olefínico $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ puede ser un grupo de hidrocarburo lineal, un grupo de hidrocarburo ramificado del tipo $\text{CH}_2 = \text{CHR}_1\text{R}_2$ o un grupo arilo.

Hasta ahora no era conocido ni presumible que pudieran obtenerse copolímeros de elevado peso molecular de alfa-olefinas alifáticas con acetileno, y en particular que se pudiera obtener copolímeros que tengan una estructura predominantemente lineal.

15. De hecho, tal como es conocido, el acetileno se polimeriza en presencia de ciertos catalizadores sólidos (tal como el cobre) formando polímeros de elevado peso molecular, los cuales son tri-dimensionales y por tanto no tienen una estructura lineal; además, se polimeriza en presencia de soluciones de sales cuprosas formando polímeros inferiores.

20. Aunque estas soluciones de sales cuprosas presentan propiedades de disolvente asimismo para las olefinas, no polimerizan las alfa-olefinas bajo las condiciones utilizadas para la polimerización de los hidrocarburos acetilénicos.

25. El procedimiento objeto de la presente invención permite producir cadenas predominantemente lineales de polihidrocarburos que contienen dobles enlaces, sin utilizar diolefinas

30.

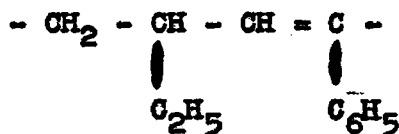


229411²²

5. y sin recurrir a procedimientos químicos complicados, tales como, por ejemplo, halogenación seguida de deshidrohalogenación. Utilizando para la copolimerización hidrocarburos acetilénicos de fórmula general $CH \equiv CR$, en la cual R es un grupo alquilo o arilo, es posible obtener cadenas predominantemente lineales de polímeros de elevado peso molecular, los cuales contienen grupos R laterales unidos a los carbonos que tienen un doble enlace. Por consiguiente, es posible obtener ciertos tipos de polímeros que son muy difíciles de preparar de otras maneras.

10.

Por ejemplo, polimerizando buteno con fenilacetileno, se obtiene copolímeros que contienen sucesiones de grupos:



esto es, copolímeros que contienen doble enlaces particularmente reactivos en la cadena principal.

15. También se ha encontrado, en particular al polimerizar fenilacetileno con alfa-olefinas, que se obtiene polímeros que tienen una mayor viscosidad intrínseca (y por consiguiente, pesos moleculares presumiblemente más elevados) o una mayor linealidad de cadena que al polimerizar el hidrocarburo acétilénico en ausencia de olefinas. Aunque tal como se divulga en la patente italiana n° 537.425, los catalizadores indicados en la presente invención, polimerizan las olefinas, no podía preverse que los mismos catalizadores, al ser empleados en presencia de compuestos acetilénicos, produjeran copolímeros. De hecho, al operar en lo-

20.

25.

229411²²



tes se obtiene una mezcla de productos diferentes, y esto es debido no sólo a la diferente reactividad de los monómeros individuales. En las Tablas I y II se presenta algunos datos a título de ejemplo, relacionados con la extracción mediante disolventes de los copolímeros fenilacetileno-alfa-buteno y fenilacetileno-alfa-penteno obtenidos por lotes, esto es, polimerizando una mezcla introducida de una vez en el autoclave de polimerización. Para comparación, los datos relativos a las extracciones de los polímeros obtenidos por polimerización independiente de los monómeros individuales bajo las mismas condiciones y con el mismo catalizador, también son presentados. De estos datos y de los números de yodo de las fracciones individuales aparece claramente que los polímeros producidos por nosotros, polimerizando conjuntamente fenilacetileno y buteno o penteno, respectivamente, no son homogéneos sino que contienen fracciones que tienen propiedades muy diferentes, consistiendo algunas de dichas fracciones en copolímeros que presentan propiedades muy distintas de aquéllos de los polímeros de un monómero único, y de aquéllas de las mezclas mecánicas de los dos polímeros diferentes correspondientes a los monómeros individuales.

T A B L A I

Datos relativos a la extracción mediante disolventes de poli-alfabuteno, poli-fenil-acetileno, y un copolímero de fenilacetileno-alfa-buteno, preparados en lotes.



227411

POLÍMERO	Fraccionación por extracción con disolventes calientes											
	Extracto de acetona			Extracto de éter			Extracto de n-heptano			Extracto de benceno		
	%	[η]	J n°	%	[η]	J n°	%	[η]	J n°	%	[η]	J n°
Poli-alfa-buteno	3.4	-	-	3.1	0.33	-	627	1.0	-	0	-	-
Poli-fenil-acetileno	34	-	-	0.2	-	-	0.2	-	-	65.6	0.077	-
Copolímero de alfa-buteno-fenil-acetileno	53.9	0.038	-	12.45	0.35	146	8.3	1.46	84.5	22.3	0.158	165

[η] = viscosidad intrínseca en tetralina a 135°C
 J n° = número de yodo



229411 22

T A B L A II

Datos relativos a la extracción mediante disolventes del poli-alfa-penteno, poli-fenilacetileno y copolímero de fenilacetileno-alfa-penteno, preparados en lotes.

POLÍMERO	Fraccionación por extracción con disolventes calientes											
	Extracto de acetona			Extracto de éter			Extracto de n-heptano			Extracto de benceno		
	%	[?]	J nº	%	[?]	J nº	%	[?]	J nº	%	[?]	J nº
Poli-alfa-penteno	10.5	-	-	79.3	1.1	-	10.1	1.45	-	0	-	-
Poli-fenil-acetileno	34	-	-	0.2	-	-	0.2	-	-	65.6	0.077	-
Copolímero de pento-fenil-acetileno	29.5	n.d.	n.d.	13.4	2.1	105	12.8	2.55	108	44	n.d.	125



222411

- De modo similar, en el caso de la copolimerización acetileno-estireno, es posible separar del producto de reacción una fracción, insoluble en acetona, éter y heptano, pero soluble en benceno caliente, la cual tiene un ligero color amarillo y contiene enlaces dobles, según se determina por el número de yodo, y otra fracción, extraíble con acetona, que también contiene dobles enlaces y asimismo un ligero color amarillo. Estos copolímeros difieren, en cuanto a sus propiedades, tanto de los polímeros de alfa-olefinas como de los polímeros de acetileno. Por ejemplo, los polímeros de acetileno sólidos obtenidos bajo las mismas condiciones son negros y en su mayor parte insolubles en los disolventes mencionados anteriormente, mientras que los polímeros de estireno son blancos y no contienen enlaces dobles en la cadena principal.
5. Alimentando los monómeros de una manera continua, esto es, alimentando continuamente al aparato de polimerización una mezcla de composición constante, y en caso necesario, alimentando continuamente asimismo el catalizador, los productos de copolimerización son más homogéneos que los productos obtenidos en lote, indicados en las Tablas.
10. EJEMPLO 1.
15. 6.5 g de tricloruro de titanio, una solución de 11.4 g de trietilaluminio en 500 cc de heptano, 32 g de fenilacetileno y 205 g de una mezcla de buteno que contiene aproximadamente 50% de buteno-1 y 50% de buteno-2, son introducidos bajo nitrógeno, en un autoclave de 2080 cc. Se empieza la agitación y el autoclave es calentado a temperaturas de 60 a 65°C durante unas 20 horas. Después de este lapso de tiempo los gases que no han reaccionado son evacuados, se bombea metanol al interior del autoclave y el producto de reacción, consistente en una masa
- 20.
- 25.
- 30.



229411

semisólida amarillo-ocre, es recogido.

5. El producto de copolimerización es purificado de los productos inorgánicos presentes por tratamiento con éter caliente y ácido clorhídrico, luego es coagulado completamente con metanol, filtrado, lavado con metanol y secado al vacío en caliente. El producto sólido obtenido es extraído con disolventes calientes, y se obtiene sucesivamente:

10. un extracto de acetona, correspondiente al 53.9% del polímero sólido, y formado por un producto sólido rojo anaranjado, consistente predominantemente en un polímero de fenilacetileno;

15. un extracto etéreo, correspondiente a 12.45% del producto sólido obtenido, y consistente en un sólido amarillo-ocre que presenta un aspecto similar al del caucho y que tiene una viscosidad intrínseca en soluciones de tetralina a 135°C igual a 0.35, y un número de yodo de 146;

20. un extracto heptano, correspondiente al 8.3% del producto sólido obtenido, y consistente en un sólido amarillo claro que tiene una viscosidad intrínseca de 1.46 y un número de yodo de 84.5;

un extracto de benceno, correspondiente a 23% del polímero sólido obtenido, y consistente en un material pulverulento amarillo anaranjado que tiene una viscosidad intrínseca de 0.158.

25. Los extractos de éter y de heptano obtenidos consisten en copolímeros de fenilacetileno-buteno.

De los números de yodo puede calcularse que los dos copolímeros contienen 58 y 34% de fenilacetileno.

E J E M P L O 2.

30. Se introduce 3.1 g de tricloruro de titanio y una solución de 5.7 g de trietil aluminio en 150 cc de benceno, bajo nitrógeno en un frasco de vidrio de 500 cc conectado con

229411²²



un embudo decantador y provisto de un condensador de reflujo y de un agitador mecánico. Entonces se añade 20 g de fenilacetileno y 70 g de penteno-1.

5. La mezcla es calentada, mientras se la mantiene en agitación, hasta la temperatura de ebullición (50°C). La masa es mantenida en ebullición durante 5 horas, alcanzando después de este período de tiempo una temperatura de 70°C. Luego se descompone los productos organo-metálicos presentes con 50 cc de metanol y el producto es purificado del material inorgánico
10. presente por tratamiento con ácido clorhídrico. Por adición de una mayor cantidad de metanol, se separa una masa sólida de polímero similar al caucho, que tiene un color anaranjado. Dicha masa es separada por filtración y secada, calentándola al vacío.
15. Por extracción con disolventes calientes bajo nitrógeno se obtiene sucesivamente las siguientes fracciones:
- un extracto de acetona, correspondiente a 29.5% del producto total obtenido y consistente en un producto sólido amarillo anaranjado, que tiene un aspecto similar al del polímero fenilacetileno soluble en acetona.
20. un extracto de éter, correspondiente al 13.5% del producto obtenido y consistente en un producto sólido amarillo-ocre, que tiene una viscosidad intrínseca en solución de tetralina a 135°C igual a 2.1 y un número de yodo de 105. Esta fracción es un copolímero penteno-fenilacetileno que contiene 42% de fenilacetileno.
25. un extracto de heptano, correspondiente a 12.8% del producto obtenido y consistente en un sólido amarillo-claro, que tiene una viscosidad intrínseca en solución de tetralina a 135°C igual a 2.55, y un número de yodo de 108. Del número de yodo puede calcularse que el copolímero contiene 45% de
- 30.



fenilacetileno.

un extracto bencénico, igual al 44% del producto obtenido y consistente en un sólido rojo-anaranjado, similar en aspecto, al polímero fenilacetileno insoluble en acetona.

EJEMPLO 3.

5.

Se introduce 220 g de estireno y una solución de 9.1 g de trietilaluminio en 440 cc de clorobenceno anhidro, bajo nitrógeno, en un autoclave de 2150 cc. Entonces se añade 9 Nl de acetileno y el autoclave es calentado hasta 60°C. A esta

10.

temperatura se inyecta una solución de 7.6 g de $TiCl_4$ en 30 cc de clorobenceno, al interior del autoclave, bajo presión de nitrógeno. Entonces la temperatura sube espontáneamente en un

15.

corto tiempo hasta 80°C y luego desciende nuevamente a 70°C. Tan pronto como la solución de $TiCl_4$ es inyectada, se observa, asimismo, un rápido descenso de la presión. El autoclave es

20.

mantenido entonces en agitación durante 6 horas, a una temperatura comprendida entre 70 y 75°C. Después de este período de tiempo se bombea al interior del autoclave 100 cc de metanol y el producto de reacción, que aparece como una masa líquida viscosa que tiene un polvo negro en suspensión, es descargado. El producto de reacción es tratado con ácido clorhídrico para solubilizar los productos inorgánicos presentes, y filtrado. De esta manera se obtiene un polímero sólido y negro (20% del total), que, después de extracción en caliente con benceno, proporciona 32% de un polímero sólido amarillo claro que tiene un número de yodo de 90 (32% de acetileno).

25.

Del líquido filtrado se separa un producto sólido amarillo-anaranjado por adición de una gran cantidad de metanol. El producto así obtenido es purificado por disolución en acetona y precipitación con metanol, filtrado y secado al vacío en caliente. Representa el 80% del polímero sólido to-

30.



229411²²

tal y tiene un color amarillo-anaranjado y un número de yodo de 45.7 (18% de acetileno).

EJEMPLO 4.

5.

Se introduce bajo nitrógeno 200 g de estireno y una solución de 9.1 g de trietil-aluminio en 440 cc de benceno anhidro en un autoclave de 2100 cc. Entonces se comprime 10 litros de acetileno al interior del autoclave y el total es calentado, mientras se agita, a 60°C. A esta temperatura se

10.

inyecta bajo presión de nitrógeno una solución de 0.04 mol de VCl_4 en 60 cc de benceno. La temperatura sube, ahora, espontáneamente de 60 a 70°C, mientras la presión disminuye rápidamente. Entonces se introduce más acetileno en el autoclave a medida que es absorbido, manteniendo una presión comprendida entre 2 y 4 at. El autoclave es mantenido en agitación durante

15.

4 horas a una temperatura de 70°C, mientras se añade un total de 48 litros de acetileno. Después de dicho período de tiempo se bombea al interior del autoclave 100 cc de metanol y se descarga el producto de reacción. Por adición de una gran cantidad de metanol se precipita un producto sólido amarillo-anaranjado, el cual es extraído, entonces, con acetona. De las

20.

soluciones acéticas así obtenidas, se aísla 85.7 g de un copolímero de acetileno-estireno, por precipitación con metanol. Dicho copolímero aparece como un sólido pulverulento y tiene un número de yodo de 95 (38% de acetileno).

25.

EJEMPLO 5.

Se introduce bajo nitrógeno 10 g de una mezcla que contiene 50% de $MoCl_3$ y 50% de $MoCl_5$, y una solución de 11.4 g de trietil-aluminio en 500 cc de heptano, en un autoclave agitador de 2080 cc de capacidad. Luego se añade 25 g de fenilacetileno y 150 g de propileno. El autoclave es calentado hasta 100°C y mantenido en agitación a esta temperatura durante unas

30.



22

229411

15 horas. Entonces se descomponen los compuestos organo-metálicos presentes, por inyección en el autoclave de 50 cc de metanol y el producto de reacción, que está completamente disuelto en el heptano utilizado, es recogido. La solución es concentrada a un pequeño volumen por calentamiento al vacío y el polímero presente es precipitado adicionando metanol. Así se obtiene 50 g de un copolímero fenilacetileno-propileno que tiene un número de yodo de 63,5 (25% de fenilacetileno).

La invención en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 536,899 del 23 de Junio de 1955.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 227,374, por procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular de hidrocarburos acetilénicos, los cuales tienen tiradas lineales de cadenas de átomos de carbono que contienen dobles enlaces, a partir de una mezcla de hidrocarburo acetilénico de fórmula $R - C \equiv CH$ y de un hidrocarburo olefínico de fórmula $R - C = CH_2$, en la cual R es seleccionado del grupo consistente en radicales alquilo y arilo,

229417



e hidrógeno, caracterizado porque la mezcla de hidrocarburos es polimerizada por medio de un catalizador obtenido por tratamiento con un compuesto organo-metálico, de un compuesto de un metal de transición seleccionado de los grupos IV a VIII del sistema periódico.

5.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de polimerización, que contiene polímeros del hidrocarburo olefínico, polímeros del hidrocarburo acetilénico y copolímeros de ambos hidrocarburos, es fraccionado por extracción con disolventes calientes.

10.

3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada en presencia de un catalizador obtenido por tratamiento de un compuesto de un metal de transición incluido en los grupos IV a VIII del sistema periódico con un compuesto metalo-alkílico de un metal incluido en los grupos I a III del sistema periódico.

15.

4. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada en presencia de un catalizador obtenido por tratamiento de un halogenuro de un metal de transición incluido en los grupos IV a VIII del sistema periódico con un compuesto de aluminio-alkilo.

20.

5. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada a una temperatura inferior a 150°C, preferiblemente entre 20 y 80°C.

25.

6. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es realizada en presencia de un disolvente inerte.

30.

7. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada en presencia de un disolvente para el hidrocarburo acetilénico consistente en lamis

22



229411

ma olefina a copolimerizar.

5. 8. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico es seleccionado del grupo consistente en acetileno y fenilacetileno, y el hidrocarburo olefínico es seleccionado del grupo consistente en propileno, buteno-1, penteno-1 y estireno.

9. Mejoras en el objeto de la patente principal número 227.374, por procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular de hidrocarburos acetilénicos.

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

Madrid, a 22 de Junio de 1956

MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.