

AÑO 1957

Expediente núm. 235053



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE PATENTE por 20 años, en España

a favor de

Don OLIVER WALLIS BURKE, jr., Dr. Phil., de nacionalidad
estadounidense domiciliado en GROSSE POINTE PARK, Michigan, (EE.UU.)
calle de Berkshire Road núm. 1238

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS CONJUNTIVOS"

Nº 133

Agente Sr. Jaime Isasa Hualde

24



235053
235053

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

Por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS CONJUNTIVOS", a favor de DON OLIVER WALLIS BURKE JR., DR. PHIL., de nacionalidad estadounidense, domiciliado en GROSSE POINTE PARK, (Michigan-Estados Unidos), Berkshire Road, 1238.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polímeros conjuntivos que consiste en polimerizar hidrocarburos monómeros polimerizables, en presencia de polímeros preformados con ayuda de un sistema de catalizadores heterogéneos y organometálico.

10. Por polímeros conjuntivos ("conjunctive polymers") en la presente se entiende materias macromoleculares que consisten en diferentes segmentos, a cuyo efecto a lo menos uno de estos segmentos es formado por el polímero preformado y a lo menos uno de estos segmentos polímeros a base de los monómeros,

235053



es polimerizado en presencia del polímero preformado.

5. Por ejemplo se puede preparar tales polímeros conjuntivos, según la presente invención por polimerización en bloque de hidrocarburos no saturados polimerizables en presencia de un polímero de hidrocarburo natural o sintético preformado con ayuda de un sistema de catalizadores sólido y heterogéneo. Al efecto, este sistema de catalizadores puede estar, ya sea preformado, ya sea formado in situ durante la polimerización conjuntiva.

10. De preferencia son utilizados tales sistemas de catalizadores que reaccionan, a lo menos parcialmente, con las macromoléculas preformadas de un segmento de unión con formación de un nuevo sistema de catalizadores y formación simultánea de uno o varios nuevos segmentos de unión.

15. Los nuevos polímeros conjuntivos, además, pueden ser preparados a base de polímeros preformados en presencia de sistemas de catalizadores heterogéneos, sólidos, multimetalizados según la memoria de la solicitud de patente estadounidense serial n° 461.047, o de los sistemas de catalizadores según la memoria de la solicitud de patente estadounidense serial n° 461.046.

20. Los polímeros conjuntivos obtenidos según la presente invención que consisten en diferentes segmentos, aunque unidos entre sí, se distinguen por propiedades particulares como, por ejemplo, mejorado carácter amorfo, temperaturas de moldeo térmico más elevadas con poliolefinas y polivinilcompuestos.

25. Además, se puede preparar poliolefinas con propiedades elastómeras e introducir grupos vulcanizables en poliolefinas.

30. El nuevo procedimiento hace posible la preparación de polímeros de alto peso molecular con segmentación conjuntiva

235053

21



controlada o ramificación, así como la preparación de polímeros conjuntivos a base de monómeros que no pueden ser sometidos a polimerización mixta, o sólo pueden serlo difícilmente.

5. Estos polímeros, además, pueden contener grupos polares como grupos carboxilo, amina, nitrilo, de azufre, etc. que son introducidos in situ después de la terminación de la polimerización en las cantidades deseadas para el tratamiento ulterior o la vulcanización de los polímeros.

10. Finalmente pueden ser obtenidos nuevos polímeros a base de dienos, olefinas, compuestos vinílicos, etc., con propiedades controladas, como vg. segmentación, grado de ramificación, cristalinidad, etc.

15. Ulteriores ventajas del presente invento resultan de la siguiente descripción y de los ejemplos de realización facilitados para los fines de la explicación.

Los polímeros conjuntivos, según la invención, son preparados partiendo de polímeros preformados y monómeros de hidrocarburo no saturados con ayuda de un catalizador sólido, heterogéneo y organometálico.

20. Como polímeros de hidrocarburo preformados de origen natural entran en consideración hidrocarburos a modo de caucho, como por ejemplo caucho, gutapercha, balata, guayule, chicle, jelutong, Castillea Elástica, mangabeira, Ficus Elástica, manicoba, Kok-Saghiz (diente de león ruso), caucho a base de sarmientos de caucho (Cryptostegia), Funtumia Elástica y similares.

25. Como polímero preformado de origen sintético puede servir todo polímero, copolímero, polímero mixto o interpolímero a base de hidrocarburos de dieno monómeros, como por ejemplo butadieno, isopreno, dimetil-butadieno, piperileno, fenil-

30.



235.53

24

5. -butadieno y similares, a base de hidrocarburos vinilaromáticos como vg. estireno, alfa-metil-estireno, viniltoluenos, etilvinil-bencenos, a base de compuestos vinilalkil-aromáticos, como vg. vinilnaftalinas, vinilalkilnaftalinas y similares, a base de olefinas como por ejemplo etileno, propileno, los butilenos, amilenos, hexilenos, isobutilenos, isopentilenos, los isohexilenos y similares, así como sus homólogos, a base de cicloalcanos polimerizables, como vg. ciclopropano, ciclobutano, etc. y sus derivados, y particularmente un polímero tal que contiene uno o varios grupos alkilo y/o enlaces dobles metalables.

15. Además, pueden utilizarse como polímeros preformados, asimismo, cargas vinílicas o bien pigmentos vinílicos metalables, preparados según las solicitudes de patentes estadounidenses Serial n° 378,735, 538,728 y 462,611, y liberados, por lavado o procedimientos de congelación, de compuestos polares, como por ejemplo emulgentes que influyen desfavorablemente en la metalación o la impiden.

20. La preparación de los polímeros de hidrocarburo preformados, copolímeros, polímeros mixtos e interpolímeros de origen sintético puede tener lugar mediante polimerización en emulsión, en suspensión, o en bloque, o similares. Son considerados como polímeros de hidrocarburos, aunque contengan posiblemente reducidas cantidades de materias polares. Las condiciones elegidas para la preparación de los polímeros preformados dependen del carácter del monómero a someter a la polimerización o a la polimerización mixta. No obstante, es de importancia que el sistema de polimerización escogido no introduzca
25. cantidades exageradamente grandes de impurezas que perjudiquen
30. la preparación del catalizador multimetalizado o sus particula-

235.53

24 A



res efectos catalíticos. Convenientemente se prepara los polímeros preformados por polimerización en bloque (puesto que de este modo se impide la eliminación del emulgente), vg. en presencia de los nuevos sistemas de catalizador según la invención e de los catalizadores de metal alcalino, como vg. litio, sodio, potasio o sus aleaciones y compuestos, como hidruros, alkilderivados, y similares.

Estas polimerizaciones de metal alcalino pueden ser activadas por activadores que contienen halógeno, grupos de éteres, de ésteres, ceto o nitrilo, o mediante activadores de hidrocarburo. Los activadores que contienen halógeno comprenden los bencenos halogenados y naftalinas y sus derivados alquílicos y aromáticos, como, por ejemplo, los clorobencenos, cloronaftalinas, bromobencenos y bromonaftalinas; los compuestos halogenados alifáticos, como vg. cloruros, bromuros y yoduros de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de amilo, etc., inclusive los monómeros de halogenuros polimerizables, como por ejemplo cloruro de vinilo, los cloroestirenos, dicloroestirenos, etc. Los activadores etéreos comprenden dioxano, éter dietílico, éter dimetílico, éter diisopropílico, dimetoxietano, diisopropoxi-etileno, metoxiestirenos, éter viniletílico, éter isopropilvinílico, etc. Los activadores de ésteres comprenden acetato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, cloroma-leato de dietilo, etc. Los activadores cetónicos abarcan acetona, dietilcetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilvinil-cetona, metilisopropenilcetona, etc. Los activadores de nitrilo abarcan: acetonitrilo, lactonitrilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etc. Como activadores de hidrocarburo entran en cuenta las alquilnaftalinas, los alquilbencenos y similares.



235053

5. Además, pueden ser utilizados como catalizadores para el polímero preformado catalizadores que forman radicales libres, como peróxidos e hidroperóxidos, por ejemplo peróxido de hidrógeno, peróxido de benzofl, peróxido de acetilo, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de metil-cetona, los hidroperóxidos de diisopropilbenceno, con o sin reductores, así como los ésteres de peroxidicarbonato, azoiso-butirenitriilo y similares.

10. Convenientemente se mantiene lo más reducida posible la cantidad de activadores y de catalizadores orgánicos.

15. Los monómeros de hidrocarburos utilizados para la preparación de los polímeros preformados de origen sintético comprenden dienos, como vg. butadieno, isopreno, dimetilbutadieno, piperileno, otros dienos de alquilo y aromáticos, como por ejemplo fenil-butadieno y similares, hidrocarburos vinilarenmáticos como vg. estireno, alfa-metilestireno, los viniltoluenos, etilvinil-bencenos, vinilnaftalinas, vinilalkilnaftalinas, otros compuestos vinilalkilarenmáticos y similares; olefinas, como vg. etileno y l-olefinas, como vg. propileno, los butilenos, amilenos, hexilenos, isobutilenos, los isopentilenos, los isohexilenos, butiletilenos terciarios y similares; incluyendo sus otros homólogos, cicloalcanos polimerizables, como ciclopropano, ciclobutano y derivados de éstos.

25. Los polímeros conjuntivos que forman una clase de materias de naturaleza nueva pueden estar constituidos a base de cualesquiera polímeros preformados y cualquier monómero o mezcla de monómeros polimerizados con los mismos en conjunción.

30. La presente invención también permite la incorporación de grupos no saturados en polímeros saturados no vulcanizables, por ejemplo en polipropileno mediante polimerización conjuntiva

235053

21



5. con compuestos de dieno. De esta manera pueden ser preparados nuevos polímeros vulcanizables vinílicos y olefínicos de hidrocarburo. Por selección del catalizador sólido, de los componentes de hidrocarburo y del procedimiento de polimerización conjunta, pueden ser preparados tipos, tanto cristalinos, como asimismo amorfos, de polímeros conjuntivos elastómeros y plásticos.

10. Por polimerización conjunta de monómeros vinílicos pueden obtenerse productos nuevos que se distinguen por ejemplo por puntos de reblandecimiento más altos, menor fragilidad, solubilidad más baja y peso molecular más alto y similares, de los productos producidos según los procedimientos del arte conocido hasta la fecha.

15. Por polimerización conjunta se puede obtener polimerizados de olefina con segmentos no olefínicos que presentan una pluralidad de diferentes propiedades físicas que no podían ser logradas hasta el presente con polímeros olefínicos per se. Por polimerización conjunta, los polímeros de hidrocarburo que se presentan naturalmente, pueden ser provistos de dieno polímero, segmentos vinilaromáticos y olefínicos.

20. Además, por aplicación de los métodos de metalación según el invento, los polímeros pueden ser dotados de propiedades valiosas, por ejemplo, preparando con los mismos sistemas de catalizadores mejorados para la polimerización conjunta. Además se puede obtener por la misma productos intermedios que permiten la incorporación en polímeros de grupos polares, como grupos carboxilo, nitrilo, amino, de azufre y similares.

25. Los sistemas de catalizadores heterogéneos, sólidos y organometálicos, a utilizar según la invención, pueden estar constituidos a base de los siguientes componentes:

30.

235053



Un compuesto de hidrocarburo metalado (componente (1));

Uno o varios compuestos polares (componente 2(a));

5. Uno o varios compuestos Friedel-Crafts (componente 2(b)); y

Un vehículo (componente (3)), que puede estar formado, asimismo, entera o parcialmente en virtud de reacciones de los otros componentes.

COMPONENTE (1)

10. El componente (1) utilizado para la preparación de los nuevos catalizadores consiste en uno o varios compuestos de hidrocarburo metalados.

15. Los metales de estos compuestos de hidrocarburos metalados pueden proceder de los grupos I, II, III y IV del sistema periódico. Al efecto entran en consideración del grupo I litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, cobre y plata, del grupo II berilio, magnesio, calcio, estroncio, zinc, cadmio y mercurio, del grupo III boro, aluminio, escandio, iterbio, lantano, los metales de las tierras raras, galio, indio y talio, del grupo IV titanio, zirconio, torio, germanio, estaño y plomo.

25. Si el compuesto organometálico de componente (1) de catalizador es un compuesto organometálico de hidrocarburo, entonces el metal del mismo es seleccionado de los metales de los grupos I, II, III, IV y metales de tierras raras del sistema periódico relacionados antes. No obstante, si el compuesto organometálico de componente (1) de catalizador es un compuesto de halogenuro organometálico, entonces el metal del mismo es seleccionado sólo de metales de los grupos II, III, IV y metales de tierras raras del sistema periódico relacionados anteriormente.

30.

235053



Si el metal del halogenuro organometálico es de los grupos II, entonces tales compuestos sólo pueden contener un solo átomo de halógeno. Pero, si el metal del halogenuro organometálico es del grupo III, IV y metales de tierras raras, entonces tal compuesto puede contener un grupo hidrocarburo y dos o tres átomos de halógeno, o dos o tres grupos hidrocarburo y uno o dos átomos de halógeno. El término "halógeno" es empleado en su significación normal, e sea, comprende fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

10. Los grupos halogenuro de estos compuestos metálicos pueden ser substituídos por hidrógeno mediante tratamiento con un hidruro metálico (componente (3) de catalizador), vg. hidruro sódico.

15. En los casos en que el metal del compuesto organometálico es di-, tri-, e tetravalente, pueden ser satisfechas una, o en el caso del metal tetravalente, hasta a tres valencias en caso deseado (siempre que a lo menos se haya dejado un hidrógeno), por el radical de un compuesto que contiene un átomo de hidrógeno activo como se expone bajo "Componente 2(a)" más adelante, y el hidrógeno del mismo ha de ser substituído por metal, especialmente un metal alcalino.

20. El componente de hidrocarburo del componente (1) metalado no polímero puede consistir en un radical que es derivado de un hidrocarburo de uno de los siguientes grupos:

25. a) Hidrocarburos de parafina, como metano, etano, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, los isohexanos, etc.;
- b) hidrocarburos del tipe de olefina, como etileno, propileno, los butenos, isobutenos, los pentenos, los isopentenos, los hexenos, los isohexenos, etc.;
- 30.



235.53

- 7
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- c) los hidrocarburos de cicloparafina y de cicloolefina, como ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano, ciclohexeno, isopropilciclohexenterpene, etc. así como sus derivadas;
 - d) hidrocarburos aromáticos, como benceno, alquilbencenos, bifenilo, alquilbifenilo, otros polifenilos, las naftalinas, incluyendo las alquilnaftalinas, como metilnaftalina, etc;
 - e) los hidrocarburos del tipo de parafina con sustituyentes aromáticos, incluyendo las parafinas antes citadas que están substituídas con los hidrocarburos aromáticos antes citados, como tolueno, xilenos, isopropilbencenos, mesitilenos, etilbencenos, etiltoluenos, etilxilenos, alkilpolifenoles, alkilnaftalinas, etc.
 - f) hidrocarburos no saturados con sustituyentes aromáticos, como las antes relacionadas olefinas substituídas con hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo viniletileno, isopropilbenceno, alfa-metilestireno, los poli-alfa-metil-estirenos, incluyendo los di-, tri- y tetrámeros, los vinil-toluenos, difeniletileno, etc.;
 - g) hidrocarburos de acetileno, sus homólogos y los acetilenos cíclicos y aromáticos, etc.

Estos hidrocarburos citados que forman los compuestos metálicos pueden llevar eventualmente ulteriores sustituyentes, siempre que éstos no perjudiquen el efecto catalizador de los catalizadores a preparar en los mismos.

El compuesto orgánico metalado, convenientemente, puede ser un derivado de litio, sodio o potasio de un alcance que contiene 1-10 átomos de carbono.

Los métodos de metalación mediante substitución del grupo de halógeno puede ser utilizado para formar el compuesto



235053

2 L A

5.

organometálico de ciertos metales del grupo I del sistema periódico, es decir, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, y del grupo II, es decir berilio, magnesio, cinc, cadmio y mercurio, y en algunos ejemplos calcio, magnesio y bario, y del grupo III aluminio, galio, indio y talio, utilizando estos metales per se en forma de sus dispersiones, polvos o virutas, y para formar los compuestos organometálicos se hace reaccionar

10.

tales metales con halogenuros orgánicos. Los halogenuros orgánicos utilizados al efecto son hidrocarburos orgánicos halogenosustituídos y el radical hidrocarburo de los mismos son cualquiera de aquellos antes citados como componentes de los compuestos organometálicos y los que están mono- o polihalogenosustituídos. Aun que en la presente hayan sido principalmente

15.

ejemplificados los halogenuros monosustituídos, pueden ser utilizados los hidrocarburos di-, tri-, tetra- e incluso pentahalogenosustituídos, y la sustitución puede ser de un tipo de halógeno sólo como un fluoro-, cloro-, bromo- o yodogustituyente, al producir los compuestos organometálicos sustituidos por este medio, en el radical hidrocarburo puede quedar remanente halógeno residual y/o ser introducida insaturación y todavía producir efecto de componente (1) catalizador.

20.

Los compuestos de hidrocarburo fácilmente accesibles, de litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, particularmente los de sodio son producidos haciendo reaccionar sodio metálico con un alquilhalogenuro, especialmente cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de n-propilo, cloruro de n-butilo y cloruro de n-amilo. El compuesto sódico de n-amilo es típico para este grupo y por lo tanto ha sido usado en muchos de los ejemplos de la presente.

25.

30.

Los compuestos de hidrocarburo metálico del grupo Ia



235053

2

pueden ser convertidos en compuestos de hidrocarburo metálico de grupo Ib, II, III y IV, o con compuestos de halogenure organometálicos, o en compuestos de hidrocarburo metálicos del grupo II, III y IV y/o compuestos de halogenure organometálicos en complejo con halogenuros metálicos del grupo I, II y III u oxihalogenures de zirconio, haciendo reaccionar con ellos un hidrocarbure de metal del grupo Ia con halogenure anhídrido de metales del grupo Ib, II y III, y oxihalogenure de zirconio.

5.

10.

Así, por ejemplo, un mol de etil-litio reacciona con un mol de tricloruro de aluminio, formando dicloruro de etil-aluminio; dos moles de etil-litio, formando monocloruro de dietil-aluminio; tres moles de etil-litio, formando trietil-aluminio; cuatro moles de trietil-litio, formando tetraetil-aluminio-litio, e igualmente para otros hidrocarburos de metal alcalino y halogenuros de metal de los grupos II, III, IV y de las tierras raras.

15.

Los metales alcalinos pueden reaccionar con compuestos que presentan un hidrógeno reactivo, como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, alcoholes, fenoles, mercaptanes, tiofenoles y cetonas que forman enol, cianuros, tiocianuros y similares, e inclusive compuestos con una pluralidad de estos grupos, así como compuestos con varias combinaciones de estos grupos para formar compuestos que presentan las siguientes fórmulas generales:

20.

25.

$Me^I OCOR$, $Me^I OSO_2R$, $Me^I OR$, $Me^I SR$, $Me^I OCR=CHR'$, $Me^I NRR'$ y $Me^I NRCOR$, $Me^I CN$, $Me^I SCN$ y similares compuestos que contienen una pluralidad de grupos de Me^I , juntamente con una pluralidad de estos radicales, formando así compuestos polares de metal alcalino que están comprendidos entre los compuestos incluidos bajo la clasificación de componente 2(a) de catalizador como

30.



se define en la presente. En estas fórmulas Me^I es un metal alcalino, mientras que R y R' son el mismo o diferente radical alkilo, cicloalkilo, arilo, alkarilo.

5. Los compuestos de la clase $R Me^{II}X$, $RR'Me^{III}X$, o $RMe^{III}X_2$, $RMe^{IV}X_3$, $RR'Me^{IV}X_2$, $RR'R'Me^{IV}X$, según la descripción anterior, pueden hacerse reaccionar especialmente por molienda en un molino de bolas, en un disolvente inerte, con estos compuestos polares anhidros de metal alcalino, a cuyo efecto uno, o en el caso de compuestos $RMe^{III}X_2$ ambos radicales X pueden ser substituídos por un radical polar, mientras que el grupo halógeno X se combina con el grupo Me^I de metal alcalino, para formar el halogenuro Me^IX de metal alcalino.
- 10.

15. Si se hace reaccionar dos moles de un compuesto de hidrocarburo de metal alcalino (grupo I(a) del sistema periódico), con un mol de halogenuro anhidro, cuyo metal es del grupo II del sistema periódico, entonces se forman compuestos de fórmula general $RMe^{II}X$ en la que R es un radical hidrocarburo, o sea radicales alkilo, cicloalkilo, arilo, alkarilo, Me^{II} en este caso es un metal del grupo II del sistema periódico y X es un halogenuro. Pero, si se hace reaccionar dos moles de un compuesto de hidrocarburo de metal alcalino con un mol de un halogenuro anhidro, cuyo metal es del grupo III del sistema periódico, se forman compuestos de fórmula general
20. $RR'Me^{III}X$ en la que R y R' son los mismos o distintos radicales hidrocarburo, o sean radicales alkilo, cicloalkilo, alkarilo, arilo. Me^{III} es un metal del grupo III del sistema

25. periódico. Si R y R' son distintos, la reacción ha de llevarse a cabo escalonadamente haciendo reaccionar un mol de Me^IR y un mol de Me^IR' con la sal anhidra de $Me^{III}X_3$. Si se
- 30.



235053

21

utiliza sólo un mol del compuesto de metal alcalino con un mol de halogenuros del grupo III, entonces son formados compuestos de fórmula general $RM^{III}X_2$.

5. El grupo X de halógeno puede ser desplazado con hidrógeno por trituración o moliendo en molino de bolas los compuestos $RM^{II}X$, $RR'M^{III}X$ o $RM^{III}X_2$ con un hidruro de $Me^I H$ de metal alcalino. Además, en el compuesto $RM^{III}X_2$ puede ser desplazado un grupo X de halogenuro por uno de los radicales polares y un hidrógeno, o por dos diferentes radicales polares que depende de los compuestos polares de Me^I escogidos.

10. Además, los halogenuros anhidros de metales de los grupos II y III del sistema periódico pueden tener parte o la totalidad de su halógeno desplazado por hidrógeno, haciendo reaccionar tal halogenuro con un hidruro de metal alcalino, produciendo de esta manera asimismo componente (1) de catalizador según la invención. Si un radical de halogenuro de cloruro de metal del grupo II es reemplazado por hidrógeno, y si para los halogenuros de metal del grupo III son reemplazados uno o dos radicales halogenuro por hidrógeno, entonces el halogenuro remanente puede ser reemplazado por hidrocarburo, por reacción con un compuesto de hidrocarburo de metal alcalino, o por un grupo polar de los compuestos polares de metal alcalino antes descritos.

15. Todas estas reacciones son llevadas a cabo preferentemente en presencia de un hidrocarburo, o incluso diluyente halogenado, y moliendo en un molino de bolas los ingredientes juntamente, en ausencia de aire, humedad y dióxido de carbono. Se cree que el simple recurso de formar estas sales por el procedimiento de moliéndose en el molino de bolas per se es nuevo, particularmente al utilizar los halogenuros no ácidos del

20.

25.

30.



24 A

235053

5. grupo II, produciendo de este modo compuestos del tipo de componente (1) de catalizador. Los hidrocarburos de litio pueden ser preparados por este método, utilizando cloruro de litio anhidro, y produciendo así los compuestos de hidrocarburo de sodio, potasio, rubidio o cesio otra vez compuestos del tipo de componente (1) de catalizador.

10. Reacciones de esta naturaleza pueden producir entera o parcialmente el componente (3) catalizador de vehículo. De esta manera el componente (1) de catalizador de la presente invención es fácil y directamente preparado, partiendo de materias primas disponibles a precios razonables. Desde luego, el uso de estos métodos sencillos y directos de preparación de componente (1) de catalizador no excluye el empleo de otros métodos de preparación.

15. COMPONENTE 2(a)

20. Los compuestos polares modificadores del catalizador son aplicados como complejos, o como formadores de complejo. Comprenden los compuestos donadores orgánicos formadores de complejo que contienen oxígeno y/o N y/o azufre y/o selenio y/o telurio y/o halógenos, y menos de 32, preferentemente menos de 18 átomos de carbono. En ciertos casos también pueden ser utilizados polímeros formados a base de monómeros de estas clases. Compuestos donadores de esta naturaleza incluyen ácidos orgánicos, aminoácidos, cetonas, dicetonas, aldehídos, acetales, ésteres, cetoésteres, éteres, alcoholes, fenoles, ureas, aminas, amidas, nitrilos, nitro- y nitrosocompuestos, tioéteres, oxitioéteres, mercaptanos, mercaptoéteres, tiofenoles, sulfonas y compuestos de selenio y telurio análogos a los mencionados compuestos de azufre, así como halogenuros.

25.

30.

235-53

24



- Además, incluyen los aditivos activadores antes descritos para la polimerización de polímeros de hidrocarburo preformados por metales alcalinos. Además, los compuestos polares modificadores, pueden consistir, en sustancias que contienen oxígeno o nitrógeno que producen radicales libres, como peróxidos de alquilo, por ejemplo peróxido de metilo-butilo terciario, peróxido de di-butilo terciario, peróxido de di-amilo terciario, etc., peróxidos de arilalquilo, como peróxido de ditrifenilmetilo, peróxidos de polialquilideno, peróxidos de acetona, peróxido de benzaldehído, peróxidos de ciclohexanona, etc. azocompuestos como 2-azo-bis-isobutironitrilo, 2-azo-bis-2-metilbutironitrilo, 2-azo-bis-2-metilheptonitrilo, 1-azo-bis-1-ciclohexancarbonitrilo, metiléster del ácido 2-azo-bis-isobutírico y otros azocompuestos que están en condiciones de activar polimerizaciones.

- Compuestos donadores de esta naturaleza, además, incluyen aquellos compuestos antes relacionados en los que el hidrógeno activo, como por ejemplo en alcoholes, fenoles, mercaptanes, tiofenoles y cetonas que forman enoles, etc., está substituído por un metal apropiado que ha sido seleccionado de los materiales utilizados como substituyentes del componente (1) o del componente 2(b). La presuposición, no obstante, es que el metal sea compatible catalíticamente con los compuestos metálicos utilizados en los otros componentes de catalizador o en el otro componente de catalizador.

- Estos compuestos donadores que forman complejo y que contienen oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre, pueden ser utilizados en ciertos casos por sí solos como componente 2(a) polar modificador del catalizador.

- Además, estos compuestos donadores que forman com-

235053



- plejo pueden ser unidos en enlace complejo con uno o varios compuestos de halogenuro de metal-hidrocarburo metalizados, por ejemplo con el halogenuro metálico de alquilo y/o de arilo mixto, inclusive los compuestos metal-alkil- o arílicos de fluor-, cloro-, bromo- y yodo, para formar el componente 2(a). Los componentes de hidrocarburo de estos compuestos formadores de complejos se derivan de los mismos hidrocarburos que los del componente (1). Como metales para tales compuestos formadores de complejos entran en consideración, tanto los metales alcalinos y alcalinotérreos, como asimismo los metales de los compuestos Friedel-Crafts mencionados más adelante de componente 2(b) y plomo.
- 5.
- 10.

- Estos compuestos donadores que forman complejos, además, pueden ser unidos en enlace complejo con uno o varios de los compuestos Friedel-Crafts, descritos a continuación, de componente 2(b), para formar el componente 2(a).
- 15.

- Lo mismo que la sucesión de la adición de los compuestos de catalizador produce efecto en la naturaleza del catalizador y del polímero formado, ha sido encontrado también que se obtiene un catalizador más bueno, si se efectúa la formación de complejo del componente 2(a) antes de la transposición con los otros componentes de catalizadores, como si se efectúa la formación de complejo in situ, en presencia de los componentes (1) y/o (2)b.
- 20.

- Cada uno de los compuestos 2(a) polares modificados del catalizador que contenga oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre, puede ser utilizado sólo o en combinación.
- 25.

235.53

21



COMPONENTE 2(b)

5. Los compuestos designados aquí como del tipo de Friedel-Crafts que son utilizados para la preparación del sistema de catalizadores según la presente invención, incluyen no sólo los cloruros ácidos que son generalmente conocidos como compuestos Friedel-Crafts, sino asimismo los halogenuros, oxihalogenuros y complejos de halogenuro reactivos con halogenuros ácidos de metales de los grupos I-b, II, III, IV, V, VI, VII, VIII del sistema periódico. Al

10. efecto entran en consideración, del grupo I-b, sobre y plata, del grupo II, magnesio, cinc, cadmio y mercurio, del grupo III, boro, aluminio, galio, del grupo IV, titanio, zirconio, talio, estaño, hafnio, plomo, del grupo V, vanadio, niobio, tantalio, antimonio y bismuto, del grupo VI, cromo, molibdeno, wolframio, uranio y telurio, del grupo VII, manganeso y del grupo VIII, hierro, cobalto y níquel.

20. Por componente Friedel-Crafts oxihalo entiendo los oxihalogenuro de circonio, vg. el oxicloriguro $ZrOCl_2$, el oxibromuro $ZrOBr_2$; los oxihalogenuros de vanadio, vg. el mono-oxicloriguro $VOCl$, el cloriguro de vanadilo $(VO)_2Cl$, el dicloriguro de vanadilo $VOCl_2$, el tricloriguro de vanadilo $VOCl_3$, el monobromuro de vanadilo $VOBr$, el dibromuro de vanadilo $VOBr_2$, el tribromuro de vanadilo $VOBr_3$; los oxihalogenuros de columbio, vg. oxicloriguro $CbOCl_3$, oxibromuro $CbOBr_3$; los oxihalogenuros de cromo, vg. los oxicloriguros de $Cr_4O_3Cl_6$, $Cr_{10}O_3Cl_{24}$, $Cr_6O_3Cl_{12}$, $CrOCl$, Cr_2OCl_4 , $Cr_3O_8Cl_2$, $(CrO_2)_8Cl_6$, $Cr_8O_9Cl_4$, $CrOCl_3$, cloriguro de cromilo CrO_2Cl_2 , bromuro de cromilo CrO_2Br_2 , yoduro de cromilo CrO_2I_2 y fluoruro de cromilo CrO_2F_2 ; los oxihalogenuros de molibdeno, vg. los oxicloriguros $MoOCl_4$, MoO_2Cl_2 ,

25.

30.

235053

24 A



5. MoOCl_3 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, los oxibromuros MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Br}_8$, los oxifluoruros MoOF_4 ; los oxihalogenuros de tungsteno, vg. los oxicloruros WCl_2 , WCl_4 , los oxibromuros WO_2Br_2 , WBr_4 , los oxifluoruros WO_2F_2 , WOF_4 . Los oxihalogenuros de uranio, vg. los cloruros UOCl_4 , UO_2Cl_2 , los oxibromuros UOBr_4 , UO_2Br_2 , los oxifluoruros UOF_4 , UO_2F_2 , los oxihalogenuros de selenio, vg. los oxicloruros SeOCl_2 , el oxibromuro SeOBr_2 , el oxifluoruro SeOF_2 ; los oxihalogenuros de telurio, vg. el oxicloruro TeOCl_2 , el oxibromuro TeOBr_2 , el oxifluoruro TeOF_2 . Son especialmente útiles los compuestos de tipo Friedel-Crafts oxihalo como VOBr_3 (líquido rojo), VOCl_3 (líquido amarillo), CrO_2Cl_2 (líquido rojo) y similares.

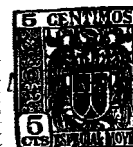
10. Por compuesto Friedel-Crafts entiendo los compuestos Friedel-Crafts definidos bajo componente 2(b) de catalizador que son solamente los halogenuros de metal y no los oxihalogenuros de metal.

15. Se produce catalizadores especialmente activos, si el componente (1) de catalizador es combinado con a lo menos un componente 2(b) Friedel-Crafts oxihalo y a lo menos un componente 2(b) Friedel-Crafts no-oxihalo con o sin un componente 2(a) modificador polar de catalizador y con o sin componente (3) de soporte de catalizador adicional.

20. Si se polimeriza hidrocarburos de dieno polimerizables, mediante los catalizadores según la invención, produciendo estos catalizadores a base de los hidrocarburos alcalimetalizados, no resulta necesario utilizar un contenido en componente 2(b). Pero, si para polimerizaciones de esta índole se utiliza una porción en componente 2(b) que (referida a la cantidad de metal alcalino del hidrocarburo meta-

25.

30.



23333 21

5. lizado) contiene una cantidad estequiométricamente menor de halógeno, para modificar las propiedades físicas de los polímeros de dieno a preparar, entonces, mediante la selección de compuestos Friedel-Crafts de metales que forman uno o varios escalones de valencia, se puede controlar el grado de ramificación, la proporción de polimerización 1:2 y 1:4 y la proporción de configuración cis y trans en la polimerización 1:4. Por selección apropiada de los componentes de catalizador, por consiguiente, se puede lograr polimerización 1:4 cis prácticamente completa y polimerización 1:4 trans prácticamente completa.

10.

15. Los pesos moleculares de los polímeros formados con los nuevos catalizadores son influidos, aparte de por la temperatura y la cantidad del disolvente aplicado, también por la actividad iniciadora de polimerización del catalizador que depende del contenido en metal alcalino del catalizador multimetallado, y se supone que sus substituyentes alcalino-metálicos representan, en ausencia del compuesto o de los compuestos Friedel-Crafts polivalentes las porciones iniciadoras de polimerización del catalizador. Además, se supone que estos últimos están en condiciones de servir como iniciadores especialmente para polimerizaciones de alfa-olefinas durante la transición del estado de oxidación, o en el caso de inestabilidad térmica. Si los dienos y olefinas son sometidos a polimerización mixta, se utiliza reducidas cantidades de compuestos de tipo Friedel-Crafts de metales que pueden presentarse polivalentes y que inician eficazmente la copolimerización durante una transición del estado de oxidación, con inestabilidad térmica, o con la reacción con el metal del componente (1) de hidrocarburo multimetallado.

20.

25.

30.

35-53

2 MAR



5. En la polimerización de olefinas y mezclas de olefinas es deseable utilizar a lo menos una pequeña porción de un compuesto del tipo Friedel-Crafts con un metal que se presenta en varios escalones de valencia, para facilitar la iniciación de la polimerización o de la polimerización mixta. El compuesto de tipo Friedel-Crafts remanente puede ser preparado a base de un metal que forma sólo un escalón de valencia o de un metal que forma varios escalones de valencia que en sí, no obstante, no constituye un iniciador de polimerización, aunque esté en condiciones de reaccionar con todos o con una parte de los constituyentes metálicos del componente (1) metalizado y de mejorar el sistema de catalizadores.

10.

15. La polimerización transcurre probablemente debido a que los monómeros son adsorbidos y activados en los hidrocarburos multimetalados solos, en combinaciones con los compuestos 2(b) de tipo Friedel-Crafts y los vehículos. Se ha observado que los compuestos Friedel-Crafts que presentan metales con dos o varios escalones de valencia y que son

20. aptos para iniciar las polimerizaciones, a menudo son solubles en el disolvente y/o en los monómeros aplicados. Estos compuestos inician la polimerización también en puntos distantes de la superficie de catalizador, dando polimerizados mixtos de tipo no orientado u orientado. Si se desea únicamente

25. polímeros orientados, entonces por aplicación de los componentes 2(a) para la disminución de la solubilidad del componente metálico iniciador del metal que se presenta polivalente, puede ser lograda una polimerización de contacto superior orientada que da polímeros orientados a los llamados

30. cristalinós. De esta manera se puede lograr una polime-

235.53

24 A



5. rización orientada, prácticamente completa, por ejemplo de propileno. En cambio, si los compuestos Friedel-Crafts de metales que se presentan polivalentes, seleccionados como catalizadores de polimerización, son utilizados en cantidades mayores sin el componente 2(a) productor de complejos, puede ser obtenido un polímero no orientado, por ejemplo un polipropileno no cristalino.

10. Por empleo de mezclas de estos componentes pueden ser preparadas las mezclas de polímeros orientados y no orientados, óptimas en el caso respectivo para el logro de propiedades particulares deseadas. Además, mediante un compuesto Friedel-Crafts apropiado, puede ser obtenido, por ejemplo, cloruro de vanadio, un polímero de condición parcialmente cristalina dentro de la misma macromolécula, por ejemplo un propileno parcialmente cristalino que presenta propiedades elásticas y, en parte, la resistencia al desgarro del tipo cristalino.

15. Hemos encontrado que se puede obtener cloruros Friedel-Crafts de grano fino muy activos, por calentamiento de los metales de los grupos IV, V, VI y VII y aleaciones de hierro con tales metales en corriente de cloro, eventualmente después de reducción, después de tratamiento con polvo metálico, hidruros metálicos, carburos e hidrógeno. En algunos casos, tales halogenuros, pueden ser tratados con oxígeno, agua y compuestos orgánicos que tienen hidrógenos activos, como alcohol. La Tabla A muestra aleaciones de hierro típicas que se han mostrado apropiadas para la preparación de los cloruros del tipo Friedel-Crafts a base de los que son preparados los catalizadores de la presente invención.

20.

25.

30.

235-53

24 A



T A B L A A

ALEACIONES DE HIERRO

Composición elemental %	Fe-W	Fe-V	Fe-Mn	Fe-Mo	Fe-Cr	Fe-Cb
W	81.02					
V		62.0				
Mn	0.13		78.6			
Mo	0.70			62.6		
Cr					71.23	
Cb						57.36
C	0.51		6.38		0.4	0.35
Si	0.17		1.38	0.56	0.57	6.47

Para ciertos catalizadores de este invento son sumamente deseables los compuestos de tipo Friedel-Crafts mixtos. Estos son obtenidos, de modo baratísimo, por combinación de metales y aleaciones en la deseada proporción y por halogenación de éstos a temperatura aumentada.

5.

C O M P O N E N T E (3)

El componente vehículo de los sistemas de catalizadores según la invención pueden consistir en metales, hidruros de metales y compuestos de metales de los grupos I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII del sistema periódico. Particularmente entran en consideración del grupo I, litio, sodio, potasio y cobre; del grupo II, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc y cadmio; del grupo III, boro y aluminio, los metales de las tierras raras; del grupo IV, carbono, silicio, ti-

10.

235-53

21 A



tanio, zirconio y estaño; del grupo V, vanadio, tantalio, antimonio y bismuto; del grupo VI, cromo, molibdeno y wolframio; del grupo VII, manganeso y renio y del grupo VIII, hierro y, en ciertos casos, cobalto y níquel.

5. El soporte tiene que ser, como es natural, prácticamente insoluble en los monómeros a polimerizar y en los disolventes de hidrocarburo o diluentes eventualmente utilizados. Si el soporte está presente en forma finamente dispersada, entonces es ventajoso que sea fácilmente soluble en agua, ácidos diluidos o álcalis, para que pueda ser fácilmente eliminado de los polímeros. Los soportes solubles presentan la ventaja de que pueden ser convertidos por prensado, con o sin adición de un aglutinante en píldoras, barras u otros cuerpos moldeados y que pueden ser solidificados y hechos porosos, para garantizar una conveniente estructura superficial. Los cuerpos de vehículo formados, entonces pueden ser tratados, en su superficie, con uno o varios de los componentes (1), 2(a) y 2(b) en forma líquida, disuelta o vaporosa, en la sucesión apropiada. El componente 2(b) de tipo Friedel-Crafts puede ser aplicado al cuerpo de soporte formado por sublimación, o por secado de la solución. Como es natural, los cuerpos de soporte deben estar en condiciones de resistir a las temperaturas de secado.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El componente (1) metalado puede estar, preformado, o bien puede ser aplicado a los cuerpos de soporte como líquido o solución, según el compuesto utilizado, o puede ser formado in situ en la superficie de vehículo. Los componentes 2(a) modificadores son aplicados convenientemente en forma no complejada, siendo seleccionados de materiales que pueden ser aplicados como líquidos, vapores, o como soluciones.
- 30.

235053

24



Cuando un componente 2(a) no pueda ser aplicado en una de estas formas, entonces también puede ser formado in situ sobre el soporte.

Los compuestos de los metales a utilizar consisten en:

5. a) sales de los metales antes mencionados con componentes que forman sales de los grupos II, III, IV, V, VI, VII y VIII del sistema periódico. Entran en consideración del grupo II, zincatos; del grupo III, boratos y aluminatos; del grupo IV, carbonatos, silicatos, titanatos, zirconatos, 10. estanatos, estanitos, plumbatos y plumbitos; del grupo V, nitratos, nitritos, fosfatos, vanadatos, arsenatos, arsenitos, antimoniatos y antimonitos; del grupo VI sulfatos, sulfitos, cromatos, molibdatos, wolframatos, selenatos y teluratos, del grupo VII los halogenuros, los halogenuros de oxiaácidos, siempre que no estén contenidos en el componente 2(b) y los manganatos; del grupo VIII, ferratos, ferritos y compuestos de complejo, incluyendo los del cobalto y níquel. Además pueden ser utilizados
15. b) los hidróxidos del grupo I, vg. del litio, sodio y potasio, y
20. c) los óxidos de los grupos I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII, preferentemente en su estado de oxidación inferior. Del grupo I entran en consideración, particularmente, óxido de litio, óxido potásico, óxido sódico y óxido de cobre; 25. del grupo II óxido de berilio, óxido de magnesio, óxido cálcico, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de cinc, óxido de cadmio y óxido de mercurio; del grupo III óxido de boro, óxido de aluminio, y los óxidos de los metales de las tierras raras; del grupo IV, ácido silícico, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de estaño, óxido de torio
- 30.

235053

24



5. y los óxidos de plomo; del grupo V óxidos de vanadio, óxidos de tantalio, los óxidos de arsénico, óxidos de antimonio y óxido de bismuto; del grupo VI óxido de cromo, óxidos de molibdeno y óxidos de wolframio; del grupo VII, óxidos de manganeso y óxidos de renio; del grupo VIII óxidos de hierro, óxidos de cobalto y óxidos de níquel, así como los óxidos mixtos de estos metales.

10. El soporte, finalmente, puede consistir en carbono o un soporte comercial para sustancias catalíticas, como es aplicado en la industria del petróleo y en la industria química. Los soportes antes relacionados pueden ser utilizados solos, o en combinación, inclusive en combinación coordinada. Además pueden ser aplicados en forma de minerales sintéticos o de los que se presentan naturalmente. El vehículo insoluble (componente (3)) puede ser preparado por sí, o ser formado entera o parcialmente sólo in situ por reacción de los otros componentes de catalizador, como por ejemplo en el caso de la transmetalación que da cloruro sódico.

15. Mientras que los halogenuros y oxihalogenuros de los metales de los grupos IV, V, VI y del grupo de hierro VIII son compuestos de catalizador especialmente activos y a los que en ciertos ejemplares se refiere como componente 2(b) de catalizador es deseable reemplazar o suplementar estos compuestos 2(b) por compuestos otros que sales de halogenuro u oxihalogenuro, 20. incluyendo los hidruros de tales metales de los grupos IV, V, VI, manganeso y el grupo VIII de hierro, y tales compuestos de metal, como están clasificados entre estos compuestos de vehículo, o sea, componentes (3) de catalizador son denominados com- 25. puestos de vehículo activos como componentes.

30. Para la formación del catalizador y para la polimeriza-



5. ción son utilizados generalmente diluentes convenientes, como hidrocarburos de parafina, cicloparafina y aromáticos, y derivados halogenados de éstos (siempre que estos derivados no estorben la formación de catalizador y el proceso de polimerización), vg. propano, butano, hexano, heptano, octano, isoctano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno y clorobenceno.

Si se polimeriza a bajas temperaturas, se puede utilizar cloruro de metilo como diluyente.

10. El orden de temperatura para las polimerizaciones que son consideradas en la presente es de unos -65°C a 250°C ., preferentemente de -65° a 150°C ., y el orden de presiones, desde la atmosférica hasta 210 kg/cm^2 , o más elevadas en el orden que va desde la atmosférica hasta 35 kg/cm^2 .

15. La polimerización ha de ser llevada a cabo bajo condiciones anhidras y esencialmente libre de oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. A veces es ventajoso usar trazas de oxígeno, como son utilizadas en el procedimiento del polietileno a alta presión. Las pequeñas cantidades de oxígeno pueden ser neutralizadas por adición de hidrógeno al sistema de polimerización.

20. La presente invención incluye también dentro de su alcance un procedimiento de polimerización con empleo de un catalizador según el invento. La polimerización puede ser llevada a cabo en presencia de un diluyente; diluentes convenientes incluyen hidrocarburos. Alternativamente, el monómero que es polimerizado puede constituir el mismo el diluyente.

25. Los monómeros de dieno utilizados al efecto incluyen butadieno-1,3-isopreno; penteno-1, 2,3-dimetilbutadieno-1,3; 2,3-dimetilpentadieno-1,3; 3,4-dimetilpentadieno-1,3; 2,4-di-

30.

235.53

24 AB



5. metilpentadieno-1,3; 2-neopentil-butadieno-1,3; 2,3,4-trimetil-pentadieno-1,3; hexadieno-1,3; 2-etilbutadieno-1,3; 2-fenil-butadieno-1,3; 2,3-difenil-butadieno-1,3; ciclohexadieno-1,3; cicloheptadieno-1,3; dimetiltolueno y otros butadienos, penta-dienos, hexadienos-1,3 y hexadienos-2,4, incluyendo los ciclo-dienos, heptadienos, octadienos, hexatrienos, heptatrienos y octatrienos metil-, etil-, propil-, isopropilsubstituidos, po-limerizables, como hexadieno-2,4; hexatrieno-1,3,5; octatrieno-2,4,6; octadieno-1,3; octadieno-2,4; mirceno.

10. Los dienos preferidos son los dienos-1,3 y aquellos que presentan 4 a 8 átomos de carbono, debido a la facilidad de polimerización y los rendimientos satisfactorios en políme-ro.

15. Los vinilos incluyen las olefinas aril- y alkarilsubs-tituídas, como estireno, viniltoluenos, alfa-metilestireno, alfa-metil-viniltoluenos, los etil-, propil-, isopropil-, bu-til- e isobutil-estirenos, mono- y polisubstituidos, y alfa-me-til-estirenos a los que se puede recurrir ampliamente, como los alkil-vinil-bencenos, los vinilbifenilos, los vinilnafta-20. lenos, alilbenceno, aliltolueno, alilnaftaleno, estilbeno, me-tilestilbenos, indeno, 2,2-difeniletileno, trifeniletileno, los propilenos y butilenos fenilsubstituidos.

25. Además de las olefinas arilsubstituidas están incluidas las olefinas arilsubstituidas halogenadas, como aril-, y alka-riolefinas mono-, di-, tri- y tetra-, cloro- y bromosubsti-tuidas, y alkarilolefinas como estireno, los viniltoluenos, los diversos vinil-, etil-, propil-, isopropil-bencenos y naf-talenos.

30. Las aril-alfa-olefinas preferidas son las que presen-tan 2 a 6 átomos de carbono en adición al grupo arilo o alkil-arilo y el alkilo del grupo alkilarilo, preferentemente, pre-



24

235053

senta de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Las olefinas incluyen etileno, propileno, buteno-1, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, y las diversas alfa-olefinas con 4 a 6 átomos de carbono, metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil- e isobutilsustituídas, como por ejemplo 3-metil-buteno-1; 3,3-dimetil-buteno-1; 2,3,3-trimetil-buteno-1; 2,2,3,3-tetra-metil-buteno-1; 2,4,4-trimetil-penteno-1 y ciertas 2-olefinas, como 2-metil-buteno-2. Las olefinas preferidas son las alfa-olefinas que presentan 3 a 6 átomos de carbono y etileno, por la facilidad de polimerización y los rendimientos satisfactorios en polímero.

10. Las olefinas halogenadas son preferentemente las olefinas fluor-, cloro- o mixtas de fluor-cloro-, y, en algunos ejemplos, las bromo-sustituídas, pudiendo tales radicales de halógeno mono-, di-, tri-, tetra-sustituir, es decir, desplazar total o parcialmente el hidrógeno de las olefinas antes citadas. Alfa-olefinas halogenadas preferidas son las que se presentan de 2 a 6 átomos de carbono. Además están incluidos en la presente como monómeros de dieno, vinilo y olefina, aquellos monómeros derivados de los radicales no saturados utilizados como en el presente componente (1) de catalizador.

15. Además, los acetilenos, y especialmente los polímeros de bajo peso molecular del acetileno, como los dímeros, trímeros y tetrámeros de acetileno, con o sin inclusión de otras olefinas (vg. etileno a los butilenos) en esta polimerización y los productos parcialmente hidrogenados de estos polímeros y copolímeros de bajo peso molecular del acetileno, pueden ser utilizados como monómeros en la polimerización considerada en la presente.

20. En conexión con la polimerización del presente inven-

30.

235053



21 A

to se ha encontrado que se puede utilizar halo-monómeros en lugar de los monómeros de hidrocarburo, y estos halocarburos y monómeros de halo-hidrocarburo pueden ser polimerizados con sistemas de catalizadores sólidos antes reseñados, siempre que estos catalizadores no reaccionen con los halomonómeros de una manera que inhiba la polimerización. Ciertos catalizadores pueden causar deshidrohalogenación, pero no obstante pueden dar resultado en la producción de un polímero útil.

5.

Los monómeros de halocarburo y halo-hidrocarburo incluyen monómeros que contienen cloro, como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, tricloroetileno, tetracloroetileno y similares; estas fluor-olefinas incluyen fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de perfluorvinilo (trifluorocloroetileno), tetrafluoroetileno, perfluorobutadieno (hexafluorobutadieno), los halo-, o sea monómeros cloro- y fluorosustituídos vinilaromáticos y vinilidenaromáticos, como los estirenos cloro- y fluorosustituídos, como dicloroestireno y fluorooestireno; los vinilalkilvencenos cloro- y fluorosustituídos como vinilclorotolueno; el alfa-metil-estireno cloro- y fluorosustituído, en los cuales la sustitución se presenta, ya sea en el grupo alkilo, ya sea en el aromático, como alfa-metil-cloroestireno.

10.

15.

20.

Los sistemas de catalizadores sólidos, heterogéneos y organometálicos, según la invención pueden ser preparados como se indica a continuación:

25.

A) A base de un compuesto de hidrocarburo metalado (componente (1)), a lo menos un compuesto polar organometálico (componente 2(a)), a lo menos un compuesto Friedel-Crafts en presencia de un vehículo insoluble (componente (3)).

30.

235653

24 AB



5. B) A base de un compuesto de hidrocarburo organometálico (componente (1)), a lo menos un compuesto polar organometálico (componente 2(a)) y a lo menos un compuesto de Friedel-Crafts (componente 2(b)), a cuyo efecto el vehículo (componente (3)) es formado, a lo menos parcialmente, a base de los otros componentes.

10. C) A base de un compuesto de hidrocarburo metalado insoluble preparado en presencia de un soporte insoluble y de a lo menos un compuesto polar organometálico y/o compuesto de Friedel-Crafts.

15. Los metales de los polímeros conjuntivos pueden ser substituídos por hidrógeno, por reacción con compuestos que contienen hidrógeno activo, como por ejemplo alcoholes, ácidos y agua. Además pueden ser obtenidos nuevos polímeros con substituyentes polares, a base de los nuevos polímeros conjuntivos metalados según la invención, sin metalación ulterior por transposición con dióxido de carbono, dicianógeno, halogenuros de cianógeno, cloruros de ácidos, cloramina, tricloruro de fósforo, fosgeno, cloruro de azufre, cloruro de tionilo, y similares.

20. Los polímeros conjuntivos metalados, si contienen grupos ulteriores metalables, pueden ser ulteriormente metalados con apropiados compuestos de hidrocarburo-metal, por ejemplo con los que son utilizados asimismo como componente (1) para la preparación de los catalizadores según la invención. A base de estos polímeros con contenido metálico aumentado, pueden ser preparados, por transposición con compuestos que contienen hidrógeno activo, polímeros con mayor contenido en grupos polares.

30. La preparación del sistema de catalizadores sólido, heterogéneo y organometálico y de los nuevos sistemas de ca-



talizadores sólidos polímeros, así como la realización de las polimerizaciones conjuntivas con estos catalizadores puede tener lugar de múltiples maneras:

5.

A) El catalizador sólido puede ser preparado per se, o en presencia del polímero preformado, o de los monómeros polimerizables.

10.

B) El polímero preformado puede convertirse en el transcurso de la preparación del sistema de catalizadores sólidos, en un componente de este sistema.

C) La transmetalación de compuesto de hidrocarburo organometálico o del complejo al polímero de hidrocarburo preformado, puede tener lugar antes o después de la formación del catalizador sólido.

15.

D) La transmetalación del compuesto de hidrocarburo organometálico o del complejo al polímero de hidrocarburo preformado puede tener lugar antes o durante la polimerización conjuntiva.

20.

E) La polimerización conjuntiva puede ser llevada a cabo continua o discontinuamente. Los tres componentes de polimerización, el polímero preformado, el sistema de catalizadores sólido o los otros componentes del mismo, y los monómeros, pueden ser introducidos continua o intermitentemente en un reactor, ya sea entera, ya sea parcialmente mezclados, o en sucesión predeterminada. Pueden ser introducidos en el reactor en los mismos o en diferentes puntos, de modo continuo, intermitente o alternativo.

25.

El polímero preformado o el sistema de catalizadores sólido, o ambos, pueden ser introducidos en el reactor y ser preparados en el mismo. El sistema de catalizadores sólido puede ser preparado en el reactor en presencia del polímero prefor-

30.

235,53



mado, o de uno o varios monómeros polimerizables. Los monómeros polimerizables pueden ser incorporados en el reactor continuo en los mismos puntos que el polímero preformado o el sistema de catalizadores, o en puntos situados encima o debajo del mismo.

5.

Para la realización del procedimiento continuo puede ser utilizado, por ejemplo, el aparato según la patente estadounidense Serial nº 580.655.

10.

Los polímeros conjuntivos del presente invento son formados a base de polímeros preformados, un catalizador y material monómero no saturado. El polímero al que se refiere como polímero preformado puede ser preparado partiendo de material monómero no saturado, como dienos, vinilos u olefinas y con empleo de un catalizador que comprende un compuesto

15.

organometálico, o sea el componente (1) de catalizador, tal como se define en la presente, con o sin componente 2(a), 2(b) y (3) de catalizador, tal como se define en la presente, y, si el componente (1) de catalizador según la presente definición es un metal del grupo II y III del sistema periódico,

20.

entonces ha de utilizarse juntamente a lo menos un componente 2(b) de catalizador según la presente definición, y, además, cuando en los monómeros que son polimerizados estén incluidas alfa-olefinas y el componente (1) de catalizador según la presente definición, es un componente de un metal del grupo Ia del sistema periódico, entonces debe utilizarse, preferentemente, a lo menos un componente 2(b) de catalizador según la presente definición.

25.

El polímero preformado entonces es conectado en un polímero conjuntivo, polimerizando con el mismo material monómero no saturado que comprende dienos, vinilos, alfa-olefi-

30.



nas o combinaciones de éstos, tanto polimerizados individualmente, en combinación, o subsiguientemente, y quedando el catalizador invariado, o bien siéndole adicionados uno o más componentes (1), 2(a), 2(b) y (3) de catalizador según la presente definición.

5.

Por otra parte, si en la formación del polímero preformado no es empleado ningún componente 2(b) y si se han de convertir alfa-olefinas mediante polimerización en el polímero conjuntivo, entonces se debe, preferentemente, adicionar el componente 2(b) de catalizador según la presente definición, para asegurar la polimerización conjuntiva.

10.

La formación de estos polímeros conjuntivos es ilustrada específicamente por el ejemplo expuesto a continuación y por la siguiente descripción.

15.

El polímero preformado es preparado, empleando el catalizador indicado en el párrafo anterior, y como monómeros no saturados uno o más dienos que contienen vg. de 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo butadieno, isopreno y otros pentadienos, dimetilbutadienos y otros hexadienos; y con o sin otros monómeros vinílicos, vg. estireno, los vinil-toluenos, alquilvinil-arilos superiores; y con o sin alfa-olefinas, vg. etileno, propilenbuteno-1, isobutileno y las alfa-C₅- y -C₆-olefinas-normal, secundaria y terciaria; siendo el contenido de dieno preferentemente un 30 a 100% en peso del polímero preformado.

20.

25.

En este punto, si aún no está presente un componente 2(b) de catalizador de compuesto Friedel-Crafts, entonces éste puede ser adicionado y los monómeros a polimerizar conjuntamente son adicionados después de ello, pudiendo ser éstos cualquiera de los vinilos y/o alfa-olefinas utilizados hasta el

30.

235 53

24 AB



presente para formar los polímeros preformados, y estos monómeros pueden ser incluso polares.

5. Se puede preparar un copolímero preformado de butadieno y estireno (relación de monómero 30/70 a 90/10) y emplear este polímero preformado hasta el alcance de un 25% a 95% en peso del polímero conjuntivo; y monómeros polimerizables conjuntivamente son estireno y acrilonitrilo (relación de monó-

meros 55/50 a 95/5). En lugar del estireno se puede utilizar etileno, e isobutileno en vez de acrilonitrilo. Igualmente,

10. cualquiera de los dienos, vinilos y olefinas puede ser utilizado en relaciones deseadas para formar tanto los polímeros preformados, como los conjuntivos.

DIBUJOS

15. La realización del procedimiento de la presente invención así como los productos obtenidos al efecto están indicados más detalladamente en los dibujos adjuntos.

20. La figura 1, muestra la polimerización conjuntiva del polímero preformado y monómeros en presencia del catalizador según la invención, con o sin adición de un diluyente. Los componentes reaccionales entran al mismo tiempo en la zona de polimerización en la que tiene lugar la polimerización conjuntiva.

25. El polímero conjuntivo obtenido puede ser desmetalado entera o parcialmente por reacción con compuestos que contienen hidrógeno activo, como agua, ácidos y similares. Además, los metales del polímero conjuntivo pueden ser substituídos por cualesquiera radicales orgánicos o inorgánicos..

30. La figura 2, muestra una forma de realización ulterior del procedimiento de la presente invención, en el cual el polímero preformado y el sistema de catalizadores, eventualmente en presencia de un diluyente, entran en una zona reaccional,

235053

24 A



después de lo cual a continuación tiene lugar la adición de los monómeros y se inicia la polimerización.

5. En la figura 3, está dilucidada una forma de realización en la que el polímero preformado es adicionado a los componentes de catalizador, teniendo lugar al efecto, in situ, la formación de catalizador. A continuación son adicionados los monómeros, después de lo cual se inicia la polimerización conjuntiva.

10. La figura 4, ilustra la metalación de un polímero conjuntivo por tratamiento con un medio metalador apropiado. El polímero conjuntivo multimetalado puede ser ilustrado como tal o, como se presenta en las figuras 1 a 3, ser transpuesto ulteriormente.

Relación de los ejemplos de polimerizado conjuntivo

15.

<u>Ejemplo nº +)</u>	<u>Polímero preformado</u>	<u>Monómero conjuntivo</u>
2	estireno/butadieno copolímero	etileno
3	alfa-metilestireno copolímero	isobutileno/isopreno
4	estireno/butadieno copolímero	isobutileno
20. 7	polibuteno	butadieno/estireno
8	polibuteno	etileno
9	polibuteno	isobutileno
10	polibutadieno	etileno
11	estireno/butadieno copolímero	etileno
25. 12	estireno/butadieno copolímero	isobutileno

235653

27 APR



<u>Ejemplo nº +</u>	<u>Polímero preformado</u>	<u>Monómero conjuntivo</u>
13	butadieno	butadieno/estireno
14	butadieno	butadieno/isopreno
15	isopreno	isopreno/isobutileno
5. 17	caucho natural	isobutileno
18	caucho natural	etileno
20	poli-alfa-metilestireno ⁺⁺⁾	etileno
21	poli-alfa-metilestireno ⁺⁺⁾	butadieno/propileno
22	nada	butadieno/propileno
10. 24	carga vinílica	etileno

+) Los números de los ejemplos corresponden a lo de los ejemplos de las solicitudes de prioridad estadounidenses.

++) alfa-metilestireno, aunque citado como polímero, es un trímico

EJEMPLO 2+)

15. +) Los números de ejemplo corresponden a los números de ejemplo de la solicitud de prioridad estadounidense.

20. El presente ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de polivinil/dien-poliiolefina en el que se utiliza como polímero preformado una relación de polimerizado mixto de estireno butadieno de 90/10, así como etileno como monómero; como catalizador un catalizador sólido, heterogéneo organometálico, preparado a base del compuesto de hidrocarburo metalado soluble, trietilaluminio como eterato y de los compuestos Friedel-Crafts solubles, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio, y el vehículo insoluble, preparado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metalado y una parte de los compuestos de Friedel-Crafts, así como adicionalmente polvo de aluminio con hexano como diluyente.

25.

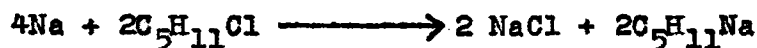


235.53

El polimerizado mixto de estireno/butadieno preformado (proporción 90/10) se prepara según sigue:

El sistema de catalizadores sólido, heterogéneo y organometálico del tipo de alil-sodio, isopropóxido sódico, cloruro sódico que puede contener reducidas cantidades de sodio metálico libre, puede ser preparado de diversas maneras conocidas. Para la preparación de un catalizador de esta naturaleza resulta particularmente apropiado un procedimiento en el que bajo exclusión de aire y bajo nitrógeno seco

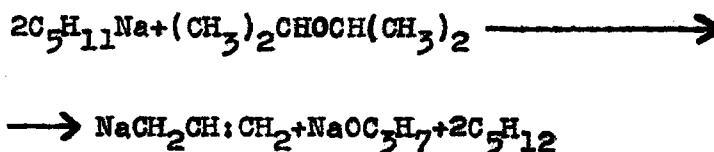
- 5.
10. (a) se calienta hasta 110-130°C, cuatro atomos-gramo de un metal alcalino (por ejemplo 92 g de sodio metálico) en aproximadamente un litro de decano, con la finalidad de fundir el sodio, a cuyo efecto el sodio es convertido bajo enérgica agitación durante 30 minutos en una forma finamente dispersa. Después del enfriamiento a temperatura ambiente y sedimentación,
15. el decano es decantado, el sodio sedimentado es lavado con pentano y, seguidamente, la dispersión sódica es llevada mediante pentano a un volumen total de unos 3.785 litros y enfriada a -10 a -18°C. Seguidamente
20. (b) son adicionados en el transcurso de 2 a 3 horas, a -10 a -18°C, bajo agitación intensiva dos moles de un halogenuro de amilo (vg. 213 g de cloruro de amilo) para provocar la reacción



25. A continuación se lleva a temperatura ambiente. Entonces son adicionados
- (c) 1 mol (102 g) de éter diisopropílico bajo agitación, continuando con la agitación durante aproximadamente una hora para obtener la reacción

20.

235053



La suspensión de catalizador que resulta contiene más o menos 1 mol de alil-sodio, aproximadamente 1 mol de isopropóxido sódico y unos dos moles de cloruro sódico.

5.

En un autoclave son cargados a 25°C 75 ml de esta suspensión de catalizadores sólidos en pentano, después de lo cual se adiciona 350 ml de pentano seco, 90 g de estireno seco y 10 g de butadieno seco, llevando a cabo la reacción durante 30 minutos bajo sacudido suave. Se separa el pentano del polímero obtenido y este último es disuelto en cloruro de metileno.

10.

En una caldera de resina Pyrex equipada de agitador, refrigerante de reflujo y camisa de calefacción de 3.785 l de capacidad se incorpora 1 litro de pentano seco, adicionando a éste bajo agitación en el siguiente orden: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de tetracloruro de titanio, 0.1 g de polvo de aluminio y 8.5 g de trietilaluminio como eterato. La mezcla es calentada bajo reflujo durante media hora; seguidamente se incorpora etileno en la mezcla agitada sin calentamiento ulterior a presión normal durante 4 1/2 horas, siendo adicionados a gotas simultáneamente 16.6 g de polímero de butadieno-estireno preformado en 200 ml de cloruro de metileno. La temperatura reaccional queda espontáneamente a unos 60°C y la reacción está terminada dentro de cinco horas. El polímero conjuntivo homogéneo, obtenido al efecto, es lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua, dando después del secado un rendimiento de 100 g de un polímero insoluble en hexano. El contenido en enlaces dobles del polímero preformado ha quedado incorporado en el

15.

20.

25.



nuevo polímero conjuntivo. **235053**

EJEMPLO 3.

5. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de polivinilo-poliiolefina/dieno en el que se utiliza como polímero preformado el poli-alfa-metilestireno que es sometido con isobutileno e isopreno a la polimerización conjuntiva bajo empleo de un catalizador sólido heterogéneo organometálico, preparado in situ a base del compuesto de Friedel-Crafts cloruro de aluminio así como del monómero de hidrocaburo isobutileno y del disolvente cloruro de metileno. El isobutileno o cloruro de metilo presenta la aptitud para reaccionar con el compuesto Friedel-Crafts cloruro de aluminio, bajo formación del componente de hidrocaburo organometálico. Trazas de agua, al efecto convierten una parte del cloruro de aluminio en el soporte insoluble del catalizador sólido.

10.

15.

El polímero conjuntivo de este ejemplo es preparado del siguiente modo: en un recipiente de vidrio, provisto de agitador y enfriado a -70°C , se incorpora 700 ml de cloruro de metilo, adicionando bajo agitación 18 g de cloruro de aluminio técnico sublimado. Seguidamente es adicionada a porciones una mezcla de 160 g de isobutileno, 3 g de isopreno y 10 g de poli-alfa-metilestireno a la mezcla reaccional agitada de tal modo que la temperatura quede mantenida a unos -70°C durante la duración de reacción de unos 15 minutos.

20.

25.

Una vez terminada la reacción el contenido del recipiente reaccional es vertido en alcohol isopropílico y el cloruro de metilo es evaporado. El polímero conjuntivo obtenido es lavado con ácido clorhídrico diluido y secado. El rendimiento da 170 g de una materia polímera que presenta en solu-

30.

235.53

24



ción diluída un valor de viscosidad de 0.082 que es 1,3 veces más grande que el de la muestra de control obtenido del mismo modo, pero sin conjuntor (conjoiner) de poli-alfa-metilestireno.

5. EJEMPLO 4.

Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de polivinilo/dieno-polioléfina, siendo utilizado como polímero preformado un polímero mixto de estireno-butadieno (proporción 90/10) con el que se polimeriza isobutileno en conjunción. Al efecto es utilizado un catalizador sólido heterogéneo organometálico que es formado in situ a base de cloruro de aluminio, isobutileno y cloruro de metilo. También aquí el isobutileno o el cloruro de metilo presenta la aptitud de reaccionar con cloruro de aluminio bajo formación del componente de hidrocarburo organometálico. Trazas de agua transponen una parte del cloruro de aluminio en un vehículo insoluble de este catalizador sólido.

El polímero conjuntivo de este ejemplo es preparado como sigue: Se introduce alternativamente en pequeñas porciones en un recipiente de vidrio, equipado de un enfriador y agitador, a -70°C , 1000 ml de cloruro de metilo líquido seco, adicionando bajo agitación en presencia de vestigios de agua 10 g de cloruro de aluminio técnico sublimado, 140 g de isobutileno y 8.8 g del polímero mixto de estireno-butadieno preparado según el ejemplo 2 en 200 ml de cloruro de metileno.

Durante los 15 minutos de la adición de monómeros y prepolímero, la temperatura es mantenida a -70°C . Después de terminada la reacción es eliminado el disolvente y el polímero conjuntivo obtenido es lavado con agua y secado. El rendimiento es de 140 g en polímero vulcanizable.

235053

24



5. Los ejemplos 5 y 6 enseñan la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de polivinilo-polidieno con empleo de poli -metilestireno, butadieno monómero y un catalizador sólido, heterogéneo y organometálico, preparado a base del compuesto de hidrocarburo polar organometálico insoluble amil- o alil-sodio en presencia de cloruro sódico como soporte insoluble y del compuesto polar organometálico soluble, isopropóxido sódico, así como pentano como disolvente.

E J E M P L O 7.

10. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de poliolefina-polidieno con empleo de polibutenos, butadieno, alil-sodio, cloruro sódico, isopropóxido sódico y del pentano como disolvente.

15. La polimerización conjuntiva es llevada a cabo según el ejemplo 2 con empleo de 375 ml de una dispersión con pentano del catalizador de alil-sodio isopropóxido sódico, cloruro sódico, así como 2500 ml de pentano, 50 g de polibuteno (Cronite N° 52, fabricantes: Cronite Chemical Co), 500 g de butadieno y 75 g de estireno. La temperatura de polimerización está situada durante 1 hora a 0°C, durante una hora ulterior a 40°C. El polímero conjuntivo es brevemente ligado con alcohol isopropílico. Se obtiene un rendimiento de 500 g en polímero conjuntivo (correspondiente a una transposición de 82% de los monómeros presentes).

25. Los 500 g del polímero conjuntivo son extendidos con 75 g de Circosol 2XN (un extensor a base de petróleo) y 75 g de resina 731 D (una resina desproporcionada, fabricantes: Hercules Powder Co.) y el polímero extendido es mezclado con 50 partes de Philblack "0", 10,5 partes de óxido de cinc, 1 parte de ácido esteárico, 1,5 partes de azufre, 1,2 partes de
- 30.



5053

Santocure (por cada 100 partes del polímero conjuntivo extendido), y vulcanizado.

El vulcanizado presenta las siguientes propiedades:

	Mezcla, viscosidad Money ML-4	139
5.	vulcanización óptima, minutos a 140.5°C	60
	resistencia a la tracción, kg/cm ²	161
	alargamiento, %	525
	módulo a 300%, kg/cm ²	113
	Shore A durómetro	62

10.

EJEMPLO 8.

Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo con segmentos de poliolefina empleando polibuteno, etileno y un catalizador sólido, heterogéneo, organometálico, preparado a base del compuesto de hidrocarburo metalizado de modo soluble trietil-aluminio como eterato, así como cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio y el soporte insoluble preparado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metalado y de una parte de los compuestos Friedel-Crafts, con adición de polvo de aluminio, así como hexano como disolvente.

15.

20.

En un recipiente de aproximadamente 4 litros de contenido, provisto de un agitador, refrigerante de reflujo y camisa de calefacción se adiciona 1 litro de hexano seco y, bajo agitación, en el siguiente orden: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de tetracloruro de titanio, 0,1 g de polvo de aluminio y 5 g de trietilaluminio. La mezcla es calentada y hervida durante ½ hora al reflujo, seguidamente se incorpora sin calentamiento ulterior etileno bajo presión atmosférica durante 3½ horas, adicionando a gotas 10 g del polibuteno

25.

30.

(Oronite N° 32) preformado, en 50 ml de hexano. La temperatu-

235053

24 AB



ra reaccional queda constante a unos 60°C. La reacción queda terminada en un lapso de 4 horas. El polímero conjuntivo homogéneo obtenido es lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua. Después del secado el rendimiento en polímero conjuntivo insoluble en hexano es de 75 g.

5.

EJEMPLO 9.

Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo con segmentos de poliolefina empleando polibuteno, isobutileno y de un catalizador sólido, heterogéneo y organometálico, preparado in situ a base de butileno en cloruro de metilo presentan la aptitud para reaccionar con cloruro de aluminio con formación del componente hidrocarburo organometálico. Trazas de humedad convierten una parte del cloruro de aluminio en el vehículo insoluble del catalizador sólido.

10.

15.

El polímero conjuntivo de este ejemplo es preparado como sigue: En un recipiente de vidrio provisto de agitador y enfriado a -70°C. se carga 700 ml de cloruro de metilo. A ello se adiciona bajo agitación 10 g de cloruro de aluminio técnico sublimado. Entonces se añade a la mezcla reaccional agitada, 140 g de isobutileno y 10 g de polibuteno (Oronite N° 32), disuelto en 50 ml de pentano, alternativamente en pequeñas porciones y precisamente de manera que la temperatura queda constante a unos 70°C. durante el tiempo reaccional de 15 minutos. Una vez llevada a cabo completamente

20.

25.

la reacción, el contenido del recipiente reaccional es vertido en alcohol isopropílico y el cloruro de metilo es evaporado. El polímero obtenido es lavado en ácido clorhídrico diluido y secado, dando un rendimiento de 150 g de un polímero conjuntivo.



21

235053

EJEMPLO 10.

5. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjunto del tipo de polidieno-poliiolefina empleando polibutadieno, etileno, así como de un catalizador sólido, heterogéneo, organometálico, preparado a base de eterato de trietilaluminio, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio, en presencia de un soporte insoluble que es formado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metalado y de una parte de los compuestos Friedel-Crafts y con adición de polvo de aluminio metálico en n-hexano como disolvente.

10.

15. En un recipiente equipado de agitador, refrigerante de reflujo y camisa de calefacción de unos 4 litros de cubida se carga un litro de hexano seco. Bajo agitación se adiciona en el siguiente orden: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de tetracloruro de titanio, 0.1 g de polvo de aluminio y 8.5 g de trietil-aluminio como eterato. La mezcla es calentada durante media hora bajo reflujo. Entonces se incorpora en la mezcla agitada sin calentamiento ulterior etileno bajo presión atmosférica durante 3 1/2 horas, añadiendo a gotas 7 g de polibutadieno, disuelto en benceno. La temperatura reaccional queda situada a unos 60°C. La reacción está determinada dentro de 4 1/2 horas. El polímero conjunto homogéneo obtenido es lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua, dando después del secado un rendimiento de 64 g en polímero, insoluble en hexano.

20.

25.

30. El polibutadieno de este ejemplo es obtenido del siguiente modo: en un autoclave se carga 350 ml de pentano, 70 ml del catalizador de alil-sodio, isopropóxido sódico, cloruro sódico, así como 100 g de butadieno. El recipiente es cerrado, sacudido y dejado en reposo durante 30 minutos; la trans-



posición es de un 80%.

235053

EJEMPLO 11.

5. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjunto que contiene segmentos de polímero mixto de dieno-vinilo y de poliolefina, a base de un polímero mixto de estireno-butadieno (90/10), etileno, bajo empleo de un catalizador de dietil-zinc, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio y del vehículo insoluble formado in situ por reacción de una parte de hidrocarburo metalado y de una parte de los compuestos Friedel-Crafts bajo adición de polvo de aluminio en hexano-n como disolvente.
- 10.

15. En el mismo recipiente mezclador, descrito en los ejemplos anteriores, se introduce 1 litro de hexano seco. A ello se adiciona bajo agitación en el orden siguiente: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de tetracloruro de titanio, 0.1 g de polvo de aluminio y 8.5 g de dietil-zinc. La mezcla es calentada durante media hora bajo reflujo. Entonces se introduce etileno en la mezcla agitada sin calentamiento ulterior durante 5 horas a presión atmosférica, adicionando en regulares intervalos la solución de 8.3 g de polímero mixto de estireno-butadieno (90/10) en 100 ml de cloruro de metileno en porciones de 5 ml. La temperatura reaccional queda espontáneamente a unos 60°C. La reacción queda terminada completamente dentro de cinco horas. Después de lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua y subsiguiente secado, se obtiene el rendimiento de 32 g de un polímero conjunto de etileno, no saturado, insoluble en hexano, con punto de fusión elevado.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 12.

30. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjunto del tipo de polidiolefina-poliolefina a base de un



235053

polímero mixto de estireno-butadieno (90/10) e isobutileno con empleo de un catalizador formado in situ, clorado de aluminio, isobutileno y cloruro de metilo en presencia de trazas de humedad.

5. El polímero conjuntivo de este ejemplo es preparado del modo siguiente: A un recipiente de vidrio equipado de un agitador enfriado a -70°C son adicionados 600 ml de cloruro de metilo, 10 g de cloruro de aluminio técnico sublimado anhidro, añadiendo entonces adicionalmente y bajo agitación en la mezcla agitada 142 g de isobutileno y 100 ml de un polímero mixto de estireno-butadieno (90/10), disuelto en cloruro de metileno, según el ejemplo 2, de tal manera que la temperatura es mantenida a -70°C durante el tiempo reaccional de 15 minutos. Después de terminada la reacción el contenido del recipiente reaccional es vertido en alcohol isopropílico y el cloruro de metilo es evaporado. El polímero conjuntivo obtenido es lavado con ácido clorhídrico, diluido y secado; el rendimiento en materia polímera es de 145 g.

E J E M P L O 13.

20. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de polidieno-polivinilo/butadieno a base de polibutadieno, estireno y butadieno bajo empleo de un catalizador preparado a base de alil-sodio en presencia de cloruro sódico e isopropóxido sódico, así como mentano como disolvente.
25. El polímero mixto de polidieno-polivinilo es preparado cargando en un autoclave: 350 ml de pentano seco, 75 ml del catalizador sólido del tipo de sodio-alilo/isopropóxido sódico/cloruro sódico, en pentano según el ejemplo 1. Seguidamente se adiciona 100 g de butadieno, se cierra el autoclave y se sacude durante 10 minutos a 30°C . En este instante han quedado transpuestos aproximadamente 65% del butadieno. Entonces
- 30.



235653

se adiciona 40 g de estireno que queda sometido en el butadieno restante, durante 10 minutos a 30°C, a polimerización mixta. Luego se mantiene la temperatura durante 15 minutos a 65°C. El producto es lavado con alcohol así como con ácido acético, se adiciona un antioxidante (1,5% PBNA calculado del polímero) y se seca a continuación. Se obtiene 135 g de un polímero conjuntivo de polibutadieno-poliestireno/butadieno. El estireno utilizado impide la gelificación cuando la transposición de butadieno se hace elevada, dando así un elastómero más fácilmente elaborable.

5.

10.

E J E M P L O 14.

Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo de polidieno-polidieno/dieno con empleo de polibutadieno y del mismo catalizador indicado en el ejemplo 13, así como de pentano como disolvente.

15.

En un autoclave se carga 350 ml de pentano seco, 75 ml de catalizador sólido y preparado según el ejemplo 1 y dispersado en pentano del tipo alil-sodio/isopropóxido sódico/cloruro sódico.

20.

Entonces se adiciona 100 g de butadieno, haciendo polimerizar la mezcla, después de cerrar el autoclave, bajo sacudido durante 10 minutos a 30°C.

25.

Al efecto se logra una transposición de aproximadamente 65% del butadieno presente. Seguidamente se añade 50 g de isopreno y se polimeriza durante ulteriores 15 minutos a 30°C. Se obtiene una transposición final del 90%. La polimerización es terminada por adición de una mezcla de 10 ml de alcohol, 2 ml de ácido acético y 2 g de fenil-beta-naftilamina (PBNA). El polímero conjuntivo-elastómero obtenido es separado y seco.

30.

En todos los ejemplos aquí indicados en los que es utiliza-

235-53

24 A



do un dieno como monómero, puede ser cortada la polimerización en cualquier grado deseado de la transposición.

La aplicación de isopreno en la manera antes descrita da un elastómero más fácilmente elaborable porque la presencia de los segmentos de isopreno en el polímero conjuntivo facilita la degradación (break down) del producto en el cilindro.

5.

EJEMPLO 15.

Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo del tipo polidieno-poliolefina a base de poliisopreno e isobutileno con empleo de un catalizador que es formado in situ a base de cloruro de aluminio, isobutileno, cloruro de metilo y de una pizca de agua.

10.

El poliisopreno es preparado como sigue:

En un autoclave son cargados a 25°C 75 ml del catalizador sólido de alil-sodio/isopropóxido sódico/ cloruro sódico en pentano, según el ejemplo 1, seguidamente 350 ml de pentano seco, 100 g de isopreno. Después de cerrar el autoclave es sacudido y dejado reposar durante 30 minutos. La transposición del isopreno en poliisopreno es de 76%. El polímero conjuntivo de este ejemplo es preparado como sigue:

15.

20.

En un recipiente de vidrio provisto de agitador son cargados bajo agitación 18 g de cloruro de aluminio técnico sublimado, una pizca de agua y 700 ml de cloruro de metilo seco, a cuyo efecto el recipiente es enfriado a -70°C. Entonces se adiciona aún una pequeña mezcla de 170 g de isobutileno y 3.5 g de poliisopreno en pentano de modo que la temperatura es mantenida debajo de -70°C durante el tiempo reaccional de 15 minutos. Después de terminada la reacción, la mezcla reaccional es vertida en alcohol isopropílico y el cloruro de me-

25.

30.

tilo es evaporado.



24

235.53

El polímero obtenido es lavado con ácido clorhídrico diluido y secado. Se obtiene 145 g de material polímero. El contenido en enlaces dobles es averiguado por titulación y corresponde a 88% del poliisopreno aplicado.

5. Este método de polimerización conjuntiva permite el logro de un contenido más elevado en enlaces dobles en polímeros de isobutileno/isopreno de lo que resulta posible con polimerización mixta normal.

EJEMPLO 17.

10. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo a base de caucho natural e isobutileno con empleo del catalizador formado in situ a base de cloruro de aluminio, isobutileno o cloruro de metilo y de una pizca de agua. El polímero conjuntivo de este ejemplo se prepara como sigue:

15. En un recipiente de vidrio provisto de agitador, y enfriado a -70°C se incorpora 700 ml de cloruro de metilo y 17 g de cloruro de aluminio técnico sublimado. Entonces se adiciona bajo agitación 140 g de isobutileno, 75 ml de una solución al 3.3% de caucho natural en pentano de tal manera
20. que la temperatura es mantenida durante el tiempo reaccional de 15 minutos debajo de -70°C . Una vez terminada la reacción la mezcla reaccional es vertida en alcohol isopropílico y el cloruro de metilo es evaporado. El polímero obtenido es lavado con ácido clorhídrico diluido y secado, adicionando 1 g
25. de fenil-beta-naftilamina.

30. El rendimiento en material polímero es de 140 g. El polímero conjuntivo obtenido presenta en solución bencénica diluida un valor de viscosidad de 0.115 que corresponde al doble del valor de la muestra de control obtenida del mismo modo, pero sin adición de caucho natural. En este ejemplo,



también puede utilizarse como polímero preformado, un poliisopreno sintético con una configuración correspondiente al caucho natural.

EJEMPLO 18.

5. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo a base de caucho natural y etileno con empleo de un catalizador de eterato de trietil-aluminio, cloruro de aluminio y cloruro de titanio y del soporte formado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metalado y una parte de los compuestos Friedel-Crafts y polvo de aluminio adicionado en hexano. En un recipiente reaccional provisto de agitador, refrigerante de reflujo y camisa de calefacción, de unos 4 litros de cabida se carga 1 litro de hexano-n seco, adicionando bajo agitación en el siguiente orden: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de cloruro de titanio, 0.1 g de polvo de aluminio y 8.5 g de eterato de trietil-aluminio. La mezcla reaccional es hervida durante media hora al reflujo. Seguidamente se incorpora bajo presión atmosférica etileno en la mezcla agitada, adicionando a gotas durante 4 1/2 horas 6 g de caucho natural en 50 ml de pentano-n. La temperatura reaccional se mantiene a unos 60°C y la transposición queda terminada dentro de cinco horas.
- 10.
- 15.
- 20.

El polímero conjuntivo homogéneo formado es lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua. Después del secado se obtiene 33 g de polímero insoluble en hexano.

25.

EJEMPLO 20.

- Este ejemplo enseña la formación de un polímero conjuntivo que presenta segmentos de poliolefina a base de alfa-metilestireno como polímero preformado o "conjoiner" de hidrocarburo metalable y etileno con empleo del sistema de catalizadores sólidos, heterogéneos y organometálicos a base de
- 30.



235053

- sterato de trietil-aluminio, tetracloruro de titanio y el soporte insoluble formado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metalado con una parte de los compuestos Friedel-Crafts. En un autoclave de alta presión con agitador magnético y un serpentín de calefacción que se encuentra en el interior se carga 2 l. de hexano-n, 15 g de trietil-aluminio, 3 g de tetracloruro de titanio y 10 g de poli-alfa-metilestireno. El autoclave cargado es calentado durante 12 horas a 80-85°C.
5. Entonces se carga a una presión de 35 kg/cm² etileno hasta que quedan formados 75 g del polietileno polímero conjuntivo. Este producto insoluble en hexano es filtrado, lavado con alcohol y ácido fórmico, para eliminar el catalizador. El polímero conjuntivo alfa-metilestiren-etilen-polímero presenta un punto de reblandecimiento, según Vicat, de 154°C.
10. EJEMPLO 21.
15. Este ejemplo enseña la formación de un polímero conjuntivo a base de poli-alfa-metilestireno, propileno y butadieno con empleo del catalizador a base de trietil-aluminio, tetracloruro de titanio y del soporte insoluble, formado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metalado y de una parte del compuesto Friedel-Crafts. En un autoclave de alta presión (700 kg/cm²) equipado de agitador magnético, de 0.5 l. de cabida se carga una mezcla de 100 ml de pentano, 15 g de aluminio-trietílico, 3 g de tetracloruro de titanio y 12 g de poli-alfa-metilestireno disuelto en 100 ml de pentano. Después de cerrado el autoclave se calienta bajo sacudido a 60°C. Un recipiente a presión es cargado con 100 ml de butadieno y 100 ml de propileno líquido a -50°C y luego calentado paulatinamente a 20°C. A esta temperatura la presión está a unos 4.2 kg/cm².
20. Entonces es conectado este recipiente a presión al autoclave.
- 25.
- 30.

24 APR



235.53

5. Al cabo de 16 horas, a 60°C, se abre el autoclave, se lava el copolímero a modo de caucho con alcohol y ácido fórmico, para eliminar el catalizador. El polímero conjuntivo obtenido a modo de caucho presenta en solución bencénica diluída una viscosidad de 0.93. Después de la determinación del contenido en enlaces dobles y del material transpuesto el polímero conjuntivo consiste en

- 55% de polímero de alfa-metilestireno
- 41% de butadieno
- 10. 4% de propileno

E J E M P L O 22.

15. Este ejemplo es llevado a cabo del mismo modo que el ejemplo 20, sólo que no está presente el polímero alfa-metil-estireno. La solución de 1 g del copolímero a modo de caucho en 100 ml de benceno presenta una viscosidad de 2.7. Después de la determinación del contenido en enlaces dobles el copolímero consiste en 1 parte de propileno y 3 partes de butadieno.

E J E M P L O 24.

20. Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo con segmentos de polietileno a base de partículas de carga vinílica coloidales y etileno con empleo del sistema de catalizadores sólidos, heterogéneos y organometálicos triisobutil-aluminio, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio, y del vehículo insoluble, preparado in situ por reacción de

25. una parte del hidrocarburo metalado y una parte del compuesto Friedel-Crafts y polvo de aluminio adicional en hexano como disolvente.

30. La carga vinílica metalable es obtenida mediante polimerización de 90 g de viniltolueno, 10 g de divinilbenceno

235053

24



(50% de DVB) y 1 g de acrilonitrilo en 600 ml de agua, con adición de 1 g de persulfato potásico y 0.3 g de bisulfito sódico a 60°C durante 12 horas. La transposición es del 98%. La suspensión acuosa del polímero es secada y el polvo seco

5. es cuidadosamente lavado con metanol y secado. En un recipiente reaccional provisto de agitador, refrigerante de reflujo, y camisa de calefacción, de unos 4 l. se carga 1 litro de hexano seco y 20 g de carga vinílica. A ello se le adiciona bajo agitación en el siguiente orden: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de tetracloruro de titanio, 0.1 g de polvo de aluminio y 10 g de triisobutil-aluminio.
- 10.

La mezcla es calentada bajo agitación durante media hora bajo reflujo. A continuación se incorpora en la mezcla agitada etileno bajo presión atmosférica durante 4 horas, sin calentar. La temperatura reaccional se mantiene espontáneamente constante a unos 60°C. Después de terminada la reacción, el polímero conjuntivo es lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua, y secado.

15.

EJEMPLO 41.

20.

Este ejemplo enseña como un halo-monómero, particularmente un monómero halo-aromático, puede ser polimerizado en conjunción con empleo de los catalizadores sólidos según la invención con hidrocarburos no saturados. Al efecto, no obstante, pueden ser utilizados solamente aquellos catalizadores que no reaccionan con los halo-monómeros de un modo tal que los catalizadores sólidos son destruidos durante la polimerización a iniciar del halomonómero, sin provocar la polimerización.

25.

Los catalizadores sólidos polimerizadores de halo-monómeros, seleccionados para este ejemplo, son preparados del

30.

235053

24 A



modo siguiente:

5. En un recipiente a presión de vidrio con una capacidad de cabida de 1 litro se carga 250 ml de pentano seco, 30 g de cloruro de aluminio anhidro recién sublimado, 10 g de tetracloruro de titanio, 5 g de trietil-aluminio en 2 ml de pentano seco y 0.1 g de polvo de aluminio. Después de sacudida se deposita un precipitado pardo oscuro que es utilizado como catalizador sólido. A este catalizador sólido se adiciona 10 g de alfa-metilestireno polímero preformado (Resina Dow 276-V2).
10. Después de ligero sacudido se deja reposar durante 30 minutos el recipiente que contiene el catalizador sólido y el polímero preformado. Entonces se añade 75 g de monocloroestireno. El frasco seguidamente es colocado a 60°C seguidamente en una caja polimerizadora, siendo sometido en ésta durante la noche a rotación, seguidamente abierto, adicionando 250 ml de agua y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, sacudiendo el frasco durante el tiempo suficiente hasta que el catalizador haya quedado descompuesto. Después de la eliminación del agua y del pentano, el producto es secado. Se obtiene 85.4 g de un polímero conjuntivo líquido. Por variación del polímero preformado o del "conjoiner" de hidrocarburo, de los componentes del sistema de catalizadores, así como de las condiciones de polimerización conjuntiva, pueden ser preparados a base de los halo-monómeros, nuevos polímeros conjuntivos con un grado variable de segmentación, de peso molecular, así como de la orientación de los segmentos del polimerizado.
- 25.

E J E M P L O 43.

30. Este ejemplo enseña la polimerización conjuntiva del fluomonómero 1-trifluorometil-1,2-dicloroetileno. En este ejemplo es llevada a cabo la polimerización del mismo modo que en

235053

24



el ejemplo 41 si bien en lugar de 75 g de monocloroestireno se utiliza 40 g de trifluorometil-1,2-dicloroetileno. Solamente 1/3 del monómero polimeriza bajo las condiciones de procedimiento utilizadas, dando 23.8 g de un polímero conjuntivo rojo líquido.

5.

EJEMPLO 45.

Este ejemplo enseña la polimerización conjuntiva del cloruro de vinilideno. La polimerización es llevada a cabo según el ejemplo 41, solamente en lugar de 75 g de monocloroestireno se utiliza 75 g de cloruro de vinilideno. La polimerización conjuntiva da 83 g de un polímero semisólido.

10.

EJEMPLO 47.

Este ejemplo enseña la preparación de un polímero conjuntivo a base de una poliolefina preformada y cloruro de vinilo con empleo de un catalizador sólido, heterogéneo y organometálico preparado a base de trietil-aluminio, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio y del soporte insoluble preparado in situ por reacción de una parte del hidrocarburo metilado y de una parte de los compuestos Friedel-Crafts con adición de polvo de aluminio metálico en hexano-n como disolvente.

15.

20.

En un recipiente reaccional, provisto de mezclador, refrigerante de reflujo y camisa de calefacción, de unos 4 l. se carga 1 litro de hexano seco. Bajo continua agitación se adiciona en el siguiente orden: 30 g de cloruro de aluminio anhidro, 10 g de tetracloruro de titanio, 0.1 g de polvo de aluminio y 8.5 g de triisobutil-aluminio. La mezcla es calentada durante media hora bajo reflujo. Entonces es incorporado en la mezcla agitada, sin calentamiento ulterior, durante 4 horas, cloruro de vinilo gaseoso, bajo presión atmosférica,

25.

30.

235053

24 AB



adicionando a gotas simultáneamente 10 g de alfa-metilestireno polímero en benceno. La temperatura reaccional al efecto se mantiene espontáneamente a 60°C. La reacción queda terminada dentro de 4 1/2 horas. El polímero conjuntivo homogéneo que resulta es lavado con alcohol, ácido clorhídrico y agua, dando después del secado 49.8 g de un polímero soluble en hexano.

5.

EJEMPLO 49.

Este ejemplo enseña como un fluoro-monómero puede ser polimerizado en conjunción, con empleo de un catalizador polimerizador de monómeros de halo-hidrocarburo.

10.

El catalizador sólido tomado para la polimerización de trifluorocloroetileno, es preparado de la siguiente manera:

En una bomba que puede ser cerrada se carga 24 ml de pentano seco, 0.3 g de tetracloruro de titanio y 1.5 g de trietil-aluminio disuelto. Al sacudir se deposita un precipitado pardo oscuro que es utilizado como catalizador. A este catalizador sólido se añade 1.5 g de poli-alfa-metil-estireno (Resina Dow 276-V2). Después de ligero sacudido la bomba es dejada reposar durante 30 minutos. Entonces se adiciona 10 ml de trifluoro-cloroetileno (Genetron 265), calentando la mezcla a 50°C sin sacudida durante la noche. Entonces la bomba es enfriada y abierta. Se adiciona 100 ml de alcohol y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, sacudiendo la mezcla durante el tiempo suficiente para que el catalizador quede descompuesto. Después de la eliminación del pentano, y del secado se obtiene 2 g de un polímero conjuntivo viscoso.

15.

20.

25.

EJEMPLO 51.

El ejemplo enseña la polimerización conjuntiva del tetrafluoroetileno con empleo de un catalizador sólido polimerizador de monómeros de halo-hidrocarburos. En este ejemplo

30.

235053

24



la polimerización se efectúa en una bomba cerrada a 50°C con empleo de un catalizador según el ejemplo 41, si bien con empleo de 1.5 g de trietil-aluminio, 3 g de tetracloruro de titanio, 0.2 g de $AlCl_3$, 0.02 g de aluminio y 10 ml de pentano.

5. Por cada gramo de poli-alfa-metilestireno se utiliza 5 g de tetrafluoro-etileno. Bajo las condiciones aplicadas se obtiene 1.3 g de polímero conjuntivo.

EJEMPLO 54.

10. Este ejemplo enseña la polimerización conjuntiva de cloruro de vinilo, poli-alfa-metilestireno. El catalizador es el mismo que en el ejemplo 47, con la excepción de que en vez de triisobutil-aluminio (8.5g) se utiliza trietil-aluminio (5.0g).

15. El aparato y el procedimiento son idénticos a los del ejemplo 47. El experimento es llevado a cabo durante 110 minutos, adicionando a gotas a la mezcla reaccional 10.5 g de poli-alfa-metilestireno. El polímero conjuntivo formado (26.5g) es semisólido.

20. Polimerización conjuntiva con monómeros vinílicos polares con empleo de catalizadores sólidos.

25. Aparte de halo-monómeros pueden ser utilizados, según la invención, asimismo otros monómeros vinílicos polares, en la polimerización conjuntiva, como se aprecia por los siguientes ejemplos. De estos ejemplos se desprende que los monómeros vinílicos polares con polímeros preformados pueden ser polimerizados con empleo de catalizadores sólidos, bajo la presunción de que los catalizadores no reaccionen con los monómeros polares con destrucción de la eficacia polimerizadora del catalizador.



24

235053

EJEMPLO 57.

Este ejemplo enseña la polimerización conjuntiva de una mezcla de butadieno-acrilonitrilo con polibutadieno. La suspensión de catalizador sólida del ejemplo 1 (20 ml) es cargada en un frasco de 1 litro con 200 g de pentano y 10 g de butadieno. Después de la iniciación de la polimerización y de una transposición de alrededor 20% (al cabo de 1 minuto) son adicionados ulteriores 50 ml del catalizador y 100 g de acrilonitrilo, cerrando el frasco, y continuando la polimerización.

La mezcla reaccional que al principio se encuentra a temperatura ambiente, se calienta en virtud del calor de polimerización a unos 50°C. Al cabo de tres horas el frasco es abierto y se adiciona 100 ml de isopropanol, para interrumpir la polimerización. Después de sacudir y dejar reposar durante una hora, se decanta la capa de pentano alcohólica, y se seca el polímero amarillo durante 16 horas a 50°C. El rendimiento en polímero conjuntivo secado, moldeable a 250°C, es de 94 g.

EJEMPLO 59.

Este ejemplo enseña la polimerización conjuntiva del monómero de fosfonato de alil-arilo polar, (de la firma Victor Chem. Co. Monomer E-3490, descrito en la patente estadounidense 2.425.765) (25 g), juntamente con 10 g o menos de poli- α -metilestireno con empleo de un catalizador sólido según procedimiento del, y en la cantidad utilizada en el, ejemplo 41. El rendimiento (33.6 g) en polímero conjuntivo blanco verdoso sólido es casi el teórico.

235053

24

T A B L A IIEjemplos de polímeros conjuntivos del presente invento que comprenden una alfa-olefina

Ejemplo nº	<u>179</u>	<u>180</u>	<u>183</u>	<u>183-A</u>
<u>Catalizador</u>				
Componente (1) compuesto metalado (en pentano con NaCl)				
Amil-sodio, g.	9.4a ⁺			
p-xilen-disodio, g		7.5a	7.5a	7.5a
diluyente-pentano, ml	590a	600a	600a	600a
Componente 2(b)				
Tetracloruro de titanio, g	1.6b	1.6b	1.6b	1.6b
diluyente: pentano, ml				
<u>Monómeros</u>				
etileno, g	10c	10c	10c	10d
propileno, g			10d	10c
isobutileno, g	10d	10d	10c	10c
<u>Condiciones de polimerización</u>				
temperatura, °C	22	22	22	22
tiempo, horas	16	16	16	16
rendimiento, %	55	69	66	84
<u>Datos de verificación</u>				
Temperatura de moldeo, °C	170	175	160	120
resistencia a la tracción, kg/cm ²	427	280	113	48
alargamiento, %	525	150	300	175

+ Las letras a, b, c y d, indican el orden de adición de los ingredientes.



24

T A B L A III

235053

Ejemplos de polimeros conjuntivos del presente invento que comprenden una alfa-olefina y un monómero de vinilo.

<u>Ejemplo nº</u>	<u>184</u>	<u>185</u>	<u>186</u>	<u>196</u>
<u>Catalizador</u>				
Componente (1) Compuesto metalado (en pentano con NaCl)				
Amil-sodio, g	9.4a ⁺		9.4a	
p-xilen-disodio, g		7.5a		7.5a
diluyente: pentano, ml	590a	600a	590a	250a
Componente 2(b)				
tetracloruro de titanio, g	1.6b	1.6b	1.6b	3.2c
<u>Monómeros</u>				
etileno, g	10c		10c	
propileno, g		10c		
alfa-metil-estireno		10d		
viniltolueno (Dow Chem. Co) ⁺⁺			10d	
estireno	10d			
butadieno				15b
<u>Condiciones de polimerización</u>				
Temperatura, °C	22	22	22	22
tiempo, horas	16	16	16	16
rendimiento, %	100	72	100	96
<u>Datos de verificación</u>				
temperatura de moldeo, °C	200	110		+++
resistencia a la tracción, kg/cm ²	540	775		
alargamiento, %	20	75		
punto de fusión, Vicat, °C	122		94	

+ Las letras a, b, c y d indican el orden de adición de los ingredientes.

+++ El butadieno es polimerizado durante dos horas a 50°C con el catalizador de xilen-disodio-isopropóxido antes de la adición de TiCl₄ y etileno; el producto vulcaniza a la resistencia a la tracción de 175 kg/cm², sin agente reforzador.

++ El viniltolueno de Dow contiene para- y meta-viniltolueno (alrededor de 30% de para)



E J E M P L O 204.

235053

5. Este ejemplo enseña la polimerización conjuntiva de cloruro de vinilo. A un autoclave se adiciona 500 ml de pentano que contiene 2.3 g de amil-sodio y aproximadamente 1,3 g de cloruro sódico, siendo seguidamente añadidos 12 g de viniltolueno (Dow Chemical Co.) y 12 g de butadieno. Se deja efectuarse la polimerización durante la noche y los monómeros son convertidos completamente en el copolímero. El copolímero es incorporado en un molino de bolas y se adiciona 4.4 g de cloruro de aluminio y se tritura, se agrega 3.2 g de fluoruro de boro, 10. juntamente con 3,4 g de éter etílico, continuando el molido en molino de bolas, después de lo cual se adiciona 1,6 g de tetracloruro de titanio y la mezcla es ulteriormente molida. El sistema de catalizador eterogéneo-polímero preformado es trasladado a un autoclave, adicionando 40 g de cloruro de vinilo. 15. Después de reposar durante la noche, el rendimiento es de 29 g de polímero conjuntivo. El polímero es blando y es curado a base de una fórmula de caucho de azufre, un elastómero de baja resistencia a la tracción, de 328 kg/cm^2 , alargamiento 20. 55%.

Por agitación de la mezcla de polimerización conjuntiva la transformación del monómero de cloruro de vinilo en polímero puede ser acrecentada.

25. Al polimerizar cloruro de vinilo, a veces, es ventajoso complejar completamente el compuesto Friedel-Crafts (en este ejemplo la cuantía de éter dietílico necesario sería la doble). También es ventajoso utilizar tricloruro de titanio en vez del tetracloruro. De este modo se puede utilizar otros compuestos Friedel-Crafts de componente 2(b) de catalizador, 30. incluyendo tales compuestos en sus estados de oxidación más bajos.



35053

EJEMPLO 205.

5. Este ejemplo es orientado exactamente como el ejemplo 204, con la excepción de que en lugar de los 40 g de cloruro de vinilo se utiliza 35 g de acrilonitrilo. El rendimiento en polímero conjuntivo es de 34 g y el polímero presenta un punto de reblandecimiento Vicat de 148°C.

EJEMPLO 206.

10. Este ejemplo es llevado a cabo exactamente como el ejemplo 204, con la excepción de que los 40 g de cloruro de vinilo se emplea 40 g de acrilato de metilo y el rendimiento es de 34 g de polímero conjuntivo con un punto de reblandecimiento Vicat de 59°C.

EJEMPLO 207.

15. Este ejemplo se lleva a cabo exactamente como el ejemplo 204, con la excepción de que en vez del cloruro de vinilo (o de una parte del mismo) se emplea 40 g de propileno. El rendimiento en polímero conjuntivo es de 48 g. El polímero presenta una resistencia a la tracción de 7 kg/cm² al 100% de alargamiento.

20. Por empleo de un componente (1) de catalizador según la presente definición, o sea amil-sodio, trietil-aluminio y tetracloruro de titanio, u otro componente 2(b) de catalizador como se define en la presente, entonces el propileno polimeriza de modo elastómero e igualmente los copolímeros de dienos y olefinas que emplean tales catalizadores son elásticos. No obstante, si tal polimerización es interrumpida y/o se adiciona al completar un compuesto complejador Friedel-Crafts no metálico de los compuestos clasificados bajo componente 2(a) según la presente definición, como por ejemplo, un éter, vg. éter etílico, adicionando ulteriormente monómero como por ejem-

25.

30.

235,53

24



5. plo propileno o una mezcla de dieno-olefina, entonces se puede conseguir que una polimerización de tipo cristalino proceda a producir un material de tipo elástico instantáneamente reforzado. A tales polímeros se refiere como a polímeros conjuntivos del tipo de bloque en los que los monómeros han sido adicionados subsiguientemente y simultáneamente es adicionado un compuesto modificador o formador de complejo del catalizador para cambiar la polimerización de tipo amorfo a cristalino, produciendo de este modo un polímero de bloque que se cree presenta segmentos cristalinos y no cristalinos.
- 10.

La invención, dentro de su especialidad, puede ser desarrollada 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, tiempos y temperaturas más convenientes, así como con los porcentajes más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.;

235053²⁴



N O T A

235053

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con las prioridades estado-unidenses N° 580 642 del 25 de Abril de 1956 y N° 641 046 y N° 641 047 ambas del 19 de Febrero de 1957, existiendo en las tres unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de polímeros conjuntivos, caracterizado porque a lo menos un monómero polimerizable que contiene, a lo menos, un enlace de etileno y/o de acetileno polimerizable es polimerizado en presencia de un polímero preformado conveniente según se define en la presente, con ayuda de un catalizador heterogéneo organo-metálico que comprende un compuesto orgánico metalizado como se define en la presente, y uno, o más, de los siguientes, o sea, un compuesto polar modificador como se define en la presente, un compuesto Friedel-Crafts según la presente definición y un componente de vehículo según la definición.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un diluyente.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el diluyente es uno, o más, de dichos monómeros polimerizables.

20.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el diluyente es un hidrocarburo.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero preformado es un polímero de hidrocarburo.

25.

24 AG



235053

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero preformado es un hidrocarburo a modo de caucho que se encuentra en la naturaleza.
5. 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero preformado es un polímero sintético.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero preformado es formado a base de uno o más dienos, hidrocarburos de vinilo aromáticos y olefinas.
15. 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero preformado contiene uno o más grupos alquilo y/o enlaces dobles que pueden ser fácilmente metalizados.
10. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 7, 8 o 9, caracterizado porque el polímero preformado es una carga vinílica.
20. 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el polímero preformado es producido mediante polimerización de masa.
25. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque es utilizado como catalizador para la preparación del polímero preformado un catalizador heterogéneo organo-metálico, según se ha definido en la reivindicación 1.
30. 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero o los monómeros polimerizables es uno o más dienos, hidrocarburos de vinilo aromáticos y/o olefinas.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-



235053^{24 AB}

caciones anteriores, caracterizado porque el polímero preformado es no saturado, y tiene por resultado la formación de un polímero conjuntivo vulcanizable.

5. 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto orgánico metalizado es un derivado de litio, sodio o potasio de un alcano que contiene 1 a 10 átomos de carbono.
10. 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto orgánico metalizado es obtenido por mezclado de a lo menos un compuesto organo-metálico del grupo I-a del sistema periódico y un halogenuro anhídrico de un metal más electronegativo que el metal del compuesto organo-metálico, y que es seleccionado de los grupos I-a, II-a y II-b del sistema periódico.
15. 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polar modificador contiene menos de 32 átomos de carbono.
20. 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el compuesto polar modificador contiene menos de 18 átomos de carbono.
25. 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polar modificador es un éter.
30. 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polar modificador es complejo con uno o más compuestos de hidrocarburo-halogenuro metálico metalizado.
30. 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, caracterizado porque el compuesto polar modificador es complejo con uno o más compuestos Friedel-Crafts



235053

24 AB

como se define en la presente.

5. 22. Procedimiento según las reivindicaciones 20 o 21, caracterizado porque la formación de complejo tiene lugar in situ en presencia del compuesto orgánico metalizado y/o del compuesto Friedel-Crafts.
10. 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el monómero polimerizable comprende un dieno, siendo llevado a cabo el procedimiento en presencia de un hidrocarburo alcalino metalizado, pero en ausencia de un compuesto Friedel-Crafts.
15. 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque el monómero polimerizable comprende un dieno, y el procedimiento es llevado a cabo en presencia de un hidrocarburo alcalino metalizado juntamente con un compuesto Friedel-Crafts.
20. 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 o 24, caracterizado porque un dieno es copolimerizado con una olefina en presencia de un compuesto Friedel-Crafts de un metal en estado de multioxidación que está en condiciones de iniciar activamente la copolimerización.
25. 26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque una o más olefinas son polimerizadas en presencia de un compuesto Friedel-Crafts de un metal en estado de multioxidación para facilitar la polimerización o copolimerización juntamente con el segundo compuesto Friedel-Crafts de un metal en estado mono- o multioxidado y que per se no es un iniciador de polimerización.
30. 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 o 24 a 26, caracterizado porque son utilizados dos compuestos Friedel-Crafts, de los que uno es un com-



235053 24 A

puesto Friedel-Crafts de oxihalogenuro y el otro un halocompuesto Friedel-Crafts.

28. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el oxihalocompuesto es cloruro de cromilo.

5. 29. Procedimiento según las reivindicaciones 27 o 28, caracterizado porque el halocompuesto es un halogenuro de un metal del grupo IV.

10. 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 29, caracterizado porque es utilizado un compuesto polar modificador, para suprimir la solubilidad del compuesto iniciador Friedel-Crafts del metal en estado de multioxidación.

15. 31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 29, caracterizado porque el procedimiento es llevado a cabo en ausencia de un compuesto polar modificador.

32. Procedimiento según las reivindicaciones 25 a 30, caracterizado porque la cristalinidad del polímero conjunto es controlada por el empleo de un compuesto polar modificador.

20. 33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 o 24 a 32, caracterizado porque el compuesto Friedel-Crafts es obtenido quemando un metal del compuesto deseado elegido del grupo IV, V, VI, VII y del grupo de hierro VIII, o una aleación ferrosa del mismo en una corriente de cloro.

25.

34. Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque el cloruro que resulta es reducido seguidamente.

30. 35. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 o 24 a 34, caracterizado porque son utiliza-

235053 24 A



dos dos o más compuestos Friedel-Crafts.

36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está presente un vehículo.

5. 37. Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado porque dicho vehículo es una sal u óxido, como se ha expuesto antes.

10. 38. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vehículo es formado, a lo menos parcialmente, por reacción del compuesto orgánico metalizado con el compuesto polar modificador y/o el compuesto Friedel-Crafts.

15. 39. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es formado previamente.

40. Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque el catalizador preformado es mezclado con el o los monómeros polimerizables, siendo seguidamente mezclada la mezcla que resulta con el polímero preformado.

20. 41. Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque el catalizador preformado es mezclado con el polímero preformado, y la mezcla resultante, después de ello, es mezclada con el monómero o los monómeros polimerizables.

25. 42. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, caracterizado porque los componentes de catalizador, adicionados ya sea individualmente, ya sea en parte a la mezcla, son mezclados con el monómero o los monómeros polimerizables para formar el catalizador in situ, y la mezcla resultante seguidamente es mezclada con el polímero preformado.

30.



235.53²⁴

5. 43. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, caracterizado porque los componentes de catalizador, mezclados juntamente, ya sea individual, ya sea parcialmente, son mezclados con el polímero preformado para formar in situ el catalizador y la mezcla resultante, siendo seguidamente mezclada con el monómero o los monómeros polimerizables.

10. 44. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, caracterizado porque el polímero preformado es preparado en presencia de un catalizador según se ha definido en la reivindicación 1, y entonces, sin retirar el catalizador, son adicionados uno o más monómeros polimerizables, siendo sometidos a polimerización conjunta con el polímero preformado.

15. 45. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero conjunto formado es, en caso de necesidad, desmetalizado.

20. 46. Procedimiento según la reivindicación 45, caracterizado porque los átomos de metal son substituídos por átomos de hidrógeno.

47. Procedimiento según la reivindicación 45, caracterizado porque los átomos de metal son substituídos por grupos polares.

25. 48. Procedimiento para la preparación de polímeros conjuntivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 71 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de dos láminas de dibujos.

Madrid, a 24 de Abril de 1957.

30. OLIVER WALLIS BURKE, jr.

P.a.

67/1/105

JAIME ISERN MIRALLES

Fig. 1

235053

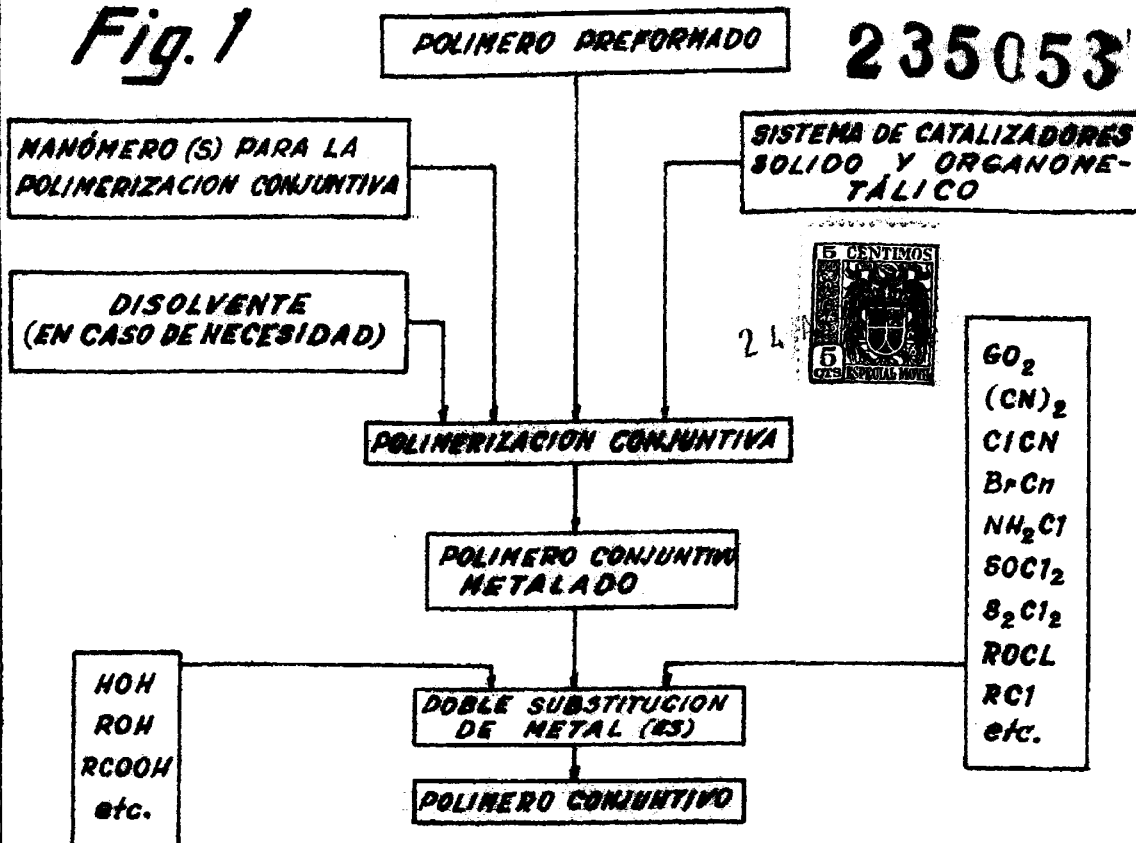
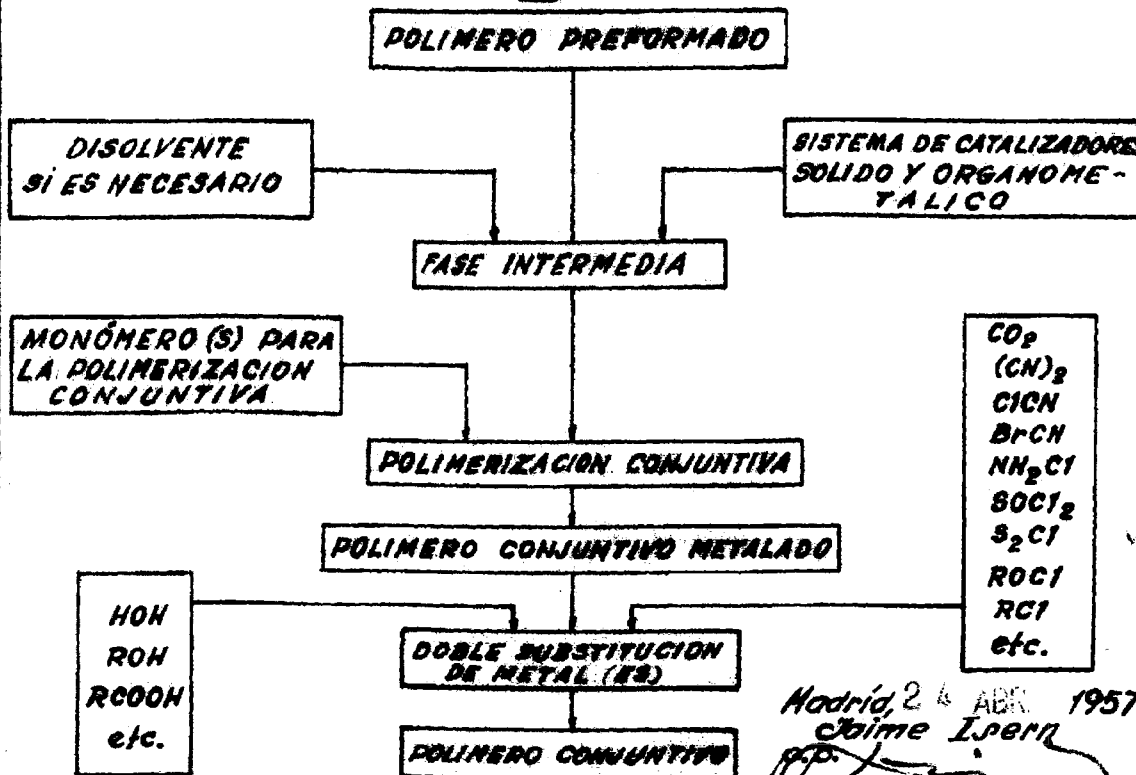


Fig. 2



Madrid, 2 de ABR. 1957
 Jaime Isern
 P.P.

Fig. 3 235 53

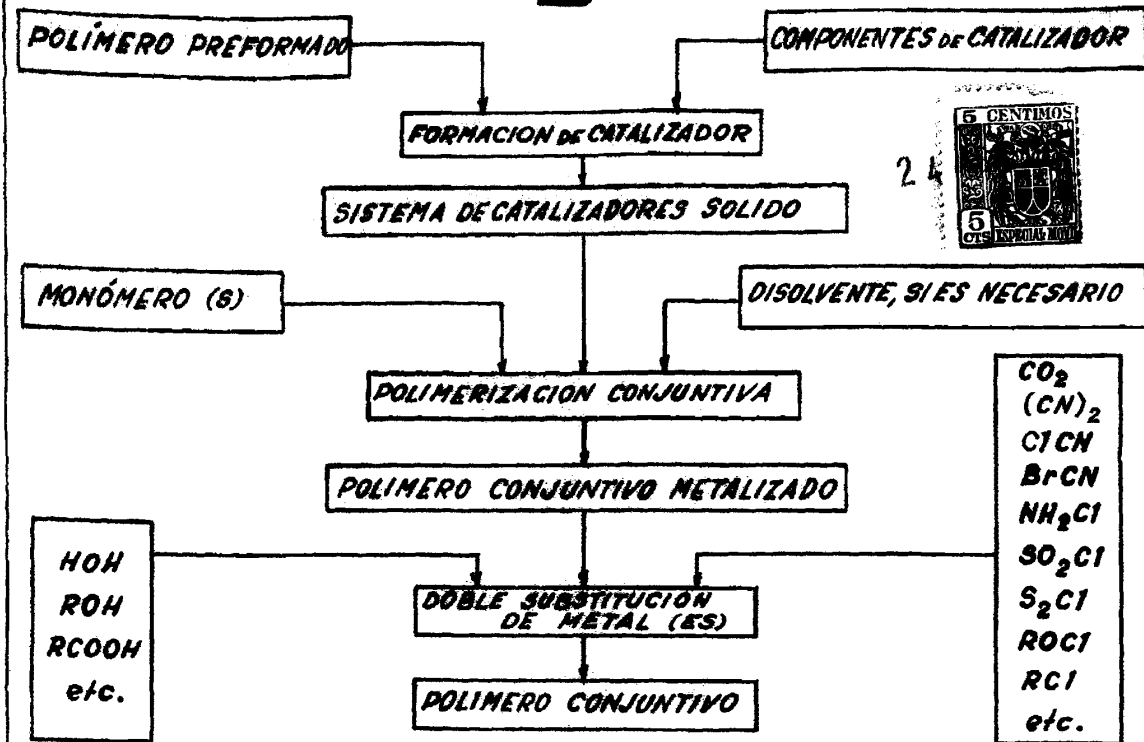
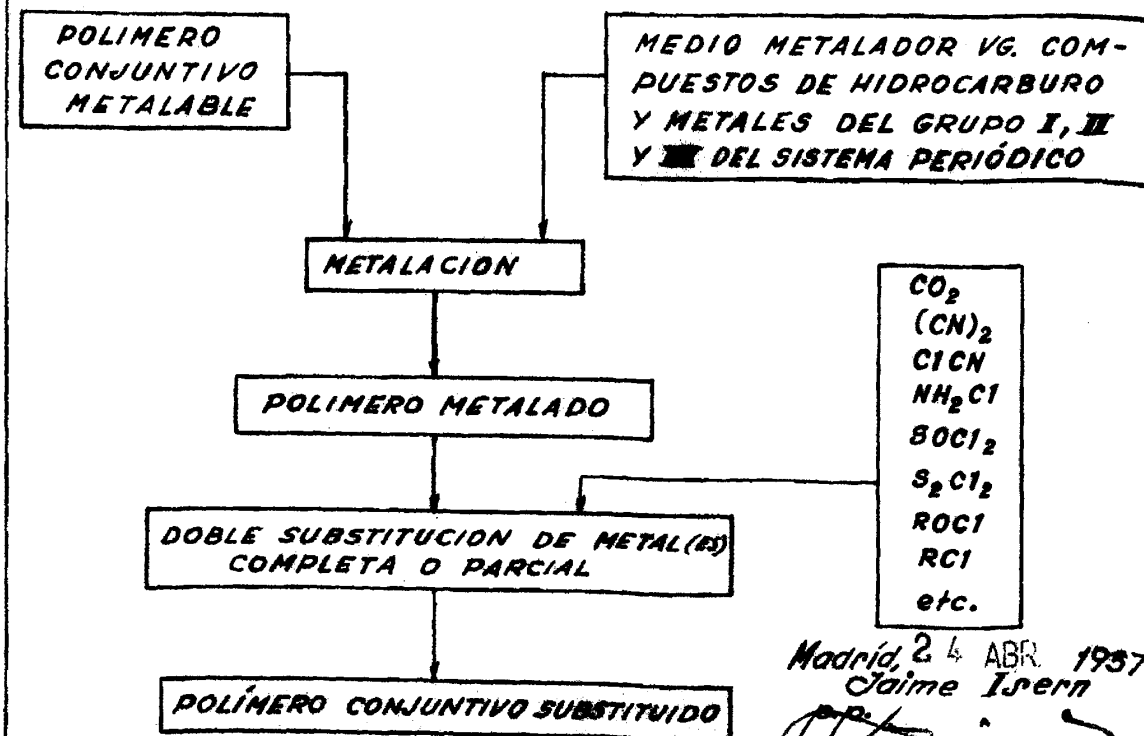


Fig. 4



Madrid, 24 ABR. 1957
Jaime Isern