

AÑO

Expediente núm.

240872



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **20** años, en España.

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED., de nacionalidad
entidad inglesa domiciliado en **Imperial Chemical House,**
~~solicitó~~ **Millbank, Londres, Inglaterra.** núm.

por:

« **Procedimiento de polimerización de hidrocarburos que
contengan el grupo vinilo.** »

Nº 6905

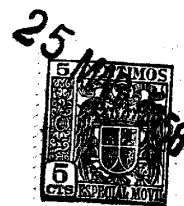
Agente Sr. **Gómez-Acebo y Modet.**

240972

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° P.12.817/12.924.

240972



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de polimerización de hidrocarburos
"que contengan el grupo vinilo".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED entidad inglesa,
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la polimerización
de hidrocarburos que contengan el grupo vinilo.

De acuerdo con este invento, un hidrocarburo
que contenga el grupo vinilo, puede polimerizarse ponién-
5. dole en contacto con titanio metálico, tratado con
cloruro, bromuro o yoduro de aluminio. Se cree que esta
polimerización se cataliza como resultado de una reacción
química entre los componentes tratados uno con otro.

El metal tratado, con preferencia, se
10. encuentra en estado pulverizado y limpio, especialmente

240972



un polvo que atraviesa el tamiz de 100 mallas de la Norma Británica, con objeto de evitar las reacciones secundarias y de llevar a cabo el procedimiento con rapidez.

5. También de acuerdo con este invento, se consigue una polimerización especialmente activa, cuando en lugar del titanio metálico se utiliza un material que comprenda una composición de cloruro, bromuro o yoduro de titanio, que posea una relación atómica de halógeno a titanio inferior a 2:1. Este material puede prepararse pirolizando un trihaluro de titanio, en cuyo procedimiento se forma un tetrahaluro de titanio que se elimina, por ejemplo, en una corriente de un gas inerte, o por extracción en vacío. Este material puede también obtenerse por la pirolisis de $TiCl_2$, $TiBr_2$ ó TiI_2 . Se obtienen resultados muy satisfactorios, cuando el haluro es el cloruro. La actividad de este material puede deberse a la presencia de titanio metálico recientemente preparado, o a un complejo titanio/haluro no identificado. Sin embargo
10. este material es análogo al producto obtenido tratando titanio metálico con los mencionados haluros de aluminio, por ser un activo catalizador de polimerización sin la adición de los haluros de aluminio mencionados. Consiguientemente, una característica nueva de este
15. invento es la polimerización de un hidrocarburo que contenga el grupo vinilo, poniéndolo en contacto con un material que comprenda una composición de cloruro, bromuro o yoduro de titanio, que tenga una relación atómica de halogeno a titanio inferior a 2: 1.
- 20.
- 25.
30. Como se indicó, los mejores rendimientos de

25
240972



- polimerización se consiguen cuando el material mencionado se usa en combinación con el haluro de aluminio indicado, obteniéndose rendimientos especialmente elevados cuando dicho material tiene una relación atómica de
5. halógeno a titanio inferior a 1,95:1 , y con preferencia no inferior a 1:5:1. Otra razón para preferir el empleo de dichos materiales en el procedimiento de este invento mejor que el titanio metálico, es que éste comunica un color de gris a negro al polímero
10. producido. Si el material citado es tal que tenga una relación haluro a titanio no inferior a 1,5 : 1, puede extraerse lavando con un alcohol, por ejemplo metanol seco, con preferencia después de maceración con el alcohol. El tratamiento puede usarse también para
15. extraer haluro de aluminio de los polímeros de este invento.

- Un método muy satisfactorio para preparar los catalizadores de este invento, implica la molturación del titanio metálico o del material titanio/halogeno, en presencia del haluro de aluminio, que con preferencia se
20. disuelve en un hidrocarburo líquido. Se ha observado que los molinos de bolas de acero son adecuados para esta operación de molienda. El material citado es más reactivo que el mismo titanio metálico y pueden
25. obtenerse catalizadores de polimerización muy activados, moliendo el material hasta convertirlo en polvo fino y mezclándolo luego, si se desea, con el haluro de aluminio mencionado.

- Se prefiere que el procedimiento de este
30. invento se aplique en presencia de un hidrocarburo



- 4 - 240972

líquido. Los hidrocarburos líquidos preferidos, están libres de impurezas que contengan azufre ya que de este modo se obtienen los catalizados más activos; se prefieren especialmente los hidrocarburos alifáticos líquidos. El compuesto halurado preferido para usarse en el procedimiento de este invento, es el bromuro de aluminio, ya que puede usarse fácilmente en forma de solución de un hidrocarburo líquido.

Se comprueba que una concentración de haluro de aluminio en solución en hidrocarburo líquido, medio de reacción, afecta el rendimiento de polímero de etileno producido por el procedimiento de este invento, y el peso molecular (indicado por la viscosidad del cuerpo fundido a 197° C.) del polímero que se obtiene. Para lograr los rendimientos mejores y polímeros de peso molecular bien adecuado para utilizarse en el equipo normal de moldeo por inyección, se comprueba que los mejores resultados se obtienen cuando existe una concentración comprendida entre 0,75 y 1,5 g. de $AlBr_3$ por litro de hidrocarburo líquido, medio de reacción. Otro factor variable e importante para el peso molecular de los polímeros, es la cantidad de titanio presente en la mezcla de reacción. Con objeto de reducir al mínimo la cantidad de haluro de aluminio usado en este procedimiento y la proporción de polímero que primeramente se produce por el procedimiento de este invento, se prefiere que el titanio metálico o el material de titanio mencionado, se trate con una solución de un bromuro de aluminio en un hidrocarburo líquido que contenga con preferencia, por lo

25



240972

- 5 -

- menos 0,75 g. de $AlBr_3$ por litro; el sólido molido se separa, por ejemplo, por decantación y se utiliza para catalizar la polimerización, si se desea, en presencia de más hidrocarburo líquido. Este último método de preparar los catalizadores de este invento, se prefiere para la polimerización de propileno, por la ulterior razón de que la cantidad de polímero oleaginoso o graso producida, con respecto al polímero sólido, se reduce en estas condiciones.
- 5.
10. Se obtienen fácilmente buenos rendimientos de polímeros de etileno, aplicando el procedimiento de este invento a presiones reducidas, tal como de 1 a 100 atmósferas y a temperaturas moderadas, tal como entre 0° y 250° C. especialmente de 50° a 150° C.
15. Los catalizadores de este invento son atacados por el oxígeno, el dióxido de carbono y la humedad, y su preparación y empleo como catalizadores para polimerizar etileno, ha de realizarse por tanto en ausencia de aire o de humedad, o en presencia de cantidades de los mismos controladas y muy limitadas.
20. Se comprende que el procedimiento de este invento es muy adecuado para la producción de polímeros de etileno de elevado punto de fusión, alta densidad y resistentes.
25. Los ejemplos siguientes sirven para aclarar este invento. Debe entenderse desde luego que, sin embargo, el invento no se limita en modo alguno por dichos ejemplos.
- EJEMPLO 1 - Durante 15 horas se molieron en un molino de bolas de acero, en el que el aire se
- 30.

240972

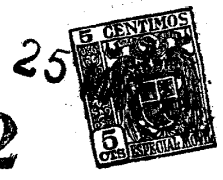


- 6 -

- había sustituido por nitrógeno, 8 g. de titanio pulverizado, 2 g. de bromuro de aluminio y 100 ml. de éter de petróleo 100-120° C., libre de componentes aromáticos y de azufre. La pasta obtenida se trasladó a un
5. autoclave cargado con nitrógeno y se añadieron otros 500 ml. de éter de petróleo. Se cerró el autoclave y se introdujo etileno hasta que la presión ascendió a 40 atmósferas a la temperatura ambiente. El autoclave se calentó a 90° C., durante 15 horas y la presión máxima
10. alcanzada fué de unas 60 atmósferas. El producto sólido se maceró con alcohol metílico con el que se lavó a continuación. Se obtuvieron 97 g. de polietileno, en el que figuraba alrededor del 10% de polímero de bajo peso molecular, que se eliminó por extracción en caliente
15. con éter de petróleo; la viscosidad en fusión del producto extraído, era de 1×10^7 poises a 197° C.
- EJEMPLO 2 - Durante 16 horas se calentaron a 700° C. en una corriente de argón 67 g. de $TiCl_3$. El producto pesó 28 g. y su fórmula empírica era $TiCl_{1,82}$.
20. Se molieron en un molino de bolas 2 g. de este producto con 1 g. de bromuro de aluminio disuelto en 500 ml. de éter de petróleo purificado. La molturación se realizó en un molino de acero inoxidable. El éter de petróleo empleado era una fracción de punto de ebullición 100-120° C., libre de productos aromáticos,
25. que se había purificado anteriormente sometándolo a reflujo con una aleación de sodio y potasio y destilándolo de la aleación en una atmósfera de argón.
30. El catalizador obtenido por esta molturación



- con bolas, se trasladó en una atmósfera inerte a un autoclave agitado, al interior del cual se hizo pasar etileno a la presión de 50 atmósferas. La polimerización comenzó inmediatamente, y la temperatura en el autoclave ascendió con rapidez a 90° C. El autoclave se conservó a esta temperatura y la presión del etileno a 50 atmósferas, durante 15 horas. El polímero producido se lavó con metanol y se secó, para recoger 180 g. de polietileno de viscosidad en fusión a 197° C. de $1,72 \times 10^5$ poises.
5. EJEMPLO 3 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 3 g. de $TiCl_{1,82}$ y polimerizando el etileno a 20° C. y 1 atmósfera de presión, durante 2 horas. Después de lavar con metanol se obtuvieron 25 g. de polietileno de una viscosidad en fusión a 170° C. de $6,1 \times 10^7$ poises.
10. EJEMPLO 4 - Un catalizador preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero empleando 3 g. de $TiCl_{1,82}$ se trasladó en una atmósfera inerte, a un autoclave con agitación en el que se introdujo etileno a 10 atmósferas de presión. La polimerización empezó inmediatamente, y la temperatura se elevó a 40° C. A continuación se introdujeron 200 ml. de propileno en el autoclave, que se calentó a 90° C. durante 16 horas. Se obtuvieron 63 g. de un sólido de propiedades análogas a las del caucho, que se extrajo con éter de petróleo caliente 60-80. El extracto soluble se precipitó por adición de etanol y su espectro infrarrojo demostró que estaba constituido por copolímero de 60% de propileno y 40% de etileno. El residuo estaba constituido en gran parte por polietileno cristalino.
15. EJEMPLO 5 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 3 g. de $TiCl_{1,82}$ y polimerizando el etileno a 20° C. y 1 atmósfera de presión, durante 2 horas. Después de lavar con metanol se obtuvieron 25 g. de polietileno de una viscosidad en fusión a 170° C. de $6,1 \times 10^7$ poises.
20. EJEMPLO 6 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 3 g. de $TiCl_{1,82}$ y polimerizando el etileno a 20° C. y 1 atmósfera de presión, durante 2 horas. Después de lavar con metanol se obtuvieron 25 g. de polietileno de una viscosidad en fusión a 170° C. de $6,1 \times 10^7$ poises.
25. EJEMPLO 7 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 3 g. de $TiCl_{1,82}$ y polimerizando el etileno a 20° C. y 1 atmósfera de presión, durante 2 horas. Después de lavar con metanol se obtuvieron 25 g. de polietileno de una viscosidad en fusión a 170° C. de $6,1 \times 10^7$ poises.
30. EJEMPLO 8 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 3 g. de $TiCl_{1,82}$ y polimerizando el etileno a 20° C. y 1 atmósfera de presión, durante 2 horas. Después de lavar con metanol se obtuvieron 25 g. de polietileno de una viscosidad en fusión a 170° C. de $6,1 \times 10^7$ poises.



- 8 - 240972

EJEMPLO 5 - En una corriente de argón se calentó $TiCl_3$ a $750^\circ C.$ durante 16 horas. Se obtuvo una composición que respondía a la fórmula empírica $TiCl_{1,69}$, de la que se trataron 5 g. como se indica en el Ejemplo

- 5. 1, y el catalizador, en una atmósfera inerte, se trasladó a un autoclave con agitación, en el que se inyectó etileno a la presión de 50 atmósferas. La reacción de polimerización se aplicó como se describe en el Ejemplo 1 y se obtuvieron 222 g. de polietileno de una
- 10. velocidad, en fusión a $170^\circ C.$ de $1,28 \times 10^7$ poises.

EJEMPLO 6 - La tabla 2 que figura a continuación muestra los efectos de la pirólisis de $TiCl_3$ en distintas condiciones. Se introdujeron

- 15. en un molino de bolas de acero, en una atmósfera inerte, 1,1 g. de la muestra designada con el n° 1 de la tabla, 0,6 g. de bromuro de aluminio y 100 ml. de éter de petróleo libre de impurezas que contuvieran azufre. El molino se cerró herméticamente y se hizo funcionar durante 20 horas. La pasta obtenida se lavó en un
- 20. autoclave de 2 litros, en una atmósfera inerte, con otros 500 ml. del mismo éter de petróleo. En dicho autoclave se inyectaron 200 ml. de propileno líquido, por medio de una bureta de presión. El autoclave se conservó a $90^\circ C.$ durante 2 horas, después de las
- 25. cuales el polímero sólido obtenido se lavó con ácido fluorhídrico metanólico y luego con metanol. Se obtuvieron 2,5 g; de polipropileno cristalino que el examen infrarrojo evidenció que era "isotáctico". El 16% de este polímero sólido era soluble en éter sometido
- 30. a la extracción por el método Soxhlet, durante un periodo

240972



de 48 horas.

Este invento se aclara, sin limitarse, por las tablas I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII siguientes.

- La Tabla I muestra el efecto de distintos haluros de aluminio con titanio metálico en la polimerización de etileno. En los experimentos de esta Tabla, el titanio finamente dividido se molió en molino de bolas, sometido a condiciones anaerobias, con una solución o dispersión del haluro en 100 ml. de éter de petróleo libre de oxígeno (punto de ebullición 100-120° C.) durante 90 horas, en un molino de bolas de acero inoxidable. La pasta obtenida se trasladó, en atmósfera de nitrógeno, a un autoclave en el que se agitó con etileno (pureza 99,9%) en las condiciones especificadas en la Tabla I. El polímero sólido obtenido se aisló por el método descrito en el ejemplo 1. La tabla indica que el $AlBr_3$ es más eficaz que los demás haluros de aluminio, en estas condiciones de reacción con titanio.

T A B L A I

Polimerización.	Componentes del catalizador	Detalles de la polimerización		Polímero sólido obtenido
		Temperatura	Presión máxima.	
7	2 gms Ti + 1.0 gm $AlBr_3$	90°	500 libras por pulgada cuadrada	162 gms.
8	2 " Ti + 1.0 " $AlCl_3$	200°	1000 libras por pulgada cuadrada	4.5 "
9	2 " Ti + 1.0 " AlI_3	200°	1000 libras por pulgada cuadrada	40 "

25



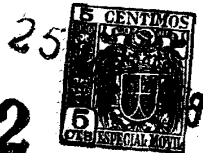
- 10 -

240972

La Tabla II muestra los efectos de la pirolizaci3n de $TiCl_4$. Estas pirolisis se realizaron en un matraz de s3lice del que el $TiCl_4$ desprendido se elimin3 en el m3todo (a) insuflando una corriente lenta de arg3n a trav3s del matraz y en el m3todo (b) bombe3ndolo por medio de una bomba de vac3o. Las condiciones de pirolizaci3n y la composici3n de los materiales producidos se indican en la Tabla.

T A B L A II.

Muestra de material	M3todo de extracci3n del $TiCl_4$	Tratamiento con calor		Composici3n del material		
		Temperatura Maxima	Tiempo de caldeo.	% Ti	% Cl	Relacion de Cl : Ti.
1	(a)	695 ^a	32 horas	42.3	54.4	1.74
2	(b)	480	4	36.5	63.0	2.34
3	(b)	475	6	38.0	59.6	2.12
4	(b)	480	6	39.1	59.2	2.05
5	(b)	480	21	39.6	59.2	2.02
6	(b)	475	24	40.0	57.0	1.93
7	(b)	(475 (550	18 luego 5)	40.9	57.7	1.91
8	(b)	550	40	43.4	53.6	1.67
9	(b)	575	42	43.7	53.8	1.66
10	(b)	(450 700	18 luego 24	49.3	-	1.39



240972

- 11 -

- Con respecto a la muestra nº 4 de la tabla II se cree que el material no se pirolizó en grado uniforme, ya que parte de él se acumuló alrededor del cuello del matraz durante la pirolisis, y luego cayó al interior del matraz, a la masa del material. Se cree por tanto que esta muestra de material contenía $TiCl_3$ con una relación atómica de Cl : Ti en el mismo, inferior a 2.
5. Las muestras de los materiales de la Tabla II y de $AlBr_3$, como se especifica en las Tablas III, IV, 10. V, VI y VII se pesaron de los tubos de conservación, empleando equipo de solda que permitía trasladarlas al molino de bolas en una atmósfera inerte (nitrógeno o argón). El molino de bolas, construido completamente de acero inoxidable, se había purgado previamente de 15. aire, por completo. Se añadió hidrocarburo líquido (100 ml.), se cerró herméticamente el molino y se hizo girar durante 20 horas por medio de rodillos rotativos. El hidrocarburo líquido usado, era éter de petróleo 20. (punto de ebullición 100-120° C.) que se había purificado sometiéndolo a reflujo en una atmósfera de nitrógeno, sobre una aleación de sodio y potasio; se conservó en atmósfera de nitrógeno. El producto molido se diluyó luego hasta un volumen total de un litro, con más 25. hidrocarburo líquido, y se cargó en un autoclave con agitador, poniendo gran cuidado en la expulsión del aire. Después de añadir el catalizador, se cerró el autoclave herméticamente y se hizo entrar etileno hasta obtener una presión de 21 kg/cm² (a 20°). Si la 30. polimerización no se realizaba inmediatamente, se calentaba el autoclave, pero si se realizaba una polimerización



rápida, era precisa la refrigeración. La calefacción y/o la refrigeración, se graduaba de tal modo que se conservara una temperatura de 90°. Si la presión en el autoclave caía por debajo de 24,5 kg./cm² se introducía más etileno. Después de 2 horas, se enfrió el autoclave y se dejó escapar el monómero no reaccionado. El polímero se lavó perfectamente con metanol y se secó en una estufa en vacío. En las Tablas III, IV, V, VI y VII siguientes, el rendimiento o producción de polímero se expresa en gramos de polímero obtenido por gramo de titanio empleado y la viscosidad del polímero fundido, se indica en poises a 197° C.

T A B L A III.

Polimerización.	Producto de pirolisis			Peso AlBr usado.	Polímero	
	Muestra	Relación Cl : Ti.	Peso usado g.		Producción	Viscosidad en fusión,
10	TiCl ₃	3	0.872	1.078	3	1.73 x 10 ⁵
11	2	2.34	0.724	1.032	65	1.89 x 10 ⁵
12	3	2.12	0.797	1.005	11	< 10 ⁴
13	4	2.05	0.746	1.009	245	5.4 x 10 ⁴
14	"	"	0.344	1.012	352	6.55 x 10 ⁴
15	5	2.02	0.741	1.037	89	4.0 x 10 ⁴
16	6	1.93	0.801	0.994	209	-
17	7	1.91	0.308	1.054	633	5.35 x 10 ⁴
18	"	"	0.290	1.010	600	8.95 x 10 ⁴
19	8	1.67	0.390	1.040	646	8.25 x 10 ⁴
20	"	"	0.300	1.180	787	5.15 x 10 ⁴
21	"	"	0.190	1.050	1360	< 10 ⁴
22	9	1.66	0.318	0.991	569	2.5 x 10 ⁵
23	10	1.39	1.018	0.986	195	-
34	"	"	0.459	1.031	388	-

25 MAR.



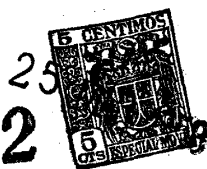
T A B L A IV.

Polimerización	Catalizador		Polimero Producción	Viscosidad en fusión.
	Peso de material 1 de la Tabla II g.	Peso AlBr ₃ g.		
25	0.78	0.00	52	4.05 x 10 ⁸
26	0.74	0.24	42	1.44 x 10 ⁸
27	0.78	0.41	104	2.45 x 10 ⁷
28	0.77	0.81	270	1.73 x 10 ⁷
29	0.74	0.99	284	2.3 x 10 ⁶
30	0.73	*1.06	283	1.73 x 10 ⁵
31	0.75	1.47	260	1.27 x 10 ⁶
32	0.75	2.99	151	5.25 x 10 ⁶
33	0.74	6.00	15	3.2 x 10 ⁶

En el experimento marcado *, el producto de pirolisis se molió por sí mismo y luego se añadió el AlBr₃ cuando el producto molido se cargó en el autoclave.

T A B L A V.

Polimerización	Catalizador		Polimero. Producción	Viscosidad en fusión.
	Peso de material de la Tabla II, g.	Peso AlBr ₃ g.		
34	0.78	0.00	75	2.4 x 10 ⁸
35	0.43	0.00	45	4.05 x 10 ⁸
36	0.301	0.274	20	4.25 x 10 ⁶
37	0.506	0.511	134	1.25 x 10 ⁵
38	0.299	0.780	555	> 10 ⁴
39	0.318	0.991	569	2.5 x 10 ⁵
40	0.300	1.258	489	2.72 x 10 ⁵
41	0.333	1.49	250	6.2 x 10 ⁵
42	0.314	3.11	76	3.55 x 10 ⁶




T A B L A VI.

Polimerización	Catalizador		Polimero	
	Peso de material 7 de la Tabla II g.	Peso AlBr g. 3	Producción	Viscosidad en fusión.
43	0.298	0.994	537	1.15×10^5
44	0.344	1.001	358	1.0×10^5
45	0.299	3.117	64	1.03×10^6
46	0.319	3.121	370	$< 10^4$

Las polimerizaciones de la tabla VI anterior, se realizaron como anteriormente se describe, excepto las polimerizaciones 44 y 46. En ellas, el producto obtenido moliendo en molino de bolas, se diluyó con 0,5 litro de disolvente, y

5. luego se dejó reposar hasta que se hubo depositado el componente sólido. A continuación se extrajo y desechó la mayor parte de la fase líquida, que contenía AlBr₃ disuelto. El sólido restante volvió a dispersarse en un litro de disolvente y se utilizó para catalizar polimerizaciones de etileno, como previamente se describe.

En todas las operaciones anteriores se excluyó el aire por completo.

240972²⁵ 

T A B L A VII.

Polimeriza- ción.	Catalizador		Peso de haluro g.	Polimero	
	Peso de material 9 de la Tabla II, g.	Haluro		Producción	Viscosidad en fusión.
47	0.43	Nada	Nada	45	4.05×10^8
48	0.294	AlCl ₃	0.512	110	1.6×10^6
49	0.308	AlCl ₃	0.793	140	$< 10^4$
50	0.318	AlBr ₃	0.991	569	2.5×10^5
51	0.411	AlI ₃	1.663	83	2.95×10^7

Los detalles de los polímeros obtenidos por el procedimiento de este invento, se indican en la Tabla VIII.

T A B L A VIII.

Polímero de polimeriza- ción.	Peso (a) específico a 20° C.	"Cristalita" Punto de fusión ° C.	Tensión de rela-(b) jamiento, libra por pulgada cuadrada. a 25° C. a 100° C.		Índice de fluencia en fusión. ENSAYO ASTM
19	0.957	127 - 135	5,000	1,200	1
29	0.953	127 - 132	4,500	1,300	0.2
30	0.958	127 - 132	5,000	1,300	0.5

- (a) El peso específico se midió en muestras enfriadas desde inmediatamente debajo de sus puntos de fusión, a 0,3° C./ min.
- (b) La tensión se aplicó midiendo la tensión de relajamiento, a 37% por segundo.

240972



- 16 -

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 27 de marzo de 1957, nº 9.985, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que
10. conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
- "Procedimiento de polimerización de hidrocarburos que contengan el grupo vinilo"; caracterizándose por lo
15. siguiente:
- 1º.- Procedimiento de polimerización de hidrocarburos que contengan el grupo vinilo, caracterizado porque el hidrocarburo se pone en contacto con titanio metálico tratado con cloruro, bromuro o ioduro de aluminio.
20. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el titanio metálico se encuentra en estado pulverizado y limpio, y, con preferencia, atraviesa un tamiz nº 100 de las normas británicas corrientes.
25. 3º.- Procedimiento de polimerización de hidrocarburos que contengan el grupo vinílico, caracterizado porque el hidrocarburo se pone en contacto con un material que contenga una composición de cloruro, bromuro, o ioduro de titanio, de una relación atómica de halógeno a titanio,
30. inferior a 2 : 1.



- 4º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el material citado se trata con cloruro, bromuro o yoduro de aluminio.
- 5. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3ª o 4ª, caracterizándose porque el haluro de titanio es cloruro de titanio.
- 6º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 5ª, caracterizado porque el material citado tiene una relación atómica de halógeno a titanio inferior a 1,95 : 1.
- 10. 7º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 6ª, caracterizado porque el material citado tiene una relación atómica de halógeno a titanio no inferior a 1,5 : 1.
- 15. 8º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el titanio metálico o el material de halogeno-titanio se muele en presencia del haluro de aluminio, con preferencia en presencia del haluro de aluminio disuelto en un hidrocarburo líquido.
- 20. 9º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque la molienda se realiza en un molino de bolas de acero.
- 25. 10º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse en presencia de un hidrocarburo líquido.
- 30. 11º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10ª, caracterizado porque el hidrocarburo líquido está libre de impurezas que contengan azufre



240972

y, con preferencia. es un hidrocarburo alifático líquido.

12º.- Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el haluro de aluminio es el bromuro de aluminio.

5. 13º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12ª, caracterizado porque el titanio metálico o material de titanio/halogeno se trata con una solución de bromuro de aluminio en un hidrocarburo que contenga, por lo menos 0,75 g. por litro de bromuro de aluminio.

10. 14º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 13ª, caracterizado porque el sólido obtenido después del tratamiento citado se separa del líquido restante, antes de ponerse en contacto con un hidrocarburo que contenga el grupo vinilo.

15. 15º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 14ª, caracterizado porque la mencionada solución de bromuro de aluminio, no contiene más de 1,5 g. por litro.

20. 16º.- Procedimiento de polimerización de hidrocarburos que contengan el grupo vinilo ; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1958
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MORET
P. P.

