

258584



258584

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS PERIODICOS".

- - - - -

Memoria descriptiva

Hay una serie de posibilidades formales para encadenar uno a otro -formando un polímero - distintos monómeros olefínicos. Para el caso de dos monómeros A y B, se indican algunos casos extremos mediante los esquemas siguientes:

5 1. ABBAABAAABBABBBABA ...

2. AAAAAAAAAA...

 B B

 B B

 B B

10

 B B

 B B

25 35 45



3. AAAAABBBBBAAAAABBBBB ...

1 es un copolímero estadístico.

2 es un polímero de injerto, en el cual unas cadenas laterales B están injertadas sobre una cadena principal A.

3 Es un tipo de copolimerización que a continuación llamaremos copolímero periódico (habiéndose ya renunciado, en la literatura especializada alemana, a la expresión anglosajona "polímero de bloques").

El tipo de copolimerización periódica ha sido frecuentemente descrito pero realizado pocas veces. La causa de su difícil realización está constituida por el hecho de que los extremos activos de cadena tienen en la mayoría de los casos una vida demasiado corta, teniendo el extremo activo de cadena que vivir hasta que uno de los monómeros haya sido eliminado y el otro haya sido añadido. Como en la mayoría de los casos de la polimerización de olefinas, la vida de las cadenas crecientes no es más que de segundos y respectivamente de fracciones de segundo, no puede obtenerse sino en casos excepcionales un copolímero periódico de olefinas con varios periodos. Recientemente, se han dado a conocer cadenas activas de larga vida, obtenidas con empleo de sodio-naftalina como activador con las cuales pueden obtenerse copolímeros periódicos.

Acerca de la duración de los extremos activos de cadenas de contactos de Ziegler, es decir de contactos mixtos constituidos por compuestos de grupos secundarios de los grupos IV a VI del Sistema Periódico y por un compuesto reductor y respectivamente alquilante de los grupos principales I a III, hay pocas publicaciones. Natta ha fijado en el sistema $TiCl_3$ (obtenido partiendo de $TiCl_4$ por reducción con hidrógeno) + $Al(C_2H_5)_3$, que consideraba particularmente ventajoso para la polimeriza

25358



ción de α -olefinas, en 8-4 minutos la vida a 30-80° (G. Natta, J. Polym Sci. 34, 21 (1959)). A base de estas mediciones, no es de esperar que empleando contactos mixtos de Ti/Al y propileno
45 (y naturalmente otras α -olefinas), puedan obtenerse copolímeros periódicos en grandes proporciones empleando periodos superiores a 4-8 minutos. Natta mismo ha obtenido copolímeros periódicos a bajas temperaturas, a las cuales según sus indicaciones la vida es más larga (G. Natta, J. Polym Sci. 34, 531 (1959)). No ha indi
50 cado las condiciones de reacción. Sin embargo, es seguro que a bajas temperaturas los catalizadores de Ziegler son menos activos que a temperaturas más altas, es decir que a temperaturas bajas se requieren tiempos de polimerización más largos, y respectiva
mente mayores cantidades de catalizador, para producir una deter
55 minada cantidad de polímero. Además, por razón de eliminación de calor, es indeseable ejecutar a bajas temperaturas reacciones fuertemente exotérmicas. Por fin, los contactos de α -TiCl₃ y AlR₃ recomendados por Natta son generalmente poco activos, como se ha comprobado con ensayos propios.

60 Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse copolíme
ros periódicos partiendo de hidrocarburos que contienen dobles en
la^{es} susceptibles de polimerización mediante catalizadores de Ziegler modificados, por adición periódica de distintas olefinas a la mezcla de polimerización ejecutando la polimerización mediante
65 catalizadores que les confieren a las cadenas crecientes de ma
cromoleculas un elevado y prolongado grado de energía, adecuado pa
ra la ulterior polimerización después de tiempo prolongado supe
rior a 10 minutos, que se obtienen por transformación de compues
70 tos de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico con los
exponentes atómicos 22, 23, 24, 40, 41, 42, 72, 73, 74, 90, 92, y
de compuestos alúmino-orgánicos, que pueden también contener ha
lógeno, a bajas temperaturas de -20 hasta + 40° C, y preferible

258584



75 mente de -10 hasta menos de + 20° C, eligiéndose en la obtención del catalizador condiciones estequiométricas de reacción tales que se formen, del compuesto alúmino-orgánico empleado, trihalogenuros de aluminio y dihalogenuros alquílicos de aluminio sólo en cantida
80 des secundarias de 0 - 30 mol % del compuesto conteniendo el elemento de transición, pero monohalogenuros dialquílicos de aluminio en por lo menos un 100 mol % del compuesto de transición en forma de componentes lavables con hidrocarburo.

Con estos contactos pueden obtenerse copolímeros periódicos que contienen varios períodos de cada componente. Con estos con
85 tactos pueden obtenerse, también en instalaciones de la gran industria, copolímeros periódicos en condiciones perfectamente comparables con las condiciones de la homopolimerización o de la copolimerización corriente.

Es muy sorprendente el que, con medios muy sencillos y de
90 realización técnica fácil, puedan obtenerse copolímeros periódicos con empleo de periodos de polimerización en parte superiores a 10 minutos.

La originalidad de los polímeros aquí descritos y reivindi
cados se desprende de que tienen otras propiedades que los copo
limeros estadísticos, obtenidos por métodos conocidos, de igual
composición sumaria, o de correspondientes mezclas de polímeros.
95 En muchos casos, el método de la copolimerización periódica trae consigo una notable mejora del procedimiento y permite la obtención de productos que tienen nuevas propiedades.

Los nuevos polímeros aquí descritos son obtenidos con empleo
de catalizadores mixtos de Ziegler particularmente activos. Los
00 catalizadores, indicados por K. Ziegler como catalizadores mixtos metalo-orgánicos constituidos por compuestos de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico y por compuestos reductores



105 respectivamente alquilantes de los grupos I a III del Sistema Pe-
riódico, adecuados para polimerizar α -olefinas como etileno, pro-
pileno, buteno-(1) y estireno y diolefinas, como butadieno e iso-
110 preno, a presiones y temperaturas relativamente bajas, en polio-
lefinas de elevado peso molecular, están descritos en forma gene-
ral, por ejemplo, en la Patente belga 533 362. Han dado resulta-
dos particularmente buenos las mezclas de contacto constituidas
por $TiCl_4$ o subhalogenuros de titanio con compuestos alúmino-orgá-
nicos. Otros componentes de catalizadores de Ziegler están descri-
tos en el libro Raff-Allison "Polyethylene" 1956, págs. 72 - 81,
y respectivamente en las Patentes que allí se citan.

115 Mientras que en la polimerización del etileno con tales cata-
lizadores se forman polímeros casi exclusivamente cristalinos, in-
solubles y respectivamente difícilmente solubles, en las condicio-
nes de polimerización, en los hidrocarburos que se emplean como
agentes de dispersión, en la polimerización del propileno y de
las α -olefinas superiores con los contactos mencionados se for-
120 man también polímeros amorfos, fácilmente solubles, así como acei-
tes. Los polipropilenos, que cristalizan bien, están dispuestos
estéricamente y son definidos "isotácticos" por Natta, mientras
que los polímeros solubles sin ordenar estéricamente son llamados
"atácticos".

125 Como determinados elementos de los catalizadores anteriormen-
te mencionados, y especialmente los dihalogenuros de alquilalumi-
nio, ejercen una influencia desfavorable sobre la actividad, se
ha propuesto lavar antes de la polimerización, con disolventes
inertes, los contactos de titanio obtenidos por reducción con com-
130 puestos alúmino-orgánicos. En la polimerización de α -olefinas,
y especialmente de propileno, se obtiene con un contacto de $TiCl_3$
bien lavado - obtenido por ejemplo partiendo de $TiCl_4$ y de compues-
tos alúmino-orgánicos, que pueden también contener halógeno como

19584



135 cloro - que a su vez puede contener en el retículo cristalino tam
bién grupos orgánicos, por ejemplo grupos alquilo y por ejemplo
Al, obtenido ventajosamente a temperatura ambiente o más baja, y
preferiblemente a -10 hasta menos de + 20° C, con una adecuada ac
tivación, por ejemplo con monocloruro de aluminio dietílico, un
satisfactorio rendimiento por unidad de volumen y de tiempo y un
140 polímero isotáctico en gran parte estéricamente uniforme. Según
una más antigua proposición, es posible aumentar todavía la esté
reoespecificidad sometiendo a un tratamiento térmico el contacto
de $TiCl_3$.

145 En los procedimientos de obtención de contacto mencionados,
se separa la lejía madre de la obtención del contacto y se aísla
en cierto modo el contacto. Por consiguiente, estos contactos son
llamados también "aislados".

150 Según Natta (Gazz. Chim. Ital. 87, fascículo V, 528, 549,
570 (1957)), se obtienen contactos de elevado efecto estéreo espe
cífico partiendo de trietilo de aluminio y de $TiCl_3$ microcrista
lino obtenido por reducción de $TiCl_4$ con hidrógeno. Tales contac
tos tienen una actividad considerablemente inferior a la de los
contactos aislados mencionados anteriormente.

155 Los contactos según la invención de actividad notablemente
aumentada, que queremos llamar contactos altamente activos, pueden
por ejemplo ser obtenidos según la Patente francesa nº 1 221 143
y la Patente belga 586 861. Tales contactos tienen un efecto de
polimerización tan estéreo específico que se consigue fácilmente
polimerizar, por ejemplo, propileno a 30-60° C de forma que se
160 obtiene sólo una proporción del 1 - 4% de polímero soluble.

En la polimerización de las olefinas, el rendimiento por uni
dad de volumen y de tiempo (g de polímero/l de medio de suspensión
y hora de duración de polimerización/concentración de monómero)



258584

depende también del tipo del agente de suspensión empleado.

165 Si se polimeriza, por ejemplo, propileno a 50° C con contactos altamente activos en igualdad de otras condiciones adecuadas, una vez en una fracción de bencina de p.e. 65 - 95° C, una vez en n-heptano y una vez en toluol, los rendimientos por unidad de volumen y de tiempo se comportan, en igualdad de estereoespecificidad, aproximadamente como 1:1, 35:1,7. Los contactos son, 170 pues, particularmente activos en toluol.

Pueden someterse a la copolimerización periódica olefinas del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$, pudiendo ser R hidrógeno o un resto de hidrocarburo sin sustituir o sustituido con hasta 8 átomos de C, por 175 ejemplo etileno, propileno, buteno-(1), penteno-(1), etc., 3-metilbuteno(1), 3,3-dimetilbuteno-(1), 4-metilpenteno, 4,4-dimetilpenteno-(1), 3-fenilbuteno-(1), 4-fenilbuteno-(1), 4-(p-clorofenil)-buteno-(1), estirolo, así como dienos, como isopreno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, y respectivamente las mezclas de olefinas. 180

Los catalizadores mixtos empleados en la polimerización pueden ser obtenidos "in situ" por alimentación de los componentes individuales durante la reacción de polimerización. Los mismos pueden ser formados previamente. Pueden ser formados previamente 185 y aislados. Pueden ser introducidos previamente en total o parcialmente en la reacción de polimerización. Puede emplearse un componente y añadirse ulteriormente el otro durante la reacción.

Como componentes de metales pesados de los catalizadores mixtos adecuados para la copolimerización periódica, son especialmente 190 adecuados los compuestos de Ti y de V, prefiriéndose valencias de Ti < 4 y valencias de V inferiores a 5. Como compuesto de metal ligero son particularmente adecuados los compuestos alúmino-orgánicos, como los compuestos alquílicos de aluminio, que pueden



280584

también contener halógeno.

195 Como temperaturas de polimerización son particularmente adecuadas temperaturas de 0° - 120°, y preferiblemente de 30° - 80°, por regla general inferior a 100° C, siendo particularmente sorprendente el que también a temperaturas > 30° y con empleo de períodos relativamente largos se obtengan copolímeros periódicos.

200 Por contactos mixtos activos y respectivamente altamente activos entendemos aquellos cuya actividad es doble y más alta que la indicada por Natta para el sistema α $TiCl_3 + AlR_3$ (Angew. Chem. 68, 393 (1956)).

205 Entre los contactos mixtos altamente activos son particularmente adecuados para la copolimerización periódica aquellos que, con una temperatura de polimerización de 30° y más, después de un tiempo de polimerización de 2 horas, provocan aun un aumento de la viscosidad de polimerización, es decir que garantizan una larga duración de crecimiento.

215 Los polietilenos obtenidos con catalizador mixto metalo-orgánico corriente (catalizador de Ziegler) son relativamente blandos (dureza a la presión de bola, por ejemplo, de aprox. $300 - 500 \text{ kg cm}^{-2}$), pero muy tenaces (resistencia al impacto de probetas entalladas a + 30 hasta -20° sin rotura en la mayoría de los casos. Su punto de fusión de cristalitas se encuentra aproximadamente a 120 - 130°. Los pesos moleculares de productos sin regular son corrientemente muy elevados ($\eta_{red} \approx 30-60$). Como productos secundarios, se forman en general partes 220 muy pequeñas de polímeros de bajo peso molecular, solubles en el agente de dispersión ($\leq 1\%$).

358584



Los polipropilenos obtenidos en condiciones comparables (con empleo de contactos de Ziegler de efecto estéreo-específico) son mucho más duros (dureza a la presión de bola aprox. 600-800 kg cm⁻²) pero más frágiles (resistencia al impacto de probetas entalladas a + 20° aprox. 4-15 cm. kg cm⁻²). Su estabilidad al calor es considerablemente superior a la del polietileno, ya que su punto de fusión de cristalitas es superior en unos 40°. Los pesos moleculares son inferiores ($\eta_{red} \approx 5-10$), por lo cual la elaboración resulta facilitada. Como productos secundarios se forman un 2-6% aprox. de partes de polímeros solubles en el medio de dispersión, que tienen un peso molecular inferior y una cristalinidad inferior en el medio.

Si se mezclan los polímeros conocidos y se prensan las mezclas en hojas y placas, éstas revelan marcados fenómenos de incompatibilidad, resultando no homogéneas, turbias y quebradizas y revelando una rotura blanca. Mediciones realizadas en tales placas mixtas han demostrado que la tenacidad, y especialmente la resistencia al impacto de probetas entalladas, del polipropileno no resulta mejorada, sino más bien empeorada, por la adición de polietileno. Si se mezclan grandes proporciones de polietileno con el polipropileno, se pierden las ventajosas propiedades del polipropileno.

Según la Patente belga 538 782, pueden obtenerse copolímeros estadísticos llevando al contacto mezclas de olefinas. Las propiedades de estos copolímeros dependen, dentro de amplios límites, de la relación de mezcla de los monómeros. En condiciones comparables con las anteriormente indicadas para la homopolimerización de propileno y de etileno, pueden por ejemplo polimerizarse mezclas de 90% en volumen de propileno



258584

255 y 10% en volumen de etileno, obteniendo productos de una dureza a la presión de bola de aprox. 370, de una resistencia al impacto de probetas entalladas (a 20°) de 23 y de un punto de fusión de cristalitas de 150-160° con un η red = 6,4, que, al ser prensados, producen hojas claras. El grado de cristalización de estos copolímeros es inferior al de los homopolímeros y de correspondientes mezclas de homopolímeros. Como productos secundarios se forman partes altamente solubles, frecuentemente indeseables, en el caso del ejemplo de aprox. el 30%, y

260 con otras proporciones de mezcla incluso del 50% del rendimiento total. La formación de macromoléculas estéricamente muy ordenadas y de productos de cristalización de las mismas es por tanto perturbada en manera considerable, evidentemente, por la introducción por polimerización de un segundo monómero. La

265 heterogeneidad del producto - elevadas proporciones de producto sin disolver al lado de elevadas proporciones de producto disuelto - constituye un muy grave inconveniente desde el punto de vista del procedimiento.

270 En la polimerización de propileno con los catalizadores activos según la invención a 50°, en toluol, se ha comprobado que el peso molecular sube constantemente al variar la duración de la polimerización de 5 a 900 minutos (Tabla 1).

T A B L A 1

Ensayo	Duración de la polimerización (minutos)	η red
275 a)	5	2,2
b)	20	3,7
c)	50	5,7
d)	300	10,5
e)	900	12



280 Si se alimenta un producto inicial f) primero durante 50
minutos propileno, luego, durante 10 minutos, nitrógeno, y lue
go nuevamente, durante 50 minutos, propileno, y a un producto
inicial g) 5 veces alternativamente, durante 20 minutos, propi
leno y durante 10 minutos nitrógeno, a otro producto h) 20 ve
285 ces, alternativamente, 5 minutos propileno y 10 minutos nitró
geno, es decir a cada producto, durante un total de 100 minutos,
propileno, el peso molecular de estos homopolímeros periódicos
disminuye algo de f) a h) (Tabla 2), pero en todos casos queda
más alto que si en total se hubiera polimerizado sólo 5 y res-
290 pectivamente 20 y 50 minutos (Tabla 1).

T A B L A 2

Ensayo	Longitud de periodo (Minutos)		Número de los períodos	ζ red
	Propileno	N ₂		
f)	50	10	2	7,0
295 g)	20	10	5	6,1
h)	5	10	20	5,5

300 Por los resultados de la Tabla 2 puede deducirse que la
duración de la vida de los extremos en crecimiento de las cade
nas es más grande, en la polimerización con estos contactos,
que la que Natta indica para sus contactos (según Natta, la
viscosidad, prescindiendo de un corto período inicial, queda
constante).

305 Si las cadenas crecieran sólo durante 4-8 minutos, enton
ces no sería de esperar que ζ red creciera aun en la medida
indicada en la Tabla 1 después de 5 y hasta 900 minutos. Tam
bién en los ensayos f) y respectivamente g) y h), ζ red debe
ría ser sólo muy poco mayor que en c) y respectivamente b) y



258531

a). En ningún caso debería η red ser mayor en el ensayo h) que en el ensayo b).

310 Si la duración de la vida de los contactos fuera por ejemplo de 4-8 minutos (véase Natta), entonces, durante el período de insuflación de nitrógeno, se romperían casi todas las cadenas de moléculas. Con los contactos de Natta, esto es lo que parece ocurrir, porque allí, durante la polimerización (pres
315 cindiendo del período inicial) no se verifica aumento alguno del peso molecular (véase G. Natta, I. Pasquon y E. Giachetti, Makromolek. Chemie 24, 4.3, 258 (1957)).

Ahora bien, cuanto más larga es la duración de la vida de los extremos activos de las cadenas a la temperatura más alta
320 posible, y cuanto más rápidamente es eliminada por polimerización o de otro modo la olefina alimentada en primer lugar, antes de la alimentación de la siguiente, tanto más debería ser posible obtener copolímeros periódicos (CPP) del tipo 3 descrito en principio.

325 Por lo tanto, es particularmente conveniente ejecutar los ensayos con los sistemas de contacto altamente activos según la invención y en disolventes, como por ejemplo toluol, que influyan favorablemente en la velocidad de polimerización, y respectivamente cuidar mediante otras condiciones especiales
330 de ensayo que, al alimentarse el componente siguiente de olefina, el anterior haya sido eliminado lo más completamente posible de la cámara de reacción. En determinados casos, es deseable hacer bien elaborables los productos regulando el peso molecular.

335 Ahora bien, se ha comprobado que, en las condiciones indi



258584

dicadas anteriormente y a continuación, pueden obtenerse fácilmente nuevos productos constituidos por distintos períodos y provistos de propiedades técnicamente interesantes.

340 Se ha comprobado, además, que poseen propiedades técnicamente interesantes no sólo los productos constituidos por puros períodos, como indica la fórmula 3, pág. 1, sino que también los copolímeros periódicos, cuya estructura está indicada esquemáticamente por las imágenes de fórmula 4) y 5)

345 4) AAAAAABABBAABAAAAABBAB ...

5) AAAAAABCBBCCBAAAAABBCB ...

poseen nuevas propiedades que no tienen ni los copolímeros estadísticos ni las mezclas de polímeros. Pueden obtenerse productos según 4) y 5), sin que los productos muestren el fenómeno de una gran heterogeneidad, lo que no deja de ser sorprendente. Se obtienen tales productos, por ejemplo, cambiando el monómero antes de que el primer monómero haya sido eliminado dentro de amplios límites, o intercalando períodos de mezclas de olefinas. A base de la experiencia de la copolimerización estadística en presencia de contactos mixtos de titanio/aluminio, era de esperar la formación de elevadas proporciones de productos disueltos. Las proporciones disueltas de los polímeros periódicos de las fórmulas 4) y 5) son, sin embargo, considerablemente inferiores a las de los correspondientes polímeros estadísticos. Para la obtención de copolímeros periódicos, hay una serie de modificaciones.

360 Así, por ejemplo, pueden obtenerse copolímeros periódicos alimentando alternativamente las olefinas o mezclas de olefinas a la cámara de polimerización, en la cual se encuentra



25 25 84

365 suspendido un catalizador altamente activo en un disolvente que,
como el toluol, ejerce una influencia favorable sobre la activi-
dad del catalizador. De este modo, es posible obtener, por ejem-
plo partiendo de un 90 - 95% de propileno y un 5 - 10% de eti-
leno, con muy pequeñas proporciones solubles (4 - 7%), políme-
370 ros bien elaborables, de gran estabilidad y de elevado grado
de cristalización, que son considerablemente más duros que el
polietileno y los copolímeros estadísticos y considerablemen-
te más tenaces que el polipropileno y las mezclas de polipro-
pileno y polietileno. Si se alimentan alternativamente los
375 monómeros A y B al recipiente de polimerización, sin eliminar
antes del cambio de periodo el monómero correspondiente, se
obtienen polímeros que pueden caracterizarse con la fórmula
6.



380 La velocidad de polimerización puede ser llevada al campo
deseado mediante la cantidad de catalizador y la concentración
de los monómeros.

Para obtener polímeros de bajos pesos moleculares, puede
alimentarse durante la polimerización de uno o varios componen-
tes, de manera en si conocida, un regulador, como por ejemplo
385 hidrógeno.

Por el procedimiento anteriormente mencionado pueden produ-
cirse polímeros cuyas moléculas, además de secciones poli-A, con-
tienen prevalentemente secciones de copolímeros estadísticos, es
decir copolímeros periódicos del tipo 4), 5), 6), y similares. Si
390 se desean obtener polímeros del tipo 3), se puede proceder inte-
rrumpiendo la alimentación de olefina, después de la alimentación
de una olefina hasta la alimentación de la siguiente, hasta que
el catalizador altamente activo haya eliminado por polimeriza-

258584



395 ción, dentro de amplios límites o por completo, los restos de
olefina que se encontraban en la cámara de reacción. Al hacer
lo así, es recomendable agitar lo más enérgicamente posible
el baño de polimerización, para acelerar esta operación, y
velar por que no pueda ser aspirado aire alguno, compensando
400 por ejemplo la depresión que se forma con un gas como por ejem
plo nitrógeno, gas noble o hidrógeno.

Para acelerar la eliminación de restos de la olefina ali
mentada en último lugar, antes de alimentar la siguiente, se
puede por ejemplo también hacer pasar por el baño de polimeri
405 zación en el intervalo, por ejemplo durante 2 - 20 minutos,
un gas inerte. Ha dado excelentes resultados un lavado inter
medio (por ejemplo después de cada 4º período) con un regulador
como por ejemplo hidrógeno, en lugar de un gas inerte. Con es
ta clase de regulación, se puede conseguir de la manera más
410 sencilla durante la copolimerización periódica que baje el pe
so molecular y mejore por tanto la posibilidad de elaboración
del producto. En muchos casos, es entonces superflua una regu
lación durante la polimerización. También estos productos mues
tran la imagen de la homogeneidad, en comparación con las mez
415 clas de polímeros, lo que no deja de ser sorprendente.

Además, puede procederse ejecutando la copolimerización
periódica en un disolvente que hierva en las condiciones de
polimerización, por ejemplo en una fracción de bencina de p.e.
45 - 55%. Se obtienen así productos de bajos pesos moleculares
420 que se dejan elaborar perfectamente.

Para la obtención de copolímeros periódicos es particular
mente adecuado un procedimiento continuo. Para el procedimien

253584



to continuo puede por ejemplo emplearse un tubo de paso subdivi
dido en distintas secciones, a las cuales se alimentan separa
425 damente las distintas olefinas y respectivamente mezclas de
olefinas. Particularmente ventajosa es una disposición en cas
cada, tal como por ejemplo se representa esquemáticamente en
la Fig. 1. Las distintas olefinas entran en las distintas cal
deras. El transporte puede verificarse por rebosamiento, bombeo,
430 etc. Entre los recipientes de reacción pueden también interca
larse recipientes o recorridos de desgasificación o recipientes
de polimerización ulterior. Hay una serie de posibilidades
para tener en cuenta la distinta capacidad de reacción de las
olefinas, y respectivamente para realizar un montaje en la direc
435 ción deseada. Se mencionarán algunas de ellas. Se pueden dar
distintas dimensiones a los recipientes de reacción. Se pueden
mantener sobre distintas temperaturas los recipientes de reac
ción. Se pueden hacer funcionar los distintos recipientes de
reacción con distintas concentraciones de monómeros. Se ha com
440 probado que una disposición en cascada según la Fig. 1 es via
ble en instalaciones pequeñas y medianas. En grandes instalacio
nes, se manifiesta la dificultad de que, con tiempos de perma
nencia que van desde minutos hasta aproximadamente 1 hora y con
una eliminación de calor a través de la pared, no se consigue
445 un elevado rendimiento de polímero/agente de dispersión más que
cuando se emplea un grandísimo número de recipientes de reacción.

Se comprobó además que, incluso en grandes instalaciones
industriales y con una eliminación de calor a través de la pa
red, es posible arreglarse con un número relativamente pequeño
450 de recipientes, por ejemplo 2 - 6, si se disponen los recipien

258584



tes de la manera representada en la Fig. 2. Llamamos esta disposición "cascada en circuito". Como en la disposición en cascada, se alimentan a las calderas las distintas olefinas. Sin embargo, el último recipiente vuelve a estar en comunicación con el primero, de modo que la mezcla de reacción pasa en promedio varias veces por la misma caldera. La alimentación del catalizador y del agente de dilución se verifica, por ejemplo, en la caldera 1. La extracción del producto de reacción de la caldera 6 se verifica por métodos conocidos. Entre los recipientes principales de reacción pueden montarse recipientes de polimerización ulterior y respectivamente recorridos de desgasificación. Con la disposición 2, la masa de reacción pasa en promedio varias veces por cada recipiente de reacción, en contraposición a la disposición 1. La cascada en circuito ofrece la especial ventaja de que también en grandes grupos, por ejemplo con calderas de 10 m³, pueden regularse la velocidad de reacción, la eliminación de calor, el rendimiento por volumen y tiempo, así como el tiempo de permanencia, mejor que en los grupos industriales corrientes.

Los procedimientos aquí descritos pueden también ser empleados con éxito en la copolimerización periódica con empleo de mezclas de olefinas en los períodos. Por ejemplo, al grado 1 puede alimentarse una mezcla de olefinas y al grado 2 una olefina pura, o también pueden alimentarse distintas mezclas gaseosas a los distintos grados. Así se comprobó, por ejemplo, que un copolímero periódico de etileno y propileno, obtenido en una copolimerización periódica mediante empleo de las mezclas gaseosas 80/20 etileno/propileno y 60/40 etileno/propileno, revela otras propiedades que un copolímero estadístico 70/30.



253584

480 Otra modificación de la copolimerización periódica conti
nua consiste (Fig. 3) en prepararse al propio tiempo en un re
cipiente de reacción 1 y en un recipiente de reacción 2 polí
meros y respectivamente copolímeros distintos que contienen
todavía centros activos de polimerización y en reunirlos en
485 un recipiente de reacción 3 al cual se alimenta una olefina (y
respectivamente mezcla) que puede tener la misma composición
que el monómero del recipiente de reacción 1 y respectivamente
2, o que puede tener también otra composición. Llamamos esta
modificación copolimerización periódica paralela.

490 Si, por ejemplo, se prepara en un aparato continuo, en
la caldera 1, un copolímero todavía activo de etileno/propile
no 90/10 y en la caldera 2 un polipropileno, se conducen ambas
mezclas a una caldera 3 y se alimenta allí una mezcla gaseosa
de propileno/etileno 95/5, se obtiene un copolímero periódico
495 que se distingue por su extraordinaria facilidad de elabora
ción, su elevada transparencia y su buena estabilidad al calor
(superior a la del polietileno de baja presión).

El procedimiento descrito para la copolimerización periódica
puede ser extendido además a sistemas solubles, es decir
500 a aquellos copolímeros que quedan disueltos en adecuados disol
ventes, por ejemplo compuestos aromáticos como el benzol, to
luol, xilol y etilbenzol o compuestos alicíclicos, como metilci
clohexano y ciclohexano, o compuestos alifáticos como hexano
y pentano, y que, después de eliminarse el disolvente, produ
505 cen frecuentemente masas gomosas tenaces que pueden ser sometidas
a una reacción con formación de enlaces transversales en
caliente de manera conocida con adecuados agentes, por ejemplo
peróxidos orgánicos, eventualmente también en presencia de ma

258584



terias de relleno, como hollín, gel de sílica y otros.

510 Se ha comprobado que para la obtención de tales copolíme-
ros, por ejemplo copolímeros de etileno-propileno o de etileno-
buteno-(1), se emplean convenientemente aquellos catalizadores
mixtos metalorgánicos cuyos componentes iniciales están disuel-
tos en el disolvente. Para ello pueden emplearse compuestos so-
515 lubles de los grupos secundarios IV - VIII del Sistema Periódico,
por ejemplo alquilésteres de ácido orto-vanádico o acetila-
cetonatos de titanio o de cromo juntamente con compuestos de los
grupos I - III del Sistema Periódico, por ejemplo dietilo de be-
rilio o triisobutilo de aluminio o monocloruro de aluminio die-
520 tílico, y otros.

 Si se alimentan mezclas, por ejemplo de 70 por ciento mole-
cular de etileno y 30 por ciento molecular de propileno, o de
60 por ciento molecular de etileno y 40 por ciento mol de bute-
no-(1) a soluciones de estos catalizadores mixtos metalorgáni-
525 cos, se obtienen soluciones tenazmente viscosas de copolímeros
que, previa eliminación del disolvente, producen polímeros simi-
lares al caucho en bruto que, como se ha dicho anteriormente,
pueden ser vulcanizados.

 Por el procedimiento de la polimerización periódica pueden
530 ahora modificarse de manera particularmente eficaz las propieda-
des de tales elastómeros alternando en períodos una vez mezclas
de una determinada composición con mezclas de una composición
modificada, o alternativamente se añaden nuevos monómeros o
nuevas mezclas de monómeros. De esta manera, pueden obtenerse
535 también polímeros en los cuales estén incorporados periódicamen-
te, por ejemplo, diolefinas, es decir que contengan dobles enla-
ces en la molécula de polímero. Tales polímeros pueden entonces

253584



540 ser sometidos a la formación de enlaces transversales mediante los medios corrientes de vulcanización, como por ejemplo azufre y aceleradores que contienen azufre.

545 Por el procedimiento descrito pueden así obtenerse polímeros periódicos de la estructura cada vez deseada, siendo posible obtener toda regulación deseada desde la goma blanda hasta la goma dura. También aquí se comprueba, de manera sorprendente, que las moléculas de copolímero inicial obtenidas con tales sistemas de contacto poseen una vida de larga duración, en todos los casos > 10 minutos. La técnica de la polimerización es similar a la que se ha descrito para la obtención de polímeros periódicos cristalinos en heterocontactos.

550 I. Obtención de contacto

Ejemplo K 1

555 En un matraz de 4 l. se introducen bajo N_2 1415 ml de una fracción de aceite Diesel libre de azufre, de olefinas y de oxígeno, y del intervalo de ebullición de 200 - 250° con 495 ml de sesquicloruro de aluminio etílico y a 0° se añaden 220 ml de $TiCl_4$ con una velocidad de goteo de 10 ml/min., removiendo a 0° durante 8 horas. Luego, después de la sedimentación, se extrae a temperatura ambiente el agente de dispersión que queda arriba y se lava el precipitado hasta que en el líquido de lavado, y previa hidrólisis con agua, no puede ya demostrar 560 se la presencia de iones de Cl. Después del lavado se añaden 1039 ml de monocloruro de aluminio dietílico y se remueve durante 16 horas, bajo N_2 , a 40°. Después de sedimentación, se vuelve a lavar con la fracción de aceite Diesel hasta que en 565 el líquido de lavado, previa hidrólisis con agua, no puede ya



258584

demostrarse la presencia de iones de Cl. Luego se regula con esta fracción de aceite Diesel sobre 1 mol de $TiCl_3$ /litro.

El contacto K 1 obtenido según el Ejemplo anterior no contiene proporción alguna de trihalogenuro de aluminio ni de dihalogenuro de aluminio alquílico.

570

Ejemplo K 2

En un matraz de 500 ml con agitador se introducen, con exclusión de aire y de humedad, 300 ml de n-heptano. A ellos se añaden con pipeta 35,68 ml (160 m-mol) de sesquicloruro de etilaluminio y 11,28 ml (80 m-mol) de trietilo de aluminio. A esta solución se le añaden uniformemente a gotas, removiendo, a 0°, en un plazo de 44 minutos, 43,84 ml (400 m-mol) de $TiCl_4$ destilado. Se sigue removiendo la suspensión durante 3 horas a 0° y luego se deja reposar por la noche. A continuación se remueve durante 5 horas con reflujo moderado.

575

580

El contacto K 2 obtenido según el ejemplo anterior no contiene proporción alguna de trihalogenuro de aluminio ni de dihalogenuro de alquil-aluminio.

Ejemplo K 3

En un matraz de 2 l. con agitador, se alimenta con exclusión de aire y de humedad 1 l. de una fracción de aceite Diesel libre de olefina de intervalo de ebullición 200-250°. A él se añaden con pipeta 120 ml (535 m-mol) de sesquicloruro y 57 ml (400 m-mol) de aluminio trietílico. A esta solución se le añaden uniformemente a gotas, removiendo a 0°, en un plazo de 145 minutos, 145 ml (1330 m-mol) de $TiCl_4$. Se sigue removiendo la suspensión durante 4 horas a 0° y luego se deja reposar por la noche. A continuación se sigue removiendo durante 7 horas a 110°.

585

590

El contacto K 3 obtenido según el Ejemplo anterior no contiene



25 9 5 4 4

595 ne proporción alguna de trihalogenuro de aluminio ni de dihalo-
genuro de alquil-aluminio.

Ejemplo K 4

En un matraz con agitador se remueven durante 4 horas, a
50 - 70°, 106.7 g (800 m-mol) de $AlCl_3$ con 600 ml de una fracción
600 de aceite Diesel libre de olefinas de intervalo de ebullición
de 200-250° y 56,4 g (400 m-mol) de trietilo. El $AlCl_3$ se di-
suelve entonces y se forma una pequeña cantidad de un precipita-
do de color gris oscuro. Se deja que el precipitado se deposite
en su mayor parte durante la noche y se mezclan luego 150 ml
605 de la solución que queda arriba, en otro matraz con agitador,
con 33,84 ml (240 m-mol) de aluminio trietílico. A esta solución
se le añaden uniformemente a gotas, removiendo a 0°, en un pla-
zo de 66 minutos, 65,76 ml (600 m-mol) de $TiCl_4$. A continuación,
se sigue removiendo durante 5 horas, a 0°, la suspensión, y al
610 día siguiente se remueve nuevamente durante 5 horas a 110°.

El contacto K 4 obtenido según el Ejemplo anterior no con-
tiene proporción alguna de trihalogenuro de aluminio ni de diha-
logenuro de alquil-aluminio.

Ejemplo K 5

615 En un matraz con agitador se mezclan, con exclusión de aire
y humedad, 300 ml de 2,2,4-trimetilpentano con 34,20 ml (153,33
m-mol) de sesquicloruro y 14,28 ml (101,33 m-mol) de aluminio
trietílico. A esta mezcla se le añaden uniformemente a gotas,
removiendo a 0°, en un plazo de 44 minutos, 43,84 ml (400 m-
620 mol) de $TiCl_4$. Se sigue removiendo la suspensión durante 3 ho-
ras a 0° y, después de dejarla reposar por la noche, se sigue
removiendo durante 5 horas con reflujo moderado. El contacto
K 5 obtenido según el Ejemplo anterior no contiene proporción



258584

625

alguna de trihalogenuro de aluminio ni de dihalogenuro de alquil-aluminio.

Ejemplo K 6

630

Se disuelven en un matraz con agitador, con exclusión de aire y de humedad, 136,8 ml (613,33 m-mol) de sesquicloruro y 57,12 ml (405,33 m-mol) de aluminio-trietílico en 1200 ml de n-heptano. A la solución se le añaden uniformemente a gotas, removiendo a 0 ° , en un plazo de 176 minutos, 175,36 ml (1600 m-mol) de TiCl_4 .

635

La suspensión así obtenida es agitada ulteriormente durante otras 3 horas a 0 ° y, después de reposar por la noche, durante 7 horas con reflujo moderado.

El contacto K 6 obtenido según el Ejemplo anterior no contiene proporción alguna de trihalogenuro de aluminio ni de dihalogenuro de alquil-aluminio.

Ejemplo K 7

640

El contacto es obtenido análogamente al anterior con la mitad de los componentes allí indicados, con la misma velocidad de goteo y sólo cuatro horas de remoción con reflujo.

645

El contacto K 7 obtenido según el Ejemplo anterior no contiene proporción alguna de trihalogenuro de aluminio ni de dihalogenuro de alquil-aluminio.

Ejemplo K 8

650

En un matraz con agitador se remueven, con exclusión de aire y de humedad, 106,7 g (800 m-mol) de AlCl_3 , 600 ml de una fracción de aceite Diesel libre de olefinas, de intervalo de ebullición 200 - 250 ° C, y 169,2 ml (1200 m-mol) de trietilo de aluminio durante 2 1/2 horas a 60-70 ° C bajo N_2 . Luego se añaden uniformemente a gotas 219,2 ml (2000 m-mol) de TiCl_4



251594

655 en 220 minutos, a 0 $\frac{1}{2}$ C. Se sigue removiendo otras 3 horas a 0 $\frac{1}{2}$ C la suspensión obtenida y, después de dejar reposar por la noche, se remueve durante 6 horas a 110 $\frac{1}{2}$ C. A continuación se añaden otros 600 ml de la fracción de aceite Diesel libre de olefinas.

II. Polimerización

Ejemplo 1

660 A 1,7 l. de un producto de cabeza de petróleo que hierve entre 45 $\frac{1}{2}$ C. y 55 $\frac{1}{2}$ C, cuidadosamente liberado de olefinas, oxígeno, agua y compuestos de azufre, se alimentaron durante la ebullición en el refrigerador de reflujo, en períodos de 600 y de 120 segundos, propileno y etileno. Antes de la alimen
665 tación, se le añadieron a la bencina 17 m-mol de un contacto K 1 y 34 m-mol de monocloruro de aluminio dietílico. Los monómeros que se escapan del refrigerador mantenido sobre + 15 $\frac{1}{2}$ fueron liberados en una trampa de frío, mantenida sobre -30 $\frac{1}{2}$, de la bencina arrastrada y la bencina, previa insuflación de
670 nitrógeno, para la eliminación de monómero disuelto, es devuelta al recipiente de polimerización. Después de 4 horas se obtienen aproximadamente 140 g de un fino polvo de polímero destilando en la corriente de vapor de agua la bencina, previa
675 adición de 50 ml de n-butanol y doble lavado con 500 ml de agua de 20 $\frac{1}{2}$ cada vez, y filtrando por aspiración la dispersión de polímero obtenida. Con una velocidad aproximadamente igual de alimentación, medida en litros por hora, se obtiene un polímero periódico de 60 por ciento molecular de unidades de propi
680 leno y 40 por ciento molecular de unidades de etileno, como reveló la interpretación cuantitativa del espectro UR. El valor η espec/c fué de 2,16 el punto de fusión de cristalitas

25 85 84



de 154 - 158 $\frac{1}{2}$, la dureza a la presión de bola de 275 y respectivamente 252, la resistencia al impacto de probetas entalladas, a + 20 $\frac{1}{2}$ sin rotura, a 0 $\frac{1}{2}$ 24 y a -20 $\frac{1}{2}$ 7,3, tensión límite de doblado 187.

685

Ejemplo 2

Se trabajó como en el Ejemplo 1, sólo que esta vez el etileno fué alimentado en período de 600 segundos y el propileno durante 120 segundos. El propileno fué alimentado con doble velocidad medida en l/h. Después de 4 horas, se obtuvieron 137 g de un polímero de η espec/c = 4,1, punto de fusión de cristalitas 120 - 126 $\frac{1}{2}$, resistencia al impacto de probetas entalladas a + 20 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$, -20 $\frac{1}{2}$ sin rotura, dureza a la presión de bola 272 y respectivamente 244, tensión límite de doblado 176. La imagen UR reveló que en el polímero periódico estaba incorporado aproximadamente un 8% de propileno.

690

695

Ejemplo 3

Se trabajó como en el Ejemplo 1, sólo que en este Ejemplo se alimentó etileno durante 600 segundos y buteno-(1) durante 120 segundos, en períodos. La velocidad, medida en litros por hora del buteno fué aproximadamente triple de la del etileno. La imagen UR reveló un polímero periódico con un contenido de buteno del 12%. η esp./c = 3,4, punto de fusión de cristalitas 124 - 127 $\frac{1}{2}$, resistencia al impacto de probetas entalladas a + 20 $\frac{1}{2}$ y 0 $\frac{1}{2}$ sin rotura, a -20 $\frac{1}{2}$ 13,6, dureza a la presión de bola 235 y respectivamente 210, tensión límite de doblado 163.

700

705

Cuando con el mismo contacto se obtuvieron copolímeros que contenían distribuido estadísticamente el segundo componente, alimentando simultáneamente los dos gases, se obtuvieron

710



1034

polímeros muy hinchados. Por el contrario, los polímeros periódicos produjeron polvos finos y fáciles de manejar que pudieron ser prensaados en películas flexibles que poseían una buena transparencia y que se distinguían claramente de las películas obtenidas con las mezclas de homopolímeros. Estas eran dures y completamente opacas.

715

Ejemplo 4

Se suspenden en 1 l. de toluol 8 m-mol del contacto K 2 y se remueven con 7 m-mol de trietilo de aluminio. Se le alimentan a la suspensión, a 50%, seis veces sucesivamente, durante 15 minutos propileno, durante 20 minutos nitrógeno, durante 15 minutos etileno diluido con nitrógeno y durante 20 minutos nitrógeno. Después de la conocida preparación, se aislan, además de 12 g de productos solubles 142,5 g de polímero insoluble constituido aproximadamente por el 90 - 95% de unidades de C₃ y 5 - 10% de unidades de C₂ con un η espec/c = 5,4, punto de fusión de cristalitas 155 - 164°, dureza a la presión de bola 568 y respectivamente 522, resistencia al impacto de probetas entalladas 17,2 y respectivamente 3,9 y 2,3, y resistencia al doblado 386.

720

725

730

Ejemplo 5

Se suspenden en 1 l. de toluol 8 m-mol del contacto K 2 y se mueven con 7 m-mol de trietilo de aluminio. Se le alimentan sucesivamente a la suspensión, a 40%, nueve veces, durante 10 minutos, propileno, durante 15 minutos nitrógeno, durante 5 minutos etileno diluido con nitrógeno y durante 10 minutos nitrógeno. Después de la conocida preparación, se aislan, además de 7 g de productos solubles 144 g de polímero insoluble constituido por aproximadamente el 95% de unidades de C₃ y el 5% de uni

735



253584

740 dades de C_2 con un η espec/c = 9,3, intervalo de fusión de cristalitas 142 - 162°, durezas a la presión de bola de 441 y respectivamente 396, resistencias al impacto de probetas entalladas 20,1 y respectivamente 11,5 y 2,7, y resistencia al doblado 241.

Ejemplo 6

745 Se suspenden en el matraz con agitador 1 de una cascada en circuito, 8 m-mol del contacto K 3 en 1 l. de toluol, y se mezclan removiendo con 7,2 m-mol de trietilo de aluminio. A 50° se alimenta durante 30 minutos propileno. La suspensión es impelida con nitrógeno en el matraz con agitador 2 de la cascada,
750 calentado a 80°, y lavada allí durante 20 minutos con nitrógeno a una temperatura de hasta 80°. A continuación se alimenta en el mismo matraz de agitador etileno durante 15 minutos. Entonces se vuelve a impeler la suspensión en el matraz 1 provisto de agitador y se lava allí, con nitrógeno, durante 20 minutos,
755 con enfriamiento hasta 50°. El periodo descrito es repetido 4 veces. Después de la preparación conocida se aíslan, además de 5,5 g de productos solubles, 275 g de polímero insoluble constituido por aproximadamente un 25% de unidades de C_3 y por un 75% de unidades de C_2 con un η espec./c = 9,1, intervalo de
760 fusión de cristalitas 126 - 162°, durezas a la presión de bola 367 y respectivamente 335, resistencias al impacto de probetas entalladas a + 20° hasta -20° sin rotura y tensión límite de doblado 260 kg cm⁻².

Ejemplo 7

765 Se suspenden en un 1 l. de toluol 8 m-mol del contacto K 4 y se mezclan removiendo con 8 m-mol de monocloruro de aluminio dietílico y 4 m-mol de trietilo de aluminio. A la suspensión se alimentan a 40°, 8 veces sucesivamente durante 30 minutos,



253584

770

propileno, durante 1 minuto etileno y durante 5 minutos nitrógeno. Por el procedimiento de preparación conocido se aislan, además de 9,5 g de productos solubles, 188 g de polímero insoluble constituido por un 90% de unidades de C_3 y un 10% de unidades de C_2 de un η espec./c = 12,4, intervalo de fusión de cristalitas 163 - 167 μ , dureza a la presión de bola 612 y respectivamente 559, resistencia al impacto de probetas entalladas 43,8 y respectivamente 24,9 y 3,8 y resistencia al doblado 365.

775

Ejemplo 8

Se realiza el ensayo como en el Ejemplo anterior, pero a 50 μ . Además de 28,5 g de productos solubles, se obtienen 260 g de polímero insoluble de un η espec./c = 6,6, intervalo de fusión de cristalitas 160 - 164, durezas a la presión de bola 572 y respectivamente 522, resistencias al impacto de probetas entalladas 40,9 y respectivamente 12,9 y 2,6, y resistencia al doblado 340.

780

Ejemplo 9

Se suspenden en 15 l. de toluol 120 m-mol del contacto K5 y se mezclan removiendo con 84 m-mol de trietilo de aluminio. Se alimenta a la suspensión, a 45 μ , durante 6 horas, propileno, con el cual se mezclan 18 veces, después de cada 19 minutos cada vez, durante 1 minuto, 100 l/h de etileno. La preparación produce, además de 125 g de productos solubles, 3106 g de polímero insoluble de un η espec./c = 7,6, intervalo de fusión de cristalitas 155 - 163 μ , dureza a la presión de bola 579 y respectivamente 523, resistencia al impacto de probetas entalladas 10,2 y respectivamente 2,3 y 1,9 y resistencia al doblado 402.

790

795

Ejemplo 10

Se suspenden en 1 l. de toluol 8 m-mol del contacto K 6 y se

258584



800 mezclan removiendo con 5,6 m-mol de trietilo de aluminio. Se
alimenta a la suspensión a 45º, 5 veces sucesivamente, alterna
tivamente durante 59 minutos propileno y durante 1 minuto eti
leno. El ensayo produce, además de 11,5 g de productos solu
bles, 166 g de polímero insoluble de un ζ espec./c = 8,3, in
tervalo de fusión de cristalitas 160 - 164º, dureza a la pre
sión de bola 628 y respectivamente 577, resistencia al impacto
805 de probetas entalladas 11,5 y respectivamente 3,2 y 1,9 y re
sistencia al doblado 461.

Ejemplo 11

Se suspenden en 1 l. de toluol 12 m-mol del contacto K 7
y se mezclan removiendo con 8,4 m-mol de trietilo de aluminio.
810 A la suspensión se alimenta 12 veces alternativamente, a 40º,
durante 29 1/2 minutos, propileno y durante 1/2 minuto etile
no. Con ambas olefinas se mezclan al propio tiempo constante
mente 2 l/h de hidrógeno. El ensayo produce, además de 20 g
de productos solubles, 147 g de polímero insoluble de un ζ
815 espec./c = 2,0, intervalo de fusión de cristalitas 164 - 168,
dureza a la presión de bola 834 y respectivamente 761, resis
tencia al impacto de probetas entalladas 2,7 y respectivamen
te 1,9 y 1,9 y resistencia al doblado 558.

Ejemplo 12

820 A 3,5 l. de toluol seco, que se lava con N₂ hasta la eli
minación del oxígeno disuelto, se alimenta hasta saturación
una mezcla constituida por 3 partes en volumen de etileno y
11 partes en volumen de propileno. Luego se añaden simultánea
mente a gotas durante 2 horas, 3,72 ml de monocloruro de alumi
825 nio dietílico y 1,33 g de acetato de vanadio-IV-triacetí



25

830 lico, ambos disueltos en 300 ml de toluol. Simultáneamente se alimenta a 30% una mezcla de etileno/propileno en la proporción 2 : 1. La polimerización empieza inmediatamente. La alimentación de la mezcla es interrumpida a intervalos de 15 minutos y durante 1 minuto se añaden cada vez a gotas 10 ml de una solución de 9 g de isopreno en 80 ml de toluol. Después de 2 1/4 horas, se le añaden a la ulterior solución 1 l. de agua y se descarga el agua. Se repite otras tres veces esta operación. La temperatura del agua de lavado es de 70% y la solución de polímero es calentada también a 70%. A continuación, se separa el toluol con vapor de agua por destilación y a continuación se corta el pastel tenaz y parecido a caucho obtenido y se seca en el vacío a 70%; Se obtienen 175 g de copolímero con un valor de η espec./c de 2,8 unidades, medido al 0,1% en decahidronaftalina. El análisis UR del polímero periódico revela un contenido C₂ de 60% mol, un contenido de C₃ de 38,4% mol y un contenido de isopreno de 1,6% mol.

835 Ejemplo 13

845 Como el Ejemplo 12, sólo que se añaden a gotas, en períodos de 15 minutos, 12 g de 2-metil-hexadieno-(1,5) disuelto en 80 ml de toluol. Después de 2 1/2 horas se obtienen 190 g de un polímero periódico de 60% molecular de C₂, 38,8% molecular de C₃ y 1,2% molecular de unidades de 2-metil-hexadieno-(1,5).

Ejemplo 14

850 Se suspenden en 1 l. de toluol 8 m-mol del contacto K 8 y se mezclan removiendo con 5,6 m-mol de trietilo de aluminio. A la suspensión se alimentan a 50% C, nueve veces sucesivamente y durante 18 minutos, una corriente de nitrógeno cargada de 4-



855 metil-penteno-1, y durante 2 minutos etileno. Además de 7,0 g de productos solubles, se aislan 120 g de polímero insoluble de un η espec./c = 4,2, intervalo de fusión de cristalitas 202 - 205 \pm C, dureza de presión de bola 522 y respectivamente 461, resistencias al impacto de probetas entalladas 2,2 y respectivamente 1,6 y 1,8, resistencia a la tracción 206 kg/cm², alargamiento de rotura 245% y resistencia a la rotura 191 kg/cm².

Ejemplo 15

865 A la suspensión obtenida como en el Ejemplo 14 se le añaden a gotas a 50 \pm C - diez veces sucesivamente, durante 27 minutos, haciendo pasar por encima 5 l/h de N₂ - una solución de toluol de 4-metil-penteno-1 (150 ml de 4-metilpenteno-1 disueltos en toluol hasta obtenerse un volumen de 270 ml) con una velocidad de goteo de 1 ml/min y se alimenta durante 3 minutos etileno (sin superposición de N₂). Además de 13,0 g de productos solubles, se aislan 179 g de polímero insoluble de un η espec./c = 870 4,6, intervalo de fusión de cristalitas 204 - 208 \pm C, dureza a la presión de bola 374 y respectivamente 332, resistencias al impacto de probetas entalladas 8,1 y respectivamente 1,9 y 1,5, resistencia a la tracción 158, alargamiento de rotura 214 y resistencia de rotura 147.

875 Una hoja producida con estos copolímeros periódicos (C₂/C₃) mediante una tobera de ranura ancha, por brusco enfriamiento sobre rodillos enfriados, conservaba también después de un prolongado almacenamiento (50 días) su buena resistencia a los impactos y su buena resistencia a la compresión en frío (0. Herrmann: Kunststoffe 48, páginas 48 y 49 (Métodos de ensayo 880 1958)) mientras que una hoja de polipropileno puro de igual valor η espec./c revelaba a las 48 horas de almacenamiento una



58584

885

pérdida de resistencia a los impactos de ~ 50%. Evidentemente, la incorporación periódica de unidades de etileno a la molécula de polímero, constituida prevalentemente por unidades de propi leno, perturba considerablemente su tendencia a la cristaliza ción.

N O T A

=====

890

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así co mo la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a la solicitud de patente presentada en Alemania el 6 de Junio de 1.959, F 28 629 IVb/39 c, acogiéndose por lo tanto a los bene ficios que conceden los convenios internacionales en vigor, sien do lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España:

895

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS PERIODICOS"; ca racterizándose por lo siguiente:

900

1). Procedimiento para la obtención de copolímeros periódicos partiendo de hidrocarburos que contienen dobles enlaces suscep tibles de polimerización, mediante catalizadores de Ziegler modi ficados por la edición periódica de distintas olefinas a la mez cla de polimerización, caracterizado por el hecho de que se rea liza la polimerización mediante catalizadores, que les confieren a las cadenas crecientes de macromoléculas un grado de energía elevado y adecuado para la ulterior polimerización después de un tiempo prolongado superior a 10 minutos, que se forman a ba

905

258584



- 910 jas temperaturas de -20° hasta 40° C, por transformación de
compuestos de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico con los números atómicos 22, 23, 24, 40, 41, 42, 72, 73,
74, 90, 92 y de compuestos alúmino-orgánicos, que pueden también contener halógeno, eligiéndose las condiciones estequiométricas de reacción en la obtención del catalizador de modo que
915 partiendo del compuesto alúmino-orgánico empleado se forman como componentes capaces de ser eliminados por lavado con hidrocarburos trihalogenuro de aluminio y dihalogenuro de aluminio alquílico en cantidades poco considerables de 0 - 30% mol del
920 compuesto conteniendo el elemento de transición, pero que se forma el monohalogenuro de aluminio dialquílico en una cantidad por lo menos equivalente al 100% mol del compuesto conteniendo el elemento de transición.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la polimerización a temperaturas próximas al punto de ebullición del medio de dispersión.
- 925 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la polimerización a temperaturas de $30 - 120^{\circ}$ C.
- 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por alimentarse un gas inerte al recipiente de polimerización durante la polimerización misma.
- 930 5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por alimentarse hidrógeno al recipiente de polimerización durante la polimerización misma.
- 935 6). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por alimentarse cada vez un gas inerte a la cámara de polimerización antes de la alimentación de una olefina.



258584

- 940 7). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por alimentarse cada vez hidrógeno a la cámara de polimerización antes de la alimentación de una olefina.
- 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1), 4) y 6), caracterizado por interrumpirse cada vez la alimentación de olefina y de gas inerte después de la alimentación de por lo menos una olefina.
- 945 9). Procedimiento según las reivindicaciones 1), 5) y 7), caracterizado por interrumpirse cada vez la alimentación de regulador después de la alimentación de por lo menos una olefina.
- 950 10). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse un proceso continuo tal que se alimenta por lo menos una olefina y un gas inerte en distintos puntos de un tubo de paso por el que pasa la suspensión que contiene el contacto.
- 11). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por mantenerse a distintas temperaturas trozos parciales del tubo de paso.
- 955 12). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por intercalarse recorridos de desgasificación.
- 13). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por estar previsto a modo de circuito el tubo de paso.
- 960 14). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por sustituirse convenientemente el tubo de paso con una serie de recipientes de polimerización de modo que dichos recipientes se encuentran intercalados sucesivamente a modo de un dispositivo en cascada.
- 965 15). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por el hecho de sustituirse convenientemente el tubo de paso

258584



con una serie de recipientes de polimerización y de recipientes de desgasificación, de modo que dichos recipientes se encuentran dispuestos sucesivamente a modo de dispositivo en cascada.

970

16). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por polimerizarse una olefina por lo menos simultáneamente en 2 o más recipientes de polimerización 1,2, ... y reunirse a continuación las suspensiones de polímero en otro recipiente 3 en el cual se alimenta por lo menos una olefina para la ulterior polimerización.

975

17). Procedimiento según la reivindicación 14), caracterizado por emplearse una cascade en circuito.

18). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como componentes principales propileno y etileno.

19). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS PERIODICOS.

980

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 2 de Junio de 1960,

Chau