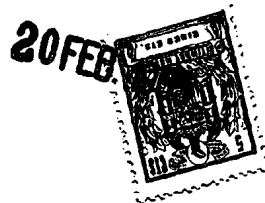


28 5290^o PATENTE DE INVENCION



Memoria Descriptiva

sobre:

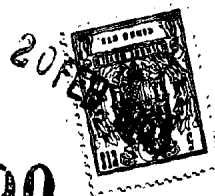
"Procedimiento de polimerización de monómero de propileno".

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron 17, OHIO, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la polimerización de propileno y con elevados polímeros de propileno con mejoradas propiedades, resultantes de dicho proceso.

5. Se ha desarrollado recientemente un proceso de

285290



5. polimerización de propileno en el que se pone el monó-
mero en contacto con un catalizador producido por la
mezcla conjunta de (A) metal sódico, (B) un preparado
de tetracloruro de titanio activado y reducido con alu-
minio, al que en adelante se hará referencia para sim-
plificar por cloruro de titanio, y (C) tetraquis (dime-
tilamino) silano, al que en adelante se hará referencia
por TDSI. Este catalizador da un producto razonable-
mente bueno pero, como se verá, las propiedades, parti-
cularmente dureza y rigidez, pueden mejorarse más aún
10. utilizando la presente invención.

15. Es por consiguiente un objeto de esta inven-
ción el modificar el proceso de polimerización a que se
alude anteriormente de manera que se produzca polipro-
pileno de nueva estructura, dotado de mejoradas propie-
dades físicas.

20. Otro objeto es el de producir un nuevo poli-
propileno dotado de una dureza superficial y rigidez
acentuadas en comparación con los polímeros comerciales
hasta ahora producidos.

25. Los anteriores objetos y otros se aseguran de
acuerdo con esta invención polimerizando propileno me-
diante su contacto con el catalizador antes referido,
concretamente el producto de la mezcla conjunta de (A)
metal sódico, (B) cloruro de titanio y (C) TDSI y usando
con este catalizador un modificador de estructuras po-
límeras que comprenda un compuesto de zinc orgánico,
especialmente zinc dietílico.

30. El polipropileno producido mediante la presen-
te invención posee acentuadas propiedades físicas, nota-

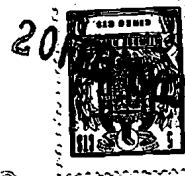
20 FEB



285290

blemente una mayor dureza y módulo elástico respecto a lo conseguido hasta ahora en tales polímeros mediante el uso del anterior catalizador o de otros catalizadores comerciales.

5. En lo que respecta al ingrediente metálico sódico, los productos comercialmente obtenibles son satisfactorios. El sodio debe suministrarse preferiblemente en forma finamente dividida, como por ejemplo en forma de dispersión en un hidrocarburo líquido.
10. En lo que respecta al ingrediente de cloruro de titanio, se obtienen resultados satisfactorios usando el producto preparado mediante el calentamiento de aluminio metálico con tetracloruro de titanio a temperaturas moderadamente elevadas del orden de 90°C, aproximadamente en la relación molar de 3 moléculas-gramo de tetracloruro de titanio por 1 gramo-átomo de metal aluminio. El producto de la reacción tiene la fórmula empírica Ti_3AlCl_{12} y parece ser un compuesto verdadero de todos estos elementos, puesto que todo exceso de tetracloruro de titanio puede ser lixiviado del mismo hasta la composición de la fórmula dada, pero sin rebasarla.
20. El producto de reacción simple preparado como se acaba de describir debe someterse preferiblemente a un proceso de "activación", después del cual se le conoce por preparado "activado" y es adecuado para su empleo en esta invención. Por ejemplo, se prepara un producto "activado" sometiendo el Ti_3AlCl_{12} a intensivo molido en un molino de bolas, un molino de discos verticales, de rodillos, un molino golpeador o simila-
- 25.
- 30.

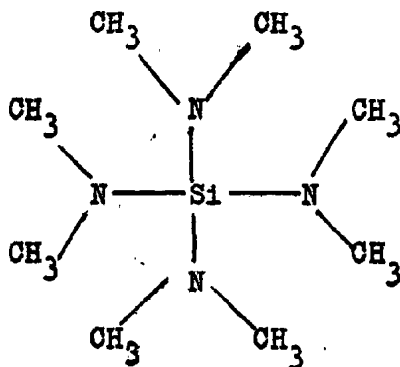


285290

res. En general, el grado de molino debe ser tal que la energía consumida en el proceso ascienda a 3-100 kilowattios hora por gramo de material. Este molino no sólo sirve para reducir el tamaño de la partícula, sino que además parece desarrollar ciertas áreas tensas cristalinamente deficitarias y catalíticamente activas en el material, pues el esquema de difracción cristalina por rayos X cambia progresivamente durante el molido.

5. Un Ti_3AlCl_{12} activado que ha resultado ser satisfactorio es el vendido por la Stauffer Chemical Corporation bajo la designación comercial de "AA".

10. El ingrediente TDSI a que se aludió antes es tetraquis (dimetilamino) silano de fórmula



15. El catalizador usado en esta invención se prepara mezclando y agitando conjuntamente (A) el agente reductor metálico sódico, (B) el cloruro de titanio y (C) el TDSI, preferiblemente en eptano o similar. Estos ingredientes pueden combinarse simultáneamente o en cualquier orden; así, en algunos casos puede ser conveniente reaccionar previamente dos de los componentes catalizadores antes de añadir el otro componente. La temperatura de la mezcla puede variar dentro de amplios límites, ordinariamente entre $-10^{\circ}C$ o menos, por

20.

285290

20 FEB 1964



- ejemplo hasta -100°C , hasta temperaturas del orden de 150°C . Preferiblemente, la temperatura será del orden de 20 a 100°C . Estos niveles de temperaturas son aplicables también a la reacción de polimerización propiamente dicha. En cuanto a las proporciones relativas de los ingredientes, se usará una cantidad suficiente del metal sódico a fin de efectuar el grado de reducción requerido para comunicar una plena actividad catalítica. Cuando el sodio se usa en una relación molar de 1:1 por lo menos, respecto al compuesto de titanio, el examen del catalizador revela la presencia de metal sódico libre, indicando que toda la reducción necesaria para la actividad catalítica ha sido proporcionada por tal proporción de sodio. El límite superior del contenido de sodio no es crítico, fijándose principalmente por consideraciones económicas de costo de suministro de agente reductor innecesario. Como se indica anteriormente, se ha observado que resulta satisfactorio operar en el orden de 1,0 o más moléculas-gramo del sodio por molécula-gramo de cloruro de titanio.
- En cuanto a la cantidad de TDSI a emplear, bastará con cantidades muy pequeñas, del orden de 0,01 a 10 gramo-átomos de nitrógeno amino en el compuesto de silicio alquilaminado por molécula-gramo de metal sódico. La cantidad preferida es de 0,1 pero se comprenderá que el límite superior será impuesto por consideraciones económicas de suministro de compuesto innecesario más bien que por cualquier otra consideración técnica. Ordinariamente, no se usará más compuesto hidrocarbonaminado del suficiente para propor-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

285290



- cionar 10 gramo-átomos de nitrógeno amino por molécula-gramos de nitrógeno amino por molécula-gramo de agente reductor. Los catalizadores usados en la invención pueden prepararse en presencia o ausencia del
5. propileno, pero preferiblemente los ingredientes del catalizador se agrupan en presencia de una proporción sustancial, por ejemplo del 10% o más, del propileno o polimerizar, pues los catalizadores más activos se obtienen de esta manera.
10. El modificador de estructuras polímeras es dietilo de zinc o algún otro compuesto de zinc orgánico adecuado, tal como el zinc di-n-propilo, zinc di-n-butilo, zinc etil-n-propilo, zinc di-(2-etil exilo) y similares. De acuerdo con esta invención, se recomienda que en el caso de dietilo de zinc se use en cantidades relativamente pequeñas, aproximadamente de 0,005 a 0,075 molécula-gramo por molécula-gramo del cloruro de titanio presente en el catalizador. Debe indicarse que si se introduce zinc dietilo en el sistema, en las
15. cantidades anteriormente recomendadas, y se añaden los ingredientes del catalizador, omitiendo el sodio, y se deja reaccionar la mezcla, el producto resultante es casi totalmente ineficaz en la polimerización del propileno. Parece por consiguiente totalmente claro que
20. el zinc dietilo no ejerce ninguna función catalítica sino que opera principalmente, pero de una manera totalmente efectiva, como modificador de la estructura polímera que se produce por el catalizador presente.
25. Debe indicarse también que aunque pueden
30. usarse proporciones mayores de compuesto de zinc que

285290



- las aquí recomendadas, por ejemplo de 0,075 a 0,25 molécula-gramo o incluso más por molécula-gramo del compuesto de titanio, de acuerdo con la presente invención, la cantidad extra de compuesto de zinc sobre el nivel recomendado parece no realizar ninguna función, no siendo por consiguiente estrictamente necesaria para la práctica de la presente invención. El uso (y consumo) del exceso de compuesto de zinc aumenta simplemente el costo sin derivarse ninguna ventaja de ello. Repitiendo, si se emplearan cantidades de compuesto de zinc superiores al nivel recomendado, las cantidades extras no serían funcionales, no cumplirían ninguna finalidad útil y no tendrían ningún resultado perjudicial salvo el incurrirse en un despilfarro de material excesivo, como se indica anteriormente.
- 5.
- 10.
- 15.

La operación de polimerización

- La polimerización se lleva a cabo poniendo en contacto propileno monómero con el catalizador en presencia del modificador de estructuras polímeras, en un vehículo líquido orgánico inerte tal como eptano. El catalizador habrá sido previamente preparado en una operación separada o bien se preparará in situ en el recipiente de polimerización, siendo este último método especialmente conveniente cuando el catalizador se prepara en presencia del monómero; en tal caso, se cargan primeramente en el recipiente de polimerización el vehículo y el monómero, cargándose luego conjuntamente los ingredientes del catalizador y agitándose para formar éste. Luego se añade el modificador de estructuras polímeras, que comprende un adecuado compuesto de
- 20.
- 25.
- 30.

285290



zinc orgánico tal como zinc di-etilo, ajustándose el contenido del recipiente a la temperatura de polimerización si esta temperatura ha de ser diferente a la de carga.

5. También es deseable que se incorpore hidrógeno en la masa de polimerización, por ejemplo en proporciones de 0,0001 a 0,05 molécula-gramo por molécula-gramo de monómero, a fin de regular el peso molecular del polímero.
10. La temperatura de polimerización puede variar dentro de amplios límites, ordinariamente entre -10°C o menos, por ejemplo hasta -100°C , hasta temperaturas del orden de 150°C . Preferiblemente, la temperatura será del orden de 20 a 100°C . La masa se agita ordinariamente lo suficiente para asegurar el contacto recíproco de los reactivos y para evitar una prematura segregación del producto. La cantidad de vehículo usada debe ser preferiblemente suficiente para evitar dificultades de agitación durante la reacción, es decir de manera que la concentración del polímero final no sea superior al 50% aproximadamente, basado en el peso total de polímero y vehículo. La cantidad de catalizador debe ser tal que alcance un agotamiento económico al mismo tiempo que el vehículo contenga
15. todo el polímero que puede sustentar sin dificultades de agitación. Ordinariamente, es de esperar que cada gramo de catalizador produzca de 15 a 100 g de polímero. La polimerización puede llevarse a cabo por cargas o de manera continua, en la que el catalizador
20. (o ingredientes del mismo), vehículo y monómero se des-
- 25.
- 30.



33290

- cargan continuamente del sistema reactor. Los productos polímeros se purifican mediante cualquier tratamiento adecuado, como por ejemplo poniéndolos en contacto y lavándolos con agua, vapor de agua, alcoholes, ácidos, amoniaco, hidróxido sódico, agentes sequestradores tales como etanolamina, ácido cítrico, ácido etileno diamina tetraacético y similares.
5. El polipropileno de esta invención se caracteriza por una dureza y rigidez muy superiores a las de polímeros correspondientes producidos en el arte.
10. Por ejemplo, con muestras preparadas mediante un determinado ciclo de moldeo, los tipos más duros de resinas polipropilénicas comercialmente obtenibles mostrarán una dureza Rockwell M del orden de 40-50 ó una dureza Rockwell R del orden de 96-100. Bajo condiciones óptimas, los polipropilenos de esta invención tendrán durezas Rockwell del orden de 56 o mejores en la escala M, o 105 o mejores en la escala R. Análogamente, las resinas de esta invención mostrarán en muchos casos módulos de incurvamiento superiores a
15. 240.000 libras por pulgada cuadrada y en algunos casos superiores a 300.000 libras por pulgada cuadrada, que no pueden alcanzarse en los polímeros convencionales. Han de efectuarse naturalmente comparaciones con
20. ciclos de moldeo idénticos; las anteriores cifras y las de los Ejemplos que siguen, excepto cuando se indique algún otro ciclo de moldeo, están basadas en un ciclo de moldeo en el que las muestras de ensayo son moldeadas por compresión a una temperatura de 185°C
25. y ulteriormente reconocidas a 125°C durante 2 horas.
- 30.

335290



Las cifras cambiarán naturalmente pero mantendrán sus diferencias cualitativas, con otros ciclos de moldeo.

Teniendo en cuenta las precedentes consideraciones generales, se ofrecen unos detallados Ejemplos de la práctica de esta invención, en los que todas las partes y porcentajes se indican en peso, salvo específica indicación en contrario.

EJEMPLO I

	Eptano	500 ml
10.	Hidrógeno	100 ml
	Propileno	50 g
	Suspensión "AA" [^] (1 molar, en aceite mineral)	4 ml (0,004 mol.-gram)
	Suspensión de sodio metálico (1 molar, en aceite mineral)	4,5 ml (0,0045 mol.-gram)
15.	Tetraquis (dimetilamino) silano en solución (1 molar, en eptano comercial de la Shell Oil Company)	1,0 ml (0,001 mol.-gramo)
	Solución de zinc dietílico (0,1 molar, en eptano comercial de la Shell Oil Company)	0 ó 0,5 ml (0 ó 0,00005 ml-gram)

20. ^El término "AA" se emplea aquí y en subsiguientes formulaciones para indicar un producto de tetracloruro de titanio activado y reducido con aluminio que tiene una composición correspondiente a la fórmula Ti_3AlCl_{12} y vendido bajo la designación "AA" por Stauffer Chemical Corporation. Las moléculas-gramo de este material se calcularán sobre la base de la fórmula Ti_3AlCl_{12} .

Se efectuaron dos operaciones de acuerdo con el plan precedente, una de ellas con el zinc dietílico y la otra sin él. En cada operación, el eptano se cargó en una botella de bebida de 28 onzas, que se inundó luego con nitrógeno y se selló con una tapa de corona forrada de caucho de butadieno-acrilonitrilo, provista de una perforación para la inyección hipodérmica.

30.



187290

- mica de los reactivos. El hidrógeno se inyectó por medio de una jeringa hipodérmica volumétrica, después de lo cual se colocó la botella sobre un receptáculo de una balanza, que fué puesta en equilibrio y luego recargada con un peso de 50 gramos. Luego se inyectó propileno a través de un conducto y una aguja hipodérmica hasta que la balanza recuperó de nuevo el equilibrio. Seguidamente se inyectaron el "AA", sodio metálico, tetraquis (dimetilamino) silano y zinc dietílico, en las proporciones elegidas para la operación y en el orden citado, colocándose la botella en una rueda polimerizadora que sumergió y puso en rotación a aquélla en un baño de agua a 50°C durante 17 horas. Luego fué ventilada la botella, enfriada y abierta, volcándose el contenido en un volumen igual de metanol. La resultante mezcla fué filtrada y la masa del filtro fué secada al aire para dar el producto polímero. Luego se moldeó por compresión la resina en muestras de prueba a 185°C, seguido de un recocido a 125°C durante dos horas. En la operación en que no se empleó zinc dietílico la dureza Rockwell R fué de 96; en la operación en que se usó zinc dietílico, la dureza Rockwell R fué de 108.

EJEMPLO II

25.	Eptano	500 ml
	Hidrógeno	100 ml
	Propileno	50 g
	Suspensión "AA"	4 ml
	(1 molar, en aceite mineral)	(0,004 molécula-gramo)
30.	Suspensión de sodio metálico	3-6 ml



37290

- (1 molar, en aceite mineral) (0,003-0,006 molécula-gramo según Tabla I)
- Solución de tetraquis (dimetila-
mino) silano 0,5-1,0 ml
- (1 molar, en eptano comer-
cial de la Shell Oil. Co.) (0,0005-0,001 molécula-
gramo, según Tabla I)
- 5. Solución de zinc dietílico 0,25-2,0 ml
- (0,1 molar, en eptano comer-
cial de la Shell Oil Co.) (0,000025-0,0002 molé-
cula-gramo, según Ta-
bla I)

10. Se realizó una serie de operaciones de acuer-
do con el plan o esquema anterior, variando los ingre-
dientes entre operación y operación, tal como se expo-
ne más adelante en la Tabla I. En cada operación se
cargó el eptano en una botella de bebida de 28 onzas,
que se inundó luego con nitrógeno y se selló con una
15. tapa de corona forrada de goma de butadieno-acriloni-
trilo y provista de una perforación para la inyección
de los reactivos por medio de dispositivos hipodérmi-
cos. El hidrógeno fué inyectado por medio de una je-
ringa hipodérmica volumétrica, después de lo cual se
20. colocó la botella en un receptáculo sobre una balanza
que fué equilibrada y luego recargada con un peso de
50 gramos. Luego se inyectó propileno a través de un
conducto y una aguja hipodérmica hasta restablecerse
el equilibrio. En este punto, la presión en la bote-
25. lla era de 40 libras por pulgada cuadrada aproxima-
damente. Luego se inyectaron hipodérmicamente el
"AA", el sodio metálico, el tetraquis (dimetilamino)-
silano y finalmente el zinc dietílico, en las propor-
ciones elegidas para la operación y en el orden citado
30. y se colocó la botella sobre una rueda palimerizadora



que sumergió y puso en rotación a aquélla en un baño de agua a 50°C durante 17 horas. Luego se ventiló la botella, se enfrió y abrió y se volvió el contenido en un volumen igual de metanol. La resultante mezcla fué filtrada y la masa del filtrado secado al aire para dar un producto polipropilénico. Se determinaron las propiedades físicas de muestras moldeadas y el índice de fusión del producto.

10. La plasticidad se determinó colocando una muestra de 0,5 gramos entre láminas de aluminio y presionándola en una prensa de laboratorio calentada a 250°C bajo una carga de 2500 libras, expresándose la plasticidad como el área en mm cuadrados de la placa resultante. En la Tabla I se exponen detalles de las diversas operaciones. Por la citada tabla se verá que la presente invención permite la producción, con buen rendimiento, de polímeros caracterizados por un módulo y dureza elevados. Comparando valores óptimos, los productos comerciales típicos hasta ahora obtenibles tienen módulos de flexión del orden de 150000 a 220000 libras por pulgada cuadrada, dureza Rockwell M del orden de 40 a 50 y dureza Rockwell R del orden de 85 a 100; compárense estos valores con las cifras de la Tabla I para las distintas operaciones.

20 FEB 1961



TABLA I

285290

Ingredientes del catalizador (milimoles-gramo)			Modificador estructuras polimeras ZnEt ₂ (Milimoles-gramo)	Propiedades del producto				Operación No.	
Na	Compuesto titanio Ti ₃ AlCl ₁₂	TDSI		Módulo incurvamiento, libras x Pulg. ²	Dureza Rockwell Escala R M		Índice fusión a 250°C		Plasticidad. 250°C
6.0	4	1.0	0.05	245,000	107	51	1.96	-	1
6.0	4	1.0	0.2	238,000	108	-	7.03	-	2
4.5	4	0.5	0.05	259,000	110	57	1.83	-	3
4.5	4	0.75	0.05	227,000	107	54	1.37	-	4
4.5	4	1.0	0.05	291,000	109	57	0.67	-	5
4.5	4	0.5	0.2	263,000	113	68	4.21	5850	6
6.0	4	0.75	0.2	239,000	112	65	2.03	5200	7
4.5	4	0.75	0.2	262,000	113	68	3.03	6000	8
6.0	4	1.0	0.2	261,000	114	68	2.53	5750	9
4.5	4	1.0	0.2	222,000	112	63	8.63	5840	10
6.0	4	1.5	0.2	264,000	114	70	4.93	6250	11
4.5	4	1.5	0.2	322,000	115	72	4.08	5470	12

● Zinc dietílico.



EJEMPLO III 285290

Comparación con resinas comerciales

5. Se moldearon por compresión a 175-177°C una resina preparada de acuerdo con esta invención, junto con muestras de resinas comerciales, en muestras de ensayo y se recocieron a 125°C durante 2 horas. Se determinó la dureza de cada una de las muestras, que se indica en la siguiente tabla. La formulación de polimerización de la resina de esta invención contenía 100 ml de hidrógeno por 50 g de propileno.

TABLA II

Resina				Mol-gram. ZnEt ₂ por 100g de C ₃ H ₆	Dureza Rockwell		Módulo (libras X pulg. cuadrada)
Componentes del catalizador (mol-gram/100 g de propileno)			M		R		
	Na	TDSI	AA				
Esta invención	4,5	1,5	4,0	0,20	75	115	322.000
Resinas poli-propilénicas comerciales	(A) -	-	-	-	54	107	238.000
	(B) -	-	-	-	45	100	168.000
	(C) -	-	-	-	48	108	224.000
	(D) -	-	-	-	46	100	184.000

15. Se observará que el nivel general de dureza y módulo, tanto de las resinas de esta invención como de las resinas comerciales, son algo mayores que los valores indicados en los Ejemplos I y II. Esto se debe a la inferior temperatura de moldeo empleada en este ejemplo, que afecta de esta manera a esas propiedades. Sin embargo, la relación relativa permanece inalterada, en el sentido de que el polipropileno de esta invención es más duro y tiene superior módulo respecto a los poli

285290

20 FEB 1963



propilenos comerciales. Debe mencionarse de paso que las resinas polipropilénicas comerciales A, B, C y D son los grados más duros de resinas polipropilénicas ofrecidos por sus respectivos fabricantes.

5.

EJEMPLO IV

Preparación a gran escala

Eptano	248 libras
Propileno	100 libras
Suspensión de sodio metálico (30%, en aceite mineral)	c.s. para contener 0,206 libras de sodio.
10. Tetraquis (dimetilamino) silano en solución (1 molar, en eptano)	c.s. para contener 0,412 libras de TDSI
Suspensión "AA" (1 molar, en aceite mineral)	c.s. para contener 1,6 libras de "AA"
15. Solución de zinc dietílico (1 molar, en eptano)	c.s. para contener 0,012 libra de ZnEt ₂
Hidrógeno	14,7 pies cúbicos a 25°C y presión atmosférica.

Los anteriores ingredientes constituyen el catalizador en la relación molar sodio/TDSI/AA de 4,5/1,0/4,0. La relación molar entre zinc dietílico y AA es de 0,0125. En esta operación o prueba se usó un autoclave de acero inoxidable de 75 galones, provisto de un agitador de áncora giratorio, una camisa de calentamiento y refrigeración, conductos de carga y un cierre para la introducción de ingredientes menores. El eptano se cargó primeramente y se efectuó un vacío a fin de purgar el espacio libre del recipiente. Se comenzó la agitación y se continuó durante toda la prueba siguiente, cargándose propileno hasta

25.

30.

20 FEB.



285290

- una presión de 60 libras por pulgada cuadrada. Seguidamente se cargaron los otros ingredientes a través del cierre y se elevó la temperatura a 104°F. Continuó la reacción durante 18 horas, volviendo a someter a presión el propileno cada vez que aquélla descendía por debajo de 60 libras por pulgada cuadrada. Al cabo de este tiempo, se ventiló el exceso de propileno y se retiró la mezcla del autoclave, filtrándose para recuperar el polímero. Se recuperaron 86 libras de resina de polipropileno. Muestras de ensayo de esta resina moldeada por inyección a 260°C tenían una dureza Rockwell R de 108 y un módulo de incurvamiento de 328.000 libras por pulgada cuadrada. Una muestra similar de resina comercial moldeada en el mismo ciclo tenía una dureza Rockwell R de 100 y un módulo de incurvamiento de 193.000.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Por la anterior descripción general y detallados datos experimentales específicos, resultará evidente que esta invención proporciona un nuevo proceso para la rápida y eficiente polimerización de propileno. Los productos polipropilénicos se caracterizan por una excepcional regularidad de estructura y por unas superiores propiedades físicas, particularmente dureza y módulo de incurvamiento.

- 20.

25. NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamen-

- 30.

285290



- tales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Norteamérica con fecha 6 de agosto de 1962, núm. 214.822, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que 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 en España, por veinte años: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DE MONOMERO DE PROPILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento de polimerización de monómero de propileno; que comprende el contacto de dicho monómero con un catalizador producido por la mezcla conjunta de sodio metálico, un cloruro de titanio y tetraquis dimetilamino, silano, hallándose presente el metal sódico en una cantidad suficiente para efectuar el grado de reducción requerido para comunicar una plena actividad catalítica al catalizador, teniendo lugar la polimerización en presencia de un modificador de estructuras polímeras que comprende un compuesto orgánico de zinc, hallándose presente dicho modificador en una cantidad de 0,005 moléculas-gramo por lo menos, por molécula-gramo.
 - 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el modificador se halla presente en una cantidad de 0,005 a 0,075 moléculas-gramo por molécula-gramo de cloruro de titanio.
 - 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que el compuesto de zinc orgánico comprende zinc dietílico, zinc di-n-propílico, zinc etil n-propílico o zinc di-(2-etil exílico).



285290

4ª.- Procedimiento de polimerización de monó-
mero de propileno, tal y como queda substancialmente
descrito en la presente Memoria.

5. Esta memoria consta de diecinueve hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 FEB. 1963

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO