

303422



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 & Brünning, de nacionalidad alemana, residente en  
Frankfurt (M) Hoechst (República Federal Alemana), por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE NUEVOS COPOLIMEROS  
CON PROPIEDADES VALIOSAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

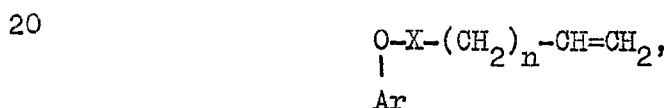
Es sabido que las alfa-olefinas, con ayuda de catalizado-  
res mixtos organometálicos que han hecho su entrada en la téc-  
nica con la denominación de "catalizadores de Ziegler", pue-  
den transformarse, a baja presión y a baja temperatura, en  
5 polímeros y copolímeros de elevado peso molecular.

Se sabe también que las alfa-olefinas pueden copolimeri-  
zarse con derivados del estireno (Patente de EE.UU. No.  
3.070.577).



303422

10 Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse nuevos  
copolímeros con valiosas propiedades copolimerizando a bajas  
presiones y temperaturas, en presencia de catalizadores mix-  
tos organometálicos en sí conocidos, preparados a partir de  
compuestos halogenados de los metales de los grupos secunda-  
rios 4º a 8º del Sistema Periódico y metales, aleaciones,  
15 hidruros y compuestos organometálicos de los elementos de los  
grupos principales o secundarios 1º a 3º del Sistema Periódico,  
alfa-olefinas de la fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ , donde R = H,  
alcoholo, arilo o alcarilo, con alfa-alcoholenariléteres de  
la fórmula general



significando en esta fórmula n = 0 a 12, X = cero o un anillo  
aromático o alicíclico y Ar un núcleo aromático, pudiendo tam-  
bién los núcleos alicíclicos y aromáticos estar condensados,  
25 sin sustituir o sustituidos una o más veces por los grupos alco-  
hilo, cicloalcoholo, arilo, alcoxi, ariloxi, halógeno y dial-  
coholamino.

Este descubrimiento es tanto más sorprendente cuanto que  
se había comprobado que los correspondientes alfa-alcoholenalco-  
30 hiléteres, por ejemplo, éter alcoholvinílico, éter alcoholalílico,  
etc. no sólo no son copolimerizables con las alfa-olefinas, sino  
que, además, inhiben o extinguen la polimerización de las alfa-  
olefinas, es decir, que dañan o destruyen el sistema catalizador  
organometálico.

35 Para el procedimiento según el invento pueden emplearse  
alfa-olefinas de la fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R puede  
significar H, alcoholo, arilo o alcarilo con 2 a 15 átomos de  
carbono.



303422

40 Como ejemplos citaremos etileno, propileno, buteno-(1), 3-  
metil-buteno-(1), penteno-(1), 4-fenilpenteno-(1), 4-fenilbuteno-  
(1), 5-fenil-penteno-(1), hexeno-(1), estireno y alfa-olefinas  
semejantes.

45 Como ejemplos de los alfa-alcoholenariléteres a emplear  
de acuerdo con el invento citaremos: 11-(2,6-dimetilfenoxi)-  
undeceno-(1), 5-(2,6-dimetilfenoxi)-penteno-(1), 4-(2,6-  
dimetilfenoxi)-buteno-1, 5-fenoxipenteno-1, 4-fenoxibuteno-1,  
11-(alfa-naftoxi)-undeceno-1, 5-(alfa-naftoxi)-penteno-1,  
4-(alfa-naftoxi)-buteno-1, 11-(beta-naftoxi)undeceno-1, 4-  
(4-metoxi-fenoxi)-buteno-1, 5-(4-bromofenoxi)-penteno-1, 5-  
50 (4-dietilaminofenoxi)-penteno-1, 3-(4-difeniléter)-propeno-1  
y alfa-alcoholenariléteres semejantes.

Los copolímeros fabricados de acuerdo con el invento con-  
tienen preferiblemente 99,5-85% en peso de alfa-olefinas y,  
correspondientemente, 0,5-15% en peso de alfa-alcoholenariléte  
55 res. Se caracterizan por su gran resiliencia y escasa tenden-  
cia a la corrosión por grietas de tensión, poseen una resis-  
tencia insólitamente alta contra la degradación en luz UV y  
contra la degradación térmico-oxidante, se pueden moldear  
bien por inyección y, con colorantes de dispersión, se colo-  
60 rean más fácilmente que los homopolímeros del propileno.

Los contactos apropiados para la fabricación de los copo-  
límeros según el invento son los catalizadores mixtos organome  
tálicos utilizados normalmente para la polimerización a baja  
presión de alfa-olefinas. Se pueden emplear combinaciones de  
65 compuestos halogenados de los metales de los grupos secunda-  
rios 4º a 8º del Sistema Periódico, especialmente  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  
 $VOCl_3$  o  $CrCl_3$  con metales, aleaciones, hidruros y compuestos



organometálicos de los elementos de los grupos 1º a 3º del Sistema Periódico, especialmente  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  
70  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  o  $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9)$ . El sistema catalizador se prepara mezclando 0,1 a 20 partes, preferiblemente 2 a 4 partes, del compuesto metálico reductor con una parte del compuesto metálico de transición a reducir en un disolvente inerte, por ejemplo, un hidrocarburo alifático que tenga un margen de ebullición  
75 de 60 a 260°C. También pueden utilizarse compuestos metálicos de transición previamente preparados, por ejemplo,  $\text{TiCl}_3$ , obtenido por la reducción de  $\text{TiCl}_4$  por medio de hidrógeno a temperaturas elevadas o polvo de aluminio.

Las mezclas de catalizador que resultan directamente de  
80 las reacciones de los compuestos de los elementos de transición con los compuestos organometálicos a temperaturas de -20º a + 100ºC, pero preferiblemente a temperaturas de -10º a + 40ºC, pueden emplearse tal cual incluso sin más purificación. Adecuadamente, no obstante, se las liberta por lavado con hidro-  
85 carburos alifáticos inertes de los productos de reacción indeseados, que podrían rebajar la actividad del catalizador. También pueden someterse las mezclas de catalizador a una maduración calentándolas, por ejemplo, durante 1-30 horas a temperaturas incrementadas, por ejemplo de 80º a 150ºC. Naturalmente, durante la obtención del catalizador, lo mismo que luego,  
90 durante la polimerización, han de excluirse por completo el oxígeno del aire y la humedad. Se logra esto realizando todas las reacciones en atmósfera de nitrógeno purísimo seco o de gases nobles.

95 Los compuestos metálicos de transición reducidos se activan luego, convenientemente, con compuestos organometálicos,



preferiblemente  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  o  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . La concentración de catalizador en la mezcla de la polimerización asciende aproximadamente a 0,1 a 100 mmoles  $\text{TiCl}_3$ /litro, preferiblemente 5-25 mmoles  $\text{TiCl}_3$ /litro.

100

La copolimerización de las alfa-olefinas y los alfa-alcó hilenariléteres se lleva a cabo como copolimerización por bloques o también como copolimerización ordinaria, añadiendo los monómeros, en una o en varias veces separada y sucesivamente, o juntos, a la dispersión del catalizador de polimerización en un hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático, por ejemplo heptano, hexano, ciclopentano, ciclohexano, tolueno, clorobenceno, anisol o fracciones de aceite mineral bien purificadas con una gama de ebullición de 160 a 260°C., etc. La polimerización, no obstante, puede ser realizada en las mezclas de los monómeros mismas sin disolvente.

105

110

La polimerización se realiza a temperaturas de entre 30 y 150°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Puede polimerizarse a presión normal o también a presión aumentada (1-12 atm. ef.).

115

La duración de la polimerización asciende a entre 0,5 y 15 horas, preferiblemente de 2 a 8 horas, hasta que se haya logrado el grado de polimerización deseado. La polimerización se interrumpe por la adición de un alcohol, por ejemplo isopropanol, butanol normal, etc. o de una cetona, por ejemplo acetona. El polvo de polimerizado se separa por filtración, se lava varias veces con bencina, metanol y acetona y, finalmente, se seca. También pueden emplearse otros procedimientos de trabajo ya conocidos por la bibliografía.

120

Los copolímeros que sirven de base a este invento pueden ser transformados según los métodos usuales para los po-

125



300000

límeros olefínicos, para obtener cuerpos con forma de cualquier clase.

Los siguientes ejemplos servirán para explicar el presente invento, sin que, no obstante, pretendan limitarlo.

130 Ejemplo 1

a) Preparación del catalizador.

En 300 ml de una fracción de aceite mineral lavada con nitrógeno puro y libertada de agua, oxígeno, azufre y olefinas, de punto de ebullición 180 a 200°C, se disuelven 89,2 ml  
135 (=400 mmoles) de sesquicloruro de etil aluminio y 28,2 ml (=200 mmoles) de aluminio trietilo, y se añade a gotas tetracloruro de titanio a 0°C en 30 minutos, en cantidad de 109,6 ml (=1000 mmoles). La dispersión obtenida, de color rojo oscuro, se sigue agitando durante 3 horas a 0°C y, a  
140 continuación, se acondiciona por ulterior agitación durante 5 horas a 110°C. El precipitado obtenido, que contiene  $TiCl_3$ , se diluye con 300 ml de la citada fracción de aceite mineral.

b) Copolimerización ordinaria de 11-(2,6-dimetilfenoxi)-undecileno-(1) con propileno.

145 Bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 1,6 ml de aluminio trietilo y 12,3 ml (=15 mmoles de  $TiCl_3$ ) del contacto descrito en 1a) en 1,5 l de una fracción de aceite mineral de gama de ebullición 180 a 200°C (véase arriba) y se calienta con agitación a 50°C. Se añaden entonces a la dispersión 13,7 g  
150 (=50 mmoles) de 11-(2,6-dimetilfenoxi)-undecileno-(1) y se introduce propileno en la mezcla a polimerizar en la medida en que se consume. La cantidad del propileno se mide con un rotámetro y sale aproximadamente 10% como gas de escape. Con un baño maría se mantiene la temperatura en el recipiente de polimerización a 50°C. Después de 3 horas se detiene la polimeriza-  
155



ción por la adición de 50 ml de butanol normal, se agita durante 30 minutos a 50°C y se lava cinco veces con 500 ml de agua desoxigenada calentada a 50°C. Se filtra separándola del polvo fino e incoloro del polímero, se lava tres veces con hexano normal, cinco veces con metanol y cinco con acetona y, finalmente, se seca a 70°C en el vacío. Quedan 186 g de un polvo de polímero cristalino con punto de fusión de 161°C y un valor  $\eta$  espec/c de 6,69 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a 52 g/l/h, de él 79% en modificación cristalina. A partir de las aguas madres pueden aislarse por precipitación con una cantidad quintuple de acetona 35 g de un polímero amorfo parecido a la goma blanda. Desde la solución acetónica se obtienen, después de evaporar en vacío, 15 g de un polímero oleoso viscoso.

En las Tablas 1 y 2 se dan detalles de la polimerización y de las propiedades de los copolímeros.

c) Copolimerización de 11-(2,6-dimetilfenoxi)-undecileno-(1) con propileno, realizada como polimerización por bloques.

Se prepara la misma carga de polimerización que se ha citado en 1b) y se mantiene la temperatura a 50°C. Entonces, durante 30 minutos, se introduce propileno en la medida en que se consume. Finalmente, se detiene la alimentación de propileno y se introduce nitrógeno hasta que todo el propileno no consumido haya sido retirado del recipiente de polimerización (unos 10 min.). Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden a gotas en 10 minutos 13,7 g (=50 mmoles) de 11-(2,6-dimetilfenoxi)-undecileno-(1) y se mantiene otros 30 minutos bajo nitrógeno. A continuación se detiene la alimentación de nitrógeno y se introduce de nuevo propileno durante media hora. Se expulsa en-



30342

190 entonces otra vez el propileno por medio de nitrógeno, se añaden a gotas 13,7 g (=50 mmoles) de 11-(2,6-dimetilfenoxi)-undecileno-(1), se mantiene 30 minutos bajo nitrógeno y se polimeriza entonces durante otras 2 horas, introduciéndose tanto propileno que salga aproximadamente 10% como gas de escape. La elaboración del polímero obtenido se realiza como se ha indicado en 1b) Se obtienen 174 g de un polvo de polímero cristalino de punto de fusión 162°C y un valor  $\eta$  espec/c de 6,42 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C).

195 El rendimiento espacio-tiempo asciende a 46 g/l/h, de él 84% de modificación cristalina. A partir de las aguas madres pueden obtenerse 33 g de polimerizado oleoso amorfo y de bajo peso molecular.

200 Otros detalles de la polimerización y de las propiedades del copolímero pueden verse por las Tablas 1 y 2.

#### Ejemplo 2

Copolimerización ordinaria de 5-(2,6-dimetilfenoxi)-penteno-(1) con propileno.

205 Como se ha descrito en 1b) se prepara la carga de polimerización y se polimeriza a 50°C. A la dispersión se le añaden 9,5 g (= 50 mmoles) de 5-(2,6-dimetilfenoxi)-penteno-(1) y, a continuación, durante 3 horas, se introduce una mezcla gaseosa de 15 l/h de propileno y 10 l/h de nitrógeno y, luego, durante 2 horas, se introduce propileno sólo hasta que salga aproximadamente el 10% como gas de escape. La interrupción de la polimerización y el trabajo de elaboración se realizan como se ha  
210 indicado en 1b).

215 Se obtienen 159 g de un polvo de polímero cristalino de punto de fusión 159°C y un valor  $\eta$  espec/c de 7,07 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C). El rendimien-



303422

to espacio-tiempo asciende a 23 g/l/h, de él 92% en la modificación cristalina. Desde las aguas madres pueden obtenerse 14 g de polímero oleoso, amorfo y de bajo peso molecular. Otros detalles de la polimerización y de las propiedades del copolímero pueden verse en las Tablas 1 y 2.

220

Ejemplos 3-10

Copolimerización de otros alfa-alcohilenoariléteres con propileno.

La realización de la polimerización y el trabajo de elaboración se realizan de acuerdo con los ejemplos 1b y 1c. Los detalles de la polimerización y las propiedades de los polímeros están agrupados en las Tablas 1 y 2.

225

Tabla 1

Copolimerización de alfa-alcoholenarriléteres y propileno a 50°C con 15 mmoles de  $\text{TiCl}_3$  del sistema catalizador descrito en el Ejemplo la) (conc.: 10 mmoles  $\text{TiCl}_3/1$ )

Ejemplo No.	Clase de la copolimerización	Alimentación del propileno	Denominación del alfa-alcoholenarriléter 1)	mmoles	Tiempo de cristalización h.	Crist.	Copolímero % del peso total del polímero	Peso% del éter en el polímero crist.
230	1b	en exceso	11-(2,6-dimetilfenoxi)-undecileno-(1)	50	3	186	79	4,4
	1c	copolímero por bloques	"	100	3	174	84	3,5
240	2	deficitaria	5-(2,6-dimetilfenoxi)-penteno-(1)	50	5	159	92	4,1
	3	en exceso	4-fenoxibuteno(1)	50	5	60	94	2,9
	4	"	"	50	5(70°C)	140	97	1,3
	5	copolímero por bloques	"	100	5	90	94	1,3
	6	deficitaria	5-fenoxipenteno-(1)	100	8	138	91	11,3
245	7	en exceso	4-(4-metoxifenoxi)-buteno-(1)	50	5	55	70	6,4
	8	deficitaria	5-(4-bromofenoxi)-penteno-(1)	50	7	165	91	14,0
	9	"	5-(4-dietilamino-fenoxi)-penteno-(1)	50	5	30	55	2,7
	10	en exceso	3-(4-difeniléter)-propeno-(1)	50	5	67	81	1,8

1) Cuando no eran conocidos los éteres, se probaron por análisis elemental y espectroscopia con IR

2) La determinación del peso % del alfa-alcoholenarriléter en el copolímero se realizó con ayuda de la espectroscopia con IR. Los productos fueron reprecipitados en cada caso tres veces desde xileno y después de cada una de éstas operaciones se sometieron a extracción durante 10 h. en el aparato de Soxhlet con  $\text{CCl}_4$



Tabla 2

Propiedades de los copolímeros de alfa-alcohilenoariléter y propileno y de un homopolipropileno fabricado de acuerdo con el ejemplo 1b.

		Ejemplos.								Homopolímero de propileno
1b	1c	2	3	4	5	6	7	8		
$\eta$ red	6,69	6,42	7,07	9,36	5,62	7,71	9,13	8,13	9,40	12,20
punto de fusión de cristalitas, °C	161	162	159	164	165	164	158	159	160	165
Densidad (g/c.c.)	0,8906	0,8953	0,8924	0,9002	0,9015	0,8997	0,8901	0,8944	0,8905	0,9017
Resiliencia (cm.Kg/cm <sup>2</sup> ) + 20°C	22,20	9,51	12,70	7,85	6,78	7,40	21,3	-	-	7,00
- 20°C	1,53	1,60	1,70	1,52	1,43	1,50	1,73	-	-	1,88

303422





Ejemplo 11

270 a) Preparación del catalizador

En 1,5 l de una fracción de aceite mineral lavada con nitrógeno puro y libertada de agua, oxígeno, azufre y olefina, con gama de ebullición de 180 a 200°C, se disuelven 490 ml (=2,2 moles) de sesquicloruro de etilaluminio y se añade a  
275 gotas una solución de 220 ml (=2 moles) de tetracloruro de titanio en 300 ml de la fracción de aceite mineral (véase arriba) de la gama de ebullición 180 a 200°C durante el período de 3 horas a 0°C. La dispersión de color rojo oscuro obtenida se agita posteriormente durante 2 horas a 0°C y se calienta bajo  
280 ulterior agitación durante 5 horas a 110°C. Después de enfriar la dispersión a la temperatura ambiente se deja sedimentar el precipitado de  $TiCl_3$  obtenido y se separa con sifonación la solución transparente que sobrenada. Se lava unas 10 veces el contacto con agitación con disolvente fresco de la arriba  
285 descrita fracción de aceite mineral, añadiéndose cada vez tanto disolvente como se ha retirado antes. La valoración de la solución de lavado hidrolizada con agua da finalmente todavía un contenido de 5 m átomos Cl/l de dispersión del contacto.

290 b) Copolimerización ordinaria de 4-(2,6-dimetilfenoxi)-buteno-(1) con propileno.

Bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 25 ml (=20 mmoles de  $TiCl_3$ ) del contacto descrito en a) y 4,7 ml (=40 mmoles) de monocloruro de dietilaluminio en 2 l de una fracción de aceite mineral de gama de ebullición 180 a 200°C (véase arriba)  
295 y se calienta a 50°C. Luego se añaden a la dispersión 14,4 g (=82 mmoles) de 4-(2,6-dimetilfenoxi)-buteno-(1) y se introduce durante 5 horas propileno en la medida en que se va consumiendo.



26 Dic. 1964

300 La elaboración se realiza como en el ejemplo 1b). Se obtienen 76 g de un polvo de polímero cristalino de punto de fusión 164°C, una densidad de 0,9040 g/c.c. y un valor  $\eta$  espec/c de 15,43 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a 8,1 g/l/h, de él 94% de modificación cristalina.

305 De las aguas madres se obtienen 5 g de un polímero amorfo, parecido a goma blanda.

El homopolímero cristalino de propileno obtenido con el mismo catalizador tiene comparativamente un punto de fusión de cristalito de 158°C y una densidad de 0,9019 g/c.c.

310 Ejemplo 12

Copolimerización ordinaria de 5-(2,6-dimetilfenoxi)-penteno-(1) con etileno.

315 La realización de esta copolimerización se realiza como en el Ejemplo 2, utilizándose el mismo catalizador. Durante 5 horas se introduce una mezcla gaseosa de 15 l/h de etileno y 10 l/h de nitrógeno y se obtienen 88 g de un polvo de polímero cristalino de punto de fusión 124°C y un valor  $\eta$  espec/c de 8,20 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a 12 g/l/h, de él 98% de modificación cristalina. La densidad del polimerizado cristalino tiene un valor de 0,940 g/c.c.

320 Ejemplo 13

Copolimerización de 11-(naftoxi)-undeceno-(1) con propileno.

325 Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 25 ml (=20 mmoles de  $TiCl_3$ ) del contacto descrito en 11a) y 4,7 ml (=40 mmoles) de monocloruro de dietilaluminio en 2 l de una fracción de aceite mineral de gama de ebullición 180 a 200°C (véase arriba)



y se calienta a 50°C. Luego, se añaden a la dispersión 14,8 g  
(=50 mmoles) de 11-(alfa-naftoxi)-undeceno-(1) y se introduce  
330 propileno durante 3 horas en la medida en que se va consumiendo.

La elaboración se realiza como en el ejemplo 1b). Se obtie-  
nen 280 g de un polvo de polímero cristalino de punto de fusión  
165°C y una densidad de 0,9027 g/c.c. y un valor  $\eta$  espec/c de  
10,93 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a  
335 135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a 53,3 g/l/h,  
de él 87,5% en la modificación cristalina. El polimerizado  
contiene 1,85% en peso de 11-(alfa-naftoxi)-undeceno-(1).

De las aguas madres se obtienen 40 g de polímero amorfo,  
a modo de goma blanda.

340 Ejemplo 14

Copolimerización de 4-(alfa-naftoxi)-buteno-(1) con propileno.

Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 25 mo (=20 mmoles  
de  $TiCl_3$ ) del contacto descrito en 11a) y 4,7 ml (=40 mmoles)  
de monocloruro de dietilaluminio en 2 l de una fracción de  
345 aceite mineral de gama de ebullición 180 a 200°C (véase arriba)  
y se calienta a 50°C. Luego se añaden a la dispersión 9,9 g  
(=50 mmoles) de 4-(alfa-naftoxi)-buteno-(1) y se introduce  
durante 3 horas propileno en la medida en que se va consumiendo.

La elaboración se realiza como en el Ejemplo 1b). Se ob-  
350 tienen 160 g de un polvo de polímero cristalino de punto de  
fusión 164°C y una densidad de 0,9035 g/c.c. y un valor  $\eta$  espec/c  
de 9,65 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a  
135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a 28,7 g/l/h,  
de él 93,0% en la modificación cristalina. El polimerizado  
355 contiene 1,0% en peso de 4-(alfa-naftoxi)buteno-1.

De las aguas madres se obtienen 12 g de polimerizado amor-



fo, parecido a goma blanda.

303422

Ejemplo 15

Copolimerización ordinaria de 11-(beta-naftoxi)-undeceno-(1)  
360 con propileno.

Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 25 ml (=20 mmoles  
de  $TiCl_3$ ) del contacto descrito en 11a) y 4,7 ml (=40 mmoles)  
de monocloruro de dietilaluminio en 2 l de heptano absoluto  
y se calienta a 50°C. Luego se añaden a la dispersión 7,4 g  
365 (= 25 mmoles) de 11-(beta-naftoxi)-undeceno-(1) y se intro-  
duce durante 3 horas propileno en la medida en que se va con-  
sumiendo, manteniéndose un 10% de gas de escape.

La elaboración se realiza como en el Ejemplo 1b). Se ob-  
tienen 200 g de un polvo de polimerización cristalino de pun-  
370 to de fusión 164°C, una densidad de 0,9014 g/c.c. y un valor  
 $\eta$  espec./c de 9,40 (medido en solución al 0,1% en decahidro  
naftalina a 135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a  
35,8 g/l/h, de él 93,0% de modificación cristalina. El polí-  
mero contiene 0,8% en peso de 11-(beta-naftoxi)-undeceno-(1).

375 De las aguas madres se obtienen 15 g de polimerizado  
oleoso, amorfo y de bajo peso molecular.

Ejemplo 16

Copolimerización ordinaria de 5(alfa-naftoxi)-penteno-(1) con  
propileno.

380 Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 25 ml (=20 mmoles  
de  $TiCl_3$ ) del contacto descrito en 11a) y 4,7 ml (=40 mmoles)  
de monocloruro de dietilaluminio en 2 l de heptano absoluto  
y se calienta a 50°C. Luego se añaden a la dispersión 10,6 g  
(=50 mmoles) de 5-(alfa-naftoxi)-penteno-1 y se introduce du-  
385 rante 5 horas propileno en la medida en que se va consumi-  
endo, manteniéndose un 10% de gas de escape.



26 DIC 1963

313422

390 La elaboración se realiza como en el Ejemplo 1b). Se obtienen 154 g de un polvo de polímero cristalino de punto de fusión 165°C, una densidad de 0,9004 g/c.c. y un valor  $\eta$  espec/c de 11,55 (medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C). El rendimiento espacio-tiempo asciende a 18,1 g/l/h, de él 85,1% de modificación cristalina. El polimerizado contiene 2,4% en peso de 5-(alfa-naftoxi)-penteno-1.

395 De las aguas madres pueden aislarse 27 g de polimerizado oleoso, amorfo y de bajo peso molecular.

400 El producto fué sometido a 140°C a la prueba de fragilidad. Al paso que una probeta de comparación de homopolímero de poli propileno sin estabilizar quedó destruída por completo ya al cabo de 12 horas (fragilización local total), este producto no estabilizado se rompió, sin mostrar fragilización local, sólo después de 888 horas.

405 Como puede verse además por las curvas, este producto posee propiedades eléctricas sobresalientes que hacen posible su empleo en el sector eléctrico.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 28 de Agosto de 1.963 bajo el número F 40 602 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

#### REIVINDICACIONES

410 1). Un procedimiento para la fabricación de nuevos copolímeros con propiedades valiosas, caracterizado porque se copolimerizan a bajas presiones y temperaturas alfa-olefinas de la fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ , donde R = H, alcoholilo, arilo o alcarilo, con

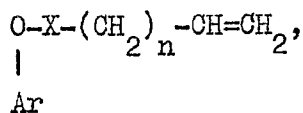


3034z2

26

alfa-alcoholenariléteres de la fórmula general

415



420

425

430

435

440

significando en la fórmula  $n = 0$  a  $12$ ,  $X =$  cero o un anillo aromático o alicíclico y  $\text{Ar}$  un núcleo aromático, y pudiendo también los núcleos alicíclicos y aromáticos estar condensados, sin sustituir o sustituidos una o más veces por los grupos alcohol, cicloalcohol, arilo, alcoxi, ariloxi, halógeno, dialcoholamino, en presencia de catalizadores mixtos organometálicos en sí conocidos que pueden prepararse a partir de compuestos halogenados de los metales de los grupos secundarios 4 a 8 del Sistema Periódico y metales, aleaciones, hidruros y compuestos organometálicos de los elementos de los grupos principales o secundarios 1 a 3 del Sistema Periódico.

- 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque se añaden alfa-olefinas y alfa-alcoholenariléteres de una sola vez, o en varias veces separada y sucesivamente, o juntos, al producto de la reacción de compuestos de los metales de los grupos secundarios 4 a 8 del Sistema Periódico con metales, aleaciones, hidruros y compuestos organometálicos de los elementos de los grupos 1 a 3 del Sistema Periódico en un disolvente inerte y se polimerizan a temperaturas de entre  $30$  y  $150^\circ\text{C}$ .
- 3). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque se copolimerizan  $99,5-85\%$  en peso de alfa-olefinas y, correspondientemente,  $0,5-15\%$  en peso de alfa-alcoholenariléteres.
- 4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caract



303422<sup>26</sup>

terizado porque la combinación de catalizadores consta de  $TiCl_4$  y  $Al(C_2H_5)_3$  o  $Al(C_2H_5)_2Cl$  o  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ .

445 5). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado porque la alfa-olefina es propileno o etileno.

6). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado porque el alfa-alcohilenoariléter es 4-(2,6-dimetilfenoxi)-buteno-1, 5-(2,6-dimetilfenoxi)-penteno-1, 11-(2,6-dimetilfenoxi)-undeceno-1, 4-fenoxi-buteno-1, 5-fenoxi-penteno-1, 450 11-fenoxiundeceno-1, 4-(alfa-naftoxi)-buteno-1, 5-(alfa-naftoxi)-penteno-1, 11-(alfa-naftoxi)-undeceno-1, 11-(beta-naftoxi)-undeceno-1.

7). UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE NUEVOS COPOLIMEROS CON PROPIEDADES VALIOSAS.

455 Esta Memoria consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 25 de Agosto de 1.964

Fabrikwerke Hoechst. A.G.

Hoja única

303422

\*

22

MADRID 25-8-64

*Caray*

