



352228

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad de nacionalidad italiana, con domicilio en Foro Bonaparte 31, Milán, Italia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES POLIMERICOS DE ALTAS CARACTERISTICAS MECANICAS"

=====

Inventores: Giancarlo Borsini, Mario Modena, Carlo Nicora y Mario Ragazzini.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº 9732 Verbal de fecha 4 Octubre 1965.



30 JUN 1954

152228

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales polimérico fluorados de altas características mecánicas, por copolimerización a baja temperatura de etileno y alfa-olefinas con monómeros fluorados etilénicamente no saturados, y por la homopolimerización entre estos últimos en presencia de un sistema catalítico constituido por una mezcla de por lo menos una sustancia de carácter reductor con por lo menos una sustancia de carácter oxidante. - - - - -

La gran influencia de la temperatura de polimerización en las características de los polímeros, las cuales características van ligadas a la linealidad de la cadena del polímero, es ya perfectamente conocida. - - - - -

Las reacciones de "transferencia de cadena" que pueden tener lugar durante la polimerización y que son de lo más frecuente cuanto más alta es la temperatura a que se realiza la polimerización, influyen de hecho en el crecimiento de la macromolécula, en el sentido de que tienden a provocar el crecimiento de ramificaciones en las macromoléculas preexistentes. De ello se desprende la necesidad, a fin de obtener polímeros lineales, por estar estos polímeros provistos de buenas características mecánicas, de o-



perar a las temperaturas más bajas posibles, en compatibilidad con otros parámetros de la reacción. - - - - -

5. La baja temperatura de polimerización permite una mayor regularidad de la cadena macromolecular, tanto desde el punto de vista de una sucesión más ordenada de configuraciones "cabeza-cola" (head-tail) como desde el punto de vista de una distribución más ordenada de los centros de disimetría a lo largo de la misma cadena. Las características de regularidad de la cadena macromolecular que muestran un peso molecular suficientemente alto permiten una mejor atracción intramolecular, la cual a su vez se refleja de modo positivo sobre las características mecánicas del polímero. - - - - -

15. Así, operando a una baja temperatura es posible obtener polímeros que tengan una cadena ordenadamente lineal y que tiene así un mayor grado de cohesión intermolecular en el interior del polímero, lo cual a su vez lleva consigo una más alta temperatura de ablandado, mayor resistencia térmica, resistencia a solventes, impermeabilidad a gases y líquidos, mejor rigidez, resistencia a la tracción, resistencia a la compresión y características de moldeo mejoradas, así como mejor posibilidad de ser trabajados. - -

20. Se sabe que los sistemas catalíticos oxireductores (Redox), debido a la menor energía de activación requerida para la producción de radicales de inicio de cadena, permiten llevar a cabo la polimerización de monómeros fluorados no saturados y la copolimerización de etileno y alfa



30

olefinas con monómeros no saturados, a temperaturas relativamente bajas. - - - - -

5. En realidad, los sistemas catalíticos del tipo Redox se ha sugerido que son capaces de efectuar la polimerización de monómeros no saturados a temperaturas inferiores a + 20°C. No obstante, con estos sistemas catalíticos las velocidades de polimerización obtenidas a dichas bajas temperaturas (p.e. a -50°C) son realmente tan bajas que son inaceptables en la industria. Además, algunos de estos sistemas catalíticos, que sirven bien para ciertos monómeros no saturados como por ejemplo los clorados, no son exactamente tan idóneos para olefinas fluoradas, por cuanto se interfieren con la reacción de polimerización como inhibidores o transferidores de cadena. - - - - -

10. Así, un objeto de esta invención es el de proveer un proceso para la polimerización a bajas temperaturas de monómeros fluorados etilénicamente no saturados o para la copolimerización de etileno y alfaolefinas con monómeros fluorados etilénicamente no saturados, utilizando un sistema catalítico tipo Redox que esté exento de los inconvenientes que presentan los procesos conocidos. - - - - -

15. Otro objeto de esta invención es el de proveer un proceso para la homopolimerización y copolimerización de monómeros fluorados no saturados y para la copolimerización de dichos monómeros fluorados no saturados con etileno y alfa-olefinas, capaz de proporcionar polímeros, copolímeros, terpolímeros y otros materiales poliméricos de pro-



30 S

propiedades mecánicas y térmicas mejoradas que tengan también buena posibilidad de ser trabajados. - - - - -

5. Estos y aún otros objetos se conseguirán mediante el proceso según esta invención, el cual proceso ofrece rá considerables ventajas sobre los sistemas conocidos en la técnica anterior. - - - - -

10. Así, una ventaja del proceso según esta invención viene dada por el hecho que el uso de catalizadores particulares permite operar a temperaturas más bien bajas, consiguiendo así el producir polímeros con una cadena lineal que presenten una distribución ordenada de puntos de asimetría, con la consiguiente excelente mejora de todas las propiedades del polímero relacionadas con estos factores. - - - - -

15. Todavía otra ventaja del proceso según esta invención consiste en el uso, como catalizadores de productos baratos de fácil obtención en el comercio, de alta actividad catalítica y de gran selectividad. - - - - -

20. Otra ventaja, que afecta favorablemente el bajo precio del proceso, estriba en el hecho de que el componente oxidante del catalizador al final de la reacción puede ser recuperado, reoxidado y finalmente reciclado. - - - - -

25. Otra ventaja más del proceso según esta invención es el de proveer materiales poliméricos de moldeo que poseen excelentes características mecánicas, térmicas y de ser trabajados. - - - - -

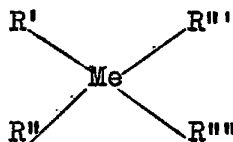
Otras ventajas más aparecerán claras en el curso



- de la memoria descriptiva del proceso, objeto de esta invención, según la cual se obtienen polímeros y copolímeros con las características mejoradas anteriormente señaladas mediante la polimerización a bajas temperaturas de monómeros fluorados no saturados o mediante la copolimerización de etileno o alfa-olefinas con monómeros fluorados no saturados o de estos últimos entre sí, utilizando un nuevo sistema catalítico tipo Redox constituido por, por lo menos, un compuesto de carácter oxidante y por lo menos otro compuesto que posea carácter reductor. - - - - -
- 5.
- 10.

Se ha constatado, realmente, de modo sorprendente que, según esta invención, pueden prepararse polímeros y copolímeros de características valiosas, para la polimerización de monómeros no saturados a baja temperatura, utilizando un nuevo sistema catalítico del tipo Redox, constituido por, por lo menos, un compuesto organometálico del tipo: - - - -

15.



20.

en la cual: Me es un metal, como Ge, Sn, Pb, y H, R'', R''' y R''', iguales o distintos entre sí, representan radicales alquílicos, arílicos, cicloalquílicos o arilalquílicos o sustituyentes con un carácter polar, como los halógenos, SO₄, grupos alquil-oxílicos, carboxílicos o semejantes, y consti-

25.

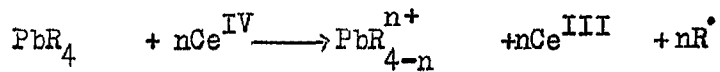
tuidos por, por lo menos, un compuesto de Ge tetravalente. -

El sistema catalítico Redox, según la invención, está pues constituido por el compuesto reductor organometálico



y por el oxidante, constituido por el compuesto de cerio tetravalente. - - - - -

5. Según una teoría no limitativa de la presente in ven ción, la formación de radicales capaces de iniciar la polimerización incluso a muy bajas temperaturas, se supone que tiene lugar según el esquema del tipo siguiente: - - -



10. en la que n puede ser 1 o 2, y Ce^{IV} y Ce^{III} representan las formas posibles en que puede hallarse el cerio tetravalente y trivalente en el sistema bajo examen. - - - - -

15. Según cuanto antecede, será evidente la necesidad de la presencia simultánea del compuesto organometálico y de la sal de cerio, estando esta última presente en su más alto grado de oxidación, es decir como cerio tetravalente. Aparece bien evidente el papel desempeñado por el compuesto organometálico que reemplaza los reductores usuales de los conocidos sistemas Redox. La clase de sistemas catalíticos según la in ven ción pasan a ser sorprendentemente activos, incluso a la temperatura a la que los sistemas Redox usuales ya no son capaces de dar velocidades de poli mer ización útiles desde el punto de vista industrial. - - -

20. Los monómeros no saturados que pueden ser poli me r iza dos individualmente o en mezclas adecuadas unos con otros, o copolimerizados con etileno y alfaolefinas según el proceso objeto de esta in ven ción, pueden elegirse entre



una amplia gama de compuestos. - - - - -

5. Pueden obtenerse resultados particularmente favorables según esta invención utilizando compuestos fluorados etilénicamente no saturados, como por ejemplo tetrafluoretileno, monoclorotrifluoretileno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, trifluoretileno, fluoruro de vinileno ($\text{CHF} = \text{CHF}$). - - - - -

10. Dichos monómeros fluorados, según esta invención pueden ser homopolimerizados y copolimerizados entre sí o con etileno y alfaolefinas y otros compuestos etilénicamente no saturados, como por ejemplo propileno, isobuteno, butadieno, estireno y sus análogos. Igualmente ventajosa, de acuerdo con esta invención, se ha demostrado ser la producción de terpolímeros u otros copolímeros preparados con más de dos de los monómeros que pertenecen a las clases antes mencionadas. - - - - -

20. Los compuestos organometálicos que pueden emplearse como componentes del sistema catalítico, según esta invención, pueden elegirse entre una amplia gama de compuestos. Ha demostrado ser particularmente ventajoso el uso de derivados metalorgánicos de Sn y de Pb, como por ejemplo $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Dichos compuestos pueden utilizarse ya sea solos ya sea en mezclas adecuadas de unos con otros. - - - - -

25. Los compuestos de cerio tetravalente, que pueden usarse en el proceso según esta invención se eligen generalmente de entre las sales de cerio tetravalente solubles en la mezcla de polimerización; se han obtenido buenos re-



sultados empleando nitrato de cerio, sulfato de cerio, yodato de cerio, perclorato de cerio, nitrato cerio-amónico, sulfato cerio-amónico, pirofosfato cerio-amónico y cualquier otro compuesto de cerio tetravalente soluble en el medio de reacción. - - - - -

5.

Estos compuestos, usados ya sea solos o en mezcla de unos con otros, pueden añadirse totalmente al principio de la reacción o pueden añadirse de forma continuada durante todo el curso de la polimerización. - - - - -

10.

Se han obtenido resultados particularmente apreciables utilizando un sistema catalítico tipo Redox constituido por un plomo tetraalquílico y por una sal de amoniaco y cerio tetravalente de un ácido inorgánico fuerte, como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el ácido pirofosfórico. - - - - -

15.

El sistema catalítico, según esta invención, permite operar con rendimientos económicos apreciables, a temperaturas inferiores en 20° a 60°C a las que generalmente se aplicaban en los sistemas catalíticos normales; por consiguiente, los polímeros y copolímeros se obtienen presentando altas características mecánicas que deben relacionarse con la baja temperatura de polimerización. - - - - -

20.

En todo caso, se entiende que el proceso para la preparación de materiales poliméricos según esta invención puede realizarse a temperaturas que varían de -100°C a +50°C. - - - - -

25.



El proceso de polimerización, según esta invención, se realiza en presencia de un solvente capaz de mantener en solución los componentes activos del sistema catalítico que es el compuesto metalorgánico y el ion cerio, este último bajo cualquier forma en que pueda estar presente. - - - - -

5.

Particularmente adecuadas para este objeto se ha demostrado que son las cetonas, éteres, nitrilos, amidas y alcoholes con un bajo número de átomos de carbono, otros compuestos polares orgánicos, y mezclas acuosas de solventes orgánicos de composición tal que no se congelen y que tengan una capacidad de disolución con respecto al compuesto metalorgánico y al derivado de cerio tetravalente. - - -

10.

Se ha encontrado muy conveniente el uso de mezclas de H₂O y alcohol butílico, que contengan altos porcentajes de alcohol butílico terciario y una adecuada cantidad de metanol para rebajar el punto de congelación de la mezcla; también se ha mostrado ventajoso el uso de mezclas de tricloro-trifluoretano y alcohol butílico y metanol. También se han obtenido muy buenas ventajas con mezclas de éteres solubles en el agua, dioxano y tetrahidrofurano. - -

15.

20.

Se han logrado resultados particularmente favorables operando en ambiente ácido con un pH inferior a 5. - -

El proceso de polimerización, según esta invención es llevado a cabo de modo general utilizando un sistema catalítico constituido por un compuesto organometálico y por un compuesto de cerio tetravalente en cantidades que respec

25.



30 SET. 1950

tivamente varían de 0.01 a 2 y de 0.001 a 1 en partes de peso, dadas como cerio metálico, por 100 partes en peso de monómero o de mezcla de monómeros. - - - - -

5. Una de las ventajas dadas por el proceso que es objeto de esta invención radica en la posibilidad de recuperar casi por completo, al fin de la reacción de polimerización, el compuesto de cerio, en la forma de compuesto de cerio trivalente, que puede ser reoxidado y reciclado nuevamente como compuesto oxidante del sistema catalítico. - - - - -

10. El compuesto de cerio recuperado de los líquidos de lavado del polímero es reoxidado generalmente por medio de NaClO o PbO₂ y HNO₃ o por simple calentamiento en aire del hidrato de cerio trivalente. - - - - -

15. Según una realización preferente de esta invención, el sistema catalítico, es decir Pb(C₂H₅)₄ y (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ --este último disuelto en un solvente adecuado, por ejemplo CH₃OH-- se añade al monómero o a la mezcla de monómeros no saturados acabados de destilar. Los dos componentes del sistema catalítico se añaden por separado. - -

20. Los materiales poliméricos obtenidos según esta invención tienen su aplicación en campos industriales muy distintos como materiales de moldeo con buenas características de posibilidad de ser trabajados y ofrecen así al fabricante las mejores propiedades mecánicas y térmicas. - -

25. Se dan los siguientes ejemplos al objeto de aclarar mejor las características de esta invención sin, no



obstante, limitar en ningún aspecto el campo de protección de la misma. - - - - -

Ejemplo 1

5. Un autoclave de acero inoxidable, de una capacidad de 2 litros, dotado de agitador y camisa de regulación térmica, se limpia, se enfría a -5°C y luego se carga con una solución de 0.975 ml. de plomo tetraetilo en 900 ml de una mezcla formada por alcohol butílico terciario y agua en la relación de 8.5 a 1.5 en volumen aproximadamente. - - -

10. Luego se introduce una mezcla de etileno y tetrafluoretileno, que contenga 14% en moles de tetrafluoretileno, hasta que consiga una presión de 20 atmósferas. A continuación se agrega una solución de 2.74 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ y de 2 ml de HNO_3 al 65% en 200 cc de una mezcla formada por alcohol butílico terciario y agua en la relación previamente mencionada. - - - - -

20. La presión y la temperatura se mantienen constantes durante 3 horas y 40 minutos. Después se introduce en el autoclave una mezcla formada por 50 cc de metanol, 3 cc de dióxido de hidrógeno al 30% y 5 cc de HNO_3 al 65%. - - -

25. Se elimina el exceso de gas y se descarga la masa de reacción. El polímero es separado por filtración, lavado mediante alcohol metílico y secado. Se obtiene una cantidad de 39 g de copolímero etileno-tetrafluoretileno, y su análisis elemental muestra un 48.5% de fluor, correspondiente al 33% en moles de tetrafluoretileno. - - - - -



5. Este producto no contiene ninguna fracción soluble a la acetona hirviente, y sometido a la extracción fraccional en xileno hirviente, el 99% del mismo permanece insoluble. El punto de fusión, determinado con el método de desaparición de birefringencia al microscopio de luz polarizada es 237°C. - - - - -

El producto puede trabajarse de acuerdo con las técnicas adecuadas para los termoplásticos sin presentar ninguna degradación apreciable. - - - - -

10. El coeficiente de rigidez (G') obtenido con prueba de amortiguación es $6 \cdot 10^8$ a 100°C y $1 \cdot 10^8$ a 214°C. - - -

15. Por otra parte, un copolímero de etileno-tetrafluoretileno que tiene la misma composición y preparado en el mismo solvente pero a 70°C utilizando persulfato amónico como iniciador, es parcialmente soluble en acetona (5%) y xileno (80%) hirvientes, experimenta una notable degradación cuando se somete al moldeo por prensado o por extrusión y tiene un coeficiente de rigidez igual a $3 \cdot 10^8$ a 100°C y de $1 \cdot 10^8$ a 174°C. - - - - -

20. Ejemplo 2

25. Un autoclave de acero inoxidable, de 1/2 litro de capacidad, dotado de agitador y camisa de regulación térmica, se limpia, se enfría a -15°C y se carga con una solución de 0.24 ml de plomo tetraetilo en 100 ml de una mezcla formada por alcohol butílico terciario, agua y alcohol metílico en proporciones de 8:1:1 en volumen. Luego se añade una solución de 0.69 g de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ y de 0.5 ml de HNO_3 a 65%



en 200 ml de la mezcla de solvente antes mencionada. Luego se introduce una mezcla de tetrafluoretileno y etileno que contenga 12.5% de moles de tetrafluoretileno hasta que alcance en el autoclave una presión de 15 kg/cm². - - - - -

5. Después de aproximadamente 3 horas de reacción a temperatura y presión constantes, el catalizador es mojado mediante una mezcla consistente en metanol (50 ml), H₂O₂ a 30% (3 ml) y HNO₃ a 65% (5 ml); se deja salir el exceso de gas y se descarga la masa de reacción. - - - - -

10. Se obtiene una cantidad de 7 g de polímero, siendo este polímero fundible a 235° - 236°C y poseyendo 47.5% de fluor correspondiente a 32% moles de C₂F₄. - - - - -

Ejemplo 3

15. Los solventes y catalizadores en la cantidad especificada en el ejemplo 2 se introducen en un autoclave que tenga una capacidad de 1/2 l se enfrían a -15°C. Se introduce a continuación una mezcla de etileno y monoclorotrifluoretileno con 23% de moles de monoclorotrifluoretileno hasta alcanzar una presión de 14 kg/cm². - - - - -

20. La reacción se detiene después de 3 horas, y permite obtener una cantidad de 9 g de copolímero con 22.4% de cloro, correspondiente a 39.5% moles de C₂ClF₃ y que funde a 181°-182°C. - - - - -

Ejemplo 4

25. Los solventes y catalizadores, tal como se especifican en el ejemplo 2 se introducen en un autoclave que



tenga una capacidad de 1/2 litro y se enfrían a -15°C. A continuación se añade una mezcla aproximadamente equimolecular de tetrafluoretileno y fluoruro de vinilo hasta alcanzar una presión de 15 atmósferas. - - - - -

- 5. La reacción, llevada a cabo a temperatura y presión constantes, se detiene después de 4 horas y permite obtener 24.5 g de polímero con 57.5% de fluor, correspondientes a 46.6% de tetrafluoretileno. - - - - -

Ejemplo 5

- 10. Una solución consistente en 120 ml de alcohol butílico terciario, 15 ml de agua destilada, 15 ml de alcohol metílico y 0.24 ml de plomo tetraetilo se introduce en un autoclave de acero inoxidable que tenga una capacidad de 500 cc, se enfría a -15°C y se libera previamente de oxígeno por lavado en nitrógeno. Después de unos minutos se añade una solución consistente en 0.69 g de nitrato amónico de cerio y 0.5 ml de ácido nítrico al 65%. - - - - -

- 20. Una mezcla consistente en alcohol butílico terciario, alcohol metílico y agua en proporciones de 8:1:1, en volumen, se utiliza como solvente del compuesto de cerio. - - - - -

A continuación se cargan aproximadamente 200 g de C₂ClF₃ (monoclorotrifluoretileno). - - - - -

- 25. La polimerización, llevada a cabo a -15°C, se detiene después de 3 horas mediante una mezcla consistente en metanol y bióxido de hidrógeno acidulada con ácido nítrico;



el exceso de gas es eliminado y se descarga la masa de reac-
ción. El polímero separado de la masa de reacción por fil-
trado y lavado subsiguiente con metanol, tiene un peso de
3 g. - - - - -

5. Ejemplo 6

Un autoclave de acero inoxidable que tiene una ca-
pacidad de 2.5 litros, dotado de agitador y camisa de regu-
lación térmica, se somete a limpieza y a enfriamiento a
-30°C. Se cargan luego los siguientes materiales en orden
10. consecutivo: 3.45 g de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ disuelto en 150 ml de
alcohol butílico terciario y 75 ml de alcohol metílico,
1.2 ml de plomo tetraetilo disuelto en 1250 ml de 1,1,2,tri-
cloro,1,2,2 trifluoretano y finalmente una mezcla de etile-
no y tetrafluoretileno que contiene 12% moles de tetrafluo-
15. retileno, en una cantidad tal que establezoaen el autoclave
una presión de 11 atmósferas. - - - - -

La reacción llevada a cabo a temperatura y presión
constantes, se detiene después de 2 horas como se ha especi-
ficado anteriormente y se recupera el polímero por filtra-
20. ción. El producto obtenido pesa aproximadamente 40 g. - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,
sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Procedimiento para la producción de materia-



les poliméricos de altas características mecánicas, caracterizado porque se polimerizan monómeros fluorados etilénicamente no saturados a baja temperatura, separados o mezclados entre sí o con etileno o con alfaolefinas en presencia de un sistema catalítico constituido por, por lo menos, un compuesto organometálico de un metal como germanio, estaño y plomo, y por, por lo menos, un compuesto de cerio trivalente. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque dichos monómeros etilénicamente no saturados se eligen de entre el grupo constituido por tetrafluoretileno, monoclorotrifluoretileno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, trifluoretileno, fluoruro de vinileno ($\text{CHF}=\text{CHF}$). - - - - -

10.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichos monómeros fluorados no saturados son copolimerizados con etileno. - - - - -

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichos monómeros fluorados no saturados son copolimerizados con propileno e isobuteno. - - -

20.

5.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un solvente adecuado para mantener en solución los grupos activos del sistema catalítico. - - - - -

25.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se lleva a



cabo a temperaturas comprendidas entre -100°C y $+ 50^{\circ}\text{C}$, pero preferentemente entre -60°C y $+ 20^{\circ}\text{C}$. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto organometálico se elige de entre el grupo formado por $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ y otros productos similares.

10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto de cerio tetravalente se elige de entre un grupo formado por nitrato de cerio, sulfato de cerio, yodato de cerio, perclorato de cerio, sulfato amónico de cerio, nitrato amónico de cerio, pirofosfato amónico de cerio y otros compuestos similares. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho sistema catalítico está constituido por dicho compuesto organometálico y por dicho compuesto de cerio tetravalente en cantidades comprendidas respectivamente en la gama de 0.01 a 2 y de 0.001 a 1 partes en peso, determinadas como cerio metálico, por 100 partes de monómero o mezcla de monómeros en peso. - - - - -

25. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto de cerio tetravalente se añade totalmente al principio de la polimerización. - - - - -



11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho compuesto de cerio tetravalente se añade de forma continua durante todo el curso de la polimerización. - - - - -

5.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto de cerio tetravalente es recuperado al final de la polimerización en forma de compuesto de cerio trivalente, reoxidado de nuevo para dar compuesto de cerio tetravalente y luego reciclado como componente de dicho sistema catalítico. - - - - -

10.

13.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES POLIMERICOS DE ALTAS CARACTERISTICAS MECANICAS". -

15.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 SET. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL