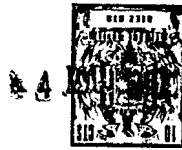


347131

DGRD-RVH/AD Cas S.66/61
Procédé pour la polymé-
risation et la copolymé-
risation des oléfines.

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / de nacionalidad Belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruse-
las, Bélgica.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LAS OLE-
FINAS Y LA COPOLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS ENTRE
ELLAS Y/O CON DIOLEFINAS" (Clase Internacional C08f)



El presente invento concierne a un procedi-
miento de polimerización de las olefinas y de copolime-
rización de las olefinas entre ellas y/o con diolefi-
nas, en presencia de catalizadores sólidos nuevos.

5 Ya se ha propuesto polimerizar el etileno en
presencia de un catalizador constituido por un compues-
to organometálico y un derivado de un metal de transi-
ción, depositados sobre un soporte inerte que puede ser,
por ejemplo, polietileno previamente formado (Patente -
10 belga 552.550). En este procedimiento, el catalizador -
es depositado simplemente sobre la superficie del com-
puesto macromolecular y puede ser eliminado de la mis-
ma por un medio físico, tal como el lavado. Un procedi-
miento diferente consistía en ligar químicamente el ca-
15 talizador a un compuesto macromolecular que presenta -
grupos reactivos. La demandante ya ha descrito un cier-
to número de catalizadores que utilizan esta fijación -
química.

En un primer tipo de catalizadores, la fija-
20 ción de un derivado de un metal de transición sobre un
soporte macromolecular se ha realizado por intermedio -
de grupos hidroxilo. La Patente francesa 1.405.371 del
28.5.1964, a nombre de la solicitante, concierne a ca-
talizadores unidos químicamente con un copolímero del -
25 alcohol vínlico que contiene de 1 a 20% en moles de al-
cohol vínlico en su molécula. En el procedimiento que -
constituye el objeto de la Patente francesa 1.475.927 -
del 24.2.1966 a nombre de la solicitante, el soporte -
macromolecular sobre el que se fija químicamente el de-
30 rivado de un metal de transición, es un copolicondensa-



do hidroxilado derivado del formaldehido y de un compuesto aminado.

5 La solicitante ha encontrado además que la fijación de los compuestos de metales de transición sobre compuestos macromoleculares puede realizarse por intermedio de grupos reactivos constituídos por dobles enlaces carbono-carbono (Patente belga 681.400 del 23.5.1966 a nombre de la solicitante).

10 Se ha comprobado ahora, y esto constituye el objeto del invento, que igualmente se podían fijar compuestos de metales de transición sobre compuestos macromoleculares que presentan grupos funcionales oxigenados no alcohólicos, y que, después de la activación de los productos así obtenidos por metales, hidruros o compuestos organometálicos de los grupos I a III de la Tabla Periódica, se obtenían catalizadores de polimerización de las olefinas que presentaban un conjunto de propiedades interesantes.

15 El invento consiste en efectuar la polimerización de las olefinas y la copolimerización de las olefinas entre ellas y/o con diolefinas, en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre uno o varios compuestos de metales de transición y un compuesto macromolecular que presenta grupos funcionales oxigenados, pero, prácticamente exentos de grupos hidroxilo alcohólicos, estando activado este producto por un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos I a III de la Tabla Periódica.

20 Los compuestos macromoleculares que presentan grupos funcionales oxigenados, denominados en lo que



sigue simplemente compuestos macromoleculares oxigenados, que pueden ser utilizados en el procedimiento que constituye el objeto del invento, contienen menos de - 3% en peso de grupos hidroxilo alcohólicos. Son escogidos preferentemente entre los compuestos que presentan grupos carbonilo, carboxilo y oxo. Estos grupos reactivos pueden estar situados en cadena lateral o en la cadena polimérica principal; igualmente pueden estar comprendidos dentro de núcleos heterocíclicos.

10 Los compuestos macromoleculares oxigenados utilizados preferentemente para la preparación de los nuevos catalizadores son los poliésteres, los policarbonatos, los poliacrilatos, los polimetacrilatos, las polivinilcetonas y los polímeros derivados de éteres y de acetales vinílicos. Los poliacetales y los poliéteres pueden convenir igualmente en la mayor parte de los casos; no obstante, como éstos a veces son disociados por ciertos compuestos de elementos de transición, pueden producirse reacciones secundarias indeseables con este segundo tipo de polímeros oxigenados.

15 Además de los polímeros anteriormente indicados y que no contienen más que carbono y oxígeno, son igualmente convenientes ciertos polímeros que contienen grupos sulfona y sulfóxido, y especialmente las polisulfonas y ciertos copolímeros derivados del anhídrido sulfúrico.

20 Los compuestos de metales de transición que se pueden utilizar para la preparación de los nuevos catalizadores se escogen preferentemente entre los derivados halogenados de metales de los grupos IVa, Va, y



5
Vía de la Tabla Periódica, y más particularmente los -
halogenuros, oxihalogenuros y halogéno-alcóxidos de -
titanio y de vanadio. Igualmente, se pueden utilizar -
combinaciones de dos o varios de estos compuestos: los
catalizadores mixtos obtenidos presentan en ciertos ca-
sos actividades o propiedades superiores a las de los
catalizadores simples.

10
El mecanismo de la reacción entre los compues-
tos de metales de transición y los compuestos macromo-
leculares oxigenados no es conocido con certidumbre.

15
Se cree saber, no obstante, que se trataría
de una formación de complejos cuya estructura sería -
análoga a la de los complejos bien conocidos de los -
compuestos de elementos de transición con ciertos com-
puestos oxigenados, tales como éteres, esteres y ceto--
nas.

20
No obstante, en el caso de los catalizadores
que constituyen el objeto del invento no hay formación
cuantitativa de complejos entre todos los grupos reac-
tivos del compuesto macromolecular y el compuesto de -
un metal de transición, sino que esta formación está,
limitada a ciertos lugares de la superficie del sopor-
te macromolecular.

25
De cualquier manera, se ha comprobado que, -
después de la reacción, el compuesto del elemento de -
transición está fijado químicamente al soporte y no --
puede ser eliminado del mismo por medios físicos. Así
es como el lavado del producto de la reacción entre el
compuesto de un metal de transición y un compuesto ma-
30 cromolecular oxigenado, con un disolvente inerte, por -



ejemplo hidrocarbonado, que disuelve bien al compuesto de un metal de transición, no permite la eliminación de este último. Por el contrario, la utilización de un disolvente con fuerte poder formador de complejo, por ejemplo el tetrahidrofurano, que disocia al complejo formado, conduce, tal como se podía esperar, a la alimentación completa del compuesto de un metal de transición.

La reacción entre el compuesto de un elemento de transición y el compuesto macromolecular oxigenado debe efectuarse al abrigo de la humedad. Se puede trabajar, por ejemplo, llevando a ebullición a una suspensión del compuesto macromolecular oxigenado en un hidrocarburo tal como hexano, xileno, tetralina o tetracloruro de carbono que contiene, en el estado disuelto, el compuesto del metal de transición. También se puede trabajar poniendo en suspensión al compuesto macromolecular oxigenado directamente en el compuesto del metal de transición puro, si se trata de un líquido.

Se trabaja generalmente a una temperatura comprendida entre 20 y 150°C. Prácticamente, se eleva la temperatura cuando se comprueba que una temperatura demasiado baja no permite una fijación suficiente. No obstante, una temperatura demasiado elevada puede conducir a la degradación del compuesto macromolecular.

El producto de la reacción entre el compuesto de un metal de transición y el compuesto macromolecular oxigenado es lavado cuidadosamente con un disolvente hidrocarbonado anhidro hasta la desaparición de cualquier vestigio del elemento de transición en el disolvente de lavado.



5 Se obtiene así un complejo catalítico sólido e insoluble en los hidrocarburos, que por este hecho es particularmente conveniente para la polimerización de las olefinas en medios hidrocarbonados, con formación de los polímeros bajo forma de partículas sólidas no disueltas en estos medios.

10 El complejo catalítico sólido así obtenido debe ser activado por puesta en contacto con un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica. Los trihaloaluminios y los halogenuros de alcohol-aluminio son particularmente convenientes como activadores.

15 La activación puede efectuarse inmediatamente antes de la introducción de los monómeros; también se puede dejar madurar al catalizador durante un tiempo más o menos largo, a la temperatura ambiente o a una temperatura más elevada,

20 El procedimiento que constituye el objeto del invento se aplica a la polimerización de las olefinas y a la copolimerización de las olefinas entre ellas y/o con diolefinas, y especialmente a la fabricación del polietileno, del polipropileno, del polibuteno, de copolímeros de etileno y propileno y de etileno y butadieno, y de terpolímeros de etileno, propileno y dieno no conjugado. Los nuevos catalizadores proporcionan, con actividades aumentadas, productos que presentan propiedades mejoradas.

30 Aplicados a la polimerización del etileno, los catalizadores conformes al invento permiten la fabricación de un polietileno de grado muy alto de linea-



5 lidad y de densidad superior a $0,96 \text{ g/cm}^3$. Su grado -
de linealidad es tal que contiene menos de 1 grupo -
 CH_3 por 1000 átomos de carbono. Presenta contenidos de
grupos vinílicos de 0,05 a 0,2 grupos por 1000 átomos
de carbono y menos de 0,05 dobles enlaces trans-inter-
nos y vinilidénicos por 1000 átomos de carbono.

10 Los nuevos catalizadores permiten igualmen-
te la fabricación de polímeros de densidad menor por -
copolimerización del etileno con alfa-olefinas superio-
res, y muy especialmente el propileno; su actividad,
en este caso, es aumentada todavía fuertemente. Por -
este hecho, son muy convenientes para la fabricación
de copolímeros con carácter plástico del etileno con -
pequeñas cantidades de propileno.

15 Estos catalizadores encuentran además una -
utilización particularmente interesante para la fabri-
cación de copolímeros elastómeros de etileno y de pro-
pileno. En efecto, permiten la fopolimerización del -
etileno y del propileno en ausencia de disolvente en
20 la mezcla de los monómeros licuados. Los productos ob-
tenidos se caracterizan por una estructura amorfa y ex-
celentes propiedades de elastómeros, mientras que los -
productos fabricados bajo condiciones idénticas, por -
medio de catalizadores conocidos que comprenden el mis-
mo activador organometálico y el mismo compuesto de ele-
25 mento de transición, pero no fijado sobre un compuesto
macromolecular, tienen un grado de cristalinidad no des-
preciable y son elastómeros muy mediocres.

30 La utilización de catalizadores mixtos a ba-
se de derivados de titanio y de vanadio, fijados conjun-



5 tamente sobre el compuesto macromolecular oxigenado -
se ha revelado como particularmente ventajosa en el -
caso de la copolimerización del etileno con el propile-
no, así como para la fabricación de terpolímeros de -
etileno, propileno y dieno no conjugado.

El procedimiento que constituye el objeto -
del invento permite, en efecto, la copolimerización de
dienos no conjugados con una o varias monoolefinas ta-
les como etileno, propileno o buteno-1.

10 Los dienos no conjugados utilizables en el -
procedimiento que constituye el objeto del invento pue-
den pertenecer a las categorías o clases siguientes:

- los dienos alifáticos no conjugados tales
como pentadieno 1,4, hexadieno 1,4, hexadieno 1,5.

15 - los dienos monocíclicos no conjugados del
tipo 4-vinilciclohexeno, 1,3-divinilciclohexano, ciclo-
heptadieno 1,4, ciclooctadieno 1,5

20 - los dienos alicíclicos no conjugados que -
poseen un puente endocíclico tales como diciticlopendie
no y el norbornadieno.

25 Terpolímeros particularmente interesantes co-
mo elastómeros vulcanizables con azufre, y que pueden -
obtenerse por medio de los nuevos catalizadores , son -
los terpolímeros de etileno, propileno y diciticlopendie
dieno y los terpolímeros de etileno, propileno y hexa-
dieno 1,4.

Los catalizadores que constituyen el objeto -
del invento son igualmente convenientes para la copoli-
merización de las olefinas con diolefinas conjugadas.

30 La polimerización y la copolimerización pueden



5 ejecutarse según las técnicas conocidas, en fase gaseosa, es decir en ausencia de cualquier medio líquido disolvente del monómero, o en presencia de un medio de dispersión en el que sea soluble el monómero. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido bajo las condiciones de polimerización, o el monómero propiamente dicho, mantenido en el estado líquido bajo su presión de saturación.

10 Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, harán comprender mejor el espíritu y el objeto del invento.

Ejemplos 1 a 4

15 a) Reacción de fijación (Ejemplo 1). En un reactor cilíndrico calentado por una doble envolvente, provisto de un agitador y, en su parte inferior, de una placa de vidrio fritado, se introducen 80 ml de TiCl_4 y 7,75 g de un policondensado de alto peso molecular derivado del 2,2-bis-(p-hidroxifenil)propano y del fosgeno, vendido bajo la denominación MAKROLON 3000. Este producto presenta una viscosidad intrínseca de 0,05 l/g a 20°C en dimetilformamida.

20 Se lleva la suspensión hasta 80°C calentándola bajo agitación de tal manera que su temperatura aumente en 1°C por minuto y se mantiene durante 1 hora a 80°C. Se separa el sólido y se lava abundantemente con hexano anhidro hasta la desaparición de cualquier vestigio de TiCl_4 en el disolvente de lavado.

25 Se obtiene así un sólido rojo que contiene 34 g de titanio por Kg. La proporción atómica de Cl/Ti en este producto es de 3,53.

30



b) Ensayo de polimerización (Ejemplo 2). En un autoclave de 3 l de acero inoxidable, secado y barrido por una corriente de etileno seco, se introducen sucesivamente 5 ml de una solución con 200 g/l de tri-n-propil-aluminio en hexano, 572 mg del sólido catalítico obtenido como se describe en el Ejemplo 1, y 1 litro de hexano puro y seco.

Se calienta el conjunto hasta 80°C y después se lleva hasta 10 kg/cm² la presión de etileno, Se mantiene la presión constante por introducción continua de etileno.

Después de 2 horas, se abre el autoclave y se recogen 86 g de polietileno, lo que corresponde a una actividad catalítica de 224 g de polietileno/hora. g de titanio.atmósfera de C₂H₄.

Este polietileno ha sido examinado por espectrometría de infrarrojos. Contiene menos de 1 grupo metilo, menos de 0,01 dobles enlaces trans-internos, 0,14 dobles enlaces vinílicos y 0,02 dobles enlaces vinilidénicos, por 1000 átomos de carbono. Su punto de fusión es de 137°C, medido por análisis térmico diferencial.

c) Ensayo de polimerización (Ejemplo 3). Se efectúa un ensayo de polimerización del etileno bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, pero reemplazando el tri-n-propil-aluminio por la misma cantidad de cloruro de dietil-aluminio y utilizando 0,602 g del sólido catalítico preparado en el Ejemplo 1.

Después de 2 horas, se obtienen 60 g de polietileno, lo que corresponde a una actividad catalítica de 148 g de polietileno/g de titanio/hora.atmósfera de C₂H₄.



El punto de fusión de este polietileno, es de 133°C medido por análisis térmico diferencial.

d) Ensayo de copolimerización (Ejemplo 4).

5 Se introducen en un autoclave de 5 litros de acero -
inoxidable secado y barrido por una corriente de pro-
pileno, 0,5 g de triisobutilaluminio en solución en -
100 g/l en hexano, 0,718 g del producto preparado como
anteriormente en el Ejemplo 1, hidrógeno a una presión
parcial de 0,2 kg/cm², y 1,116 kg de propileno. Se lle-
va el sistema hasta 40°C, al mismo tiempo que se intro-
duce etileno de manera que se mantiene una presión to-
tal de 19,3 kg/cm². Se logra o prepara de esta manera
una solución con 7,5% en moles-g de etileno en el propi-
leno líquido.

15 Después de 4 horas, se evacúan por desgasi-
ficación los monómeros que no han reaccionado y se re-
cogen 372 g de un copolímero de etileno y propileno, -
lo que corresponde a una actividad catalítica de 962 g
de copolímero por hora y por g de TiCl₄ fijado sobre -
el soporte.

20 El contenido de propileno de este copolímero
es de 42% en moles-g.

Ejemplos 5 a 7

25 a) Reacción de fijación (Ejemplo 5). Se po-
nen en suspensión 6,1 g del policarbonato utilizado en
los Ejemplos 1 a 4, en 5 ml de VOCl₃ y 40 ml de hexano.
Se lleva el conjunto en 1 hora hasta la temperatura de
70°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. -
Se separa el sólido, al que se lava seguidamente duran-
te largo tiempo con hexano hasta la desaparición de cual-
quier vestigio de VOCl₃ en el disolvente de lavado y se
30



seca el producto bajo vacío.

Se obtiene así un sólido catalítico de color pardo oscuro que contiene 11 g de V por Kg.

5 b) Copolimerización del etileno y del propileno (Ejemplo 6). Se efectúa la copolimerización del etileno bajo las condiciones del Ejemplo 4, utilizando 1,600 g del sólido catalítico preparado anteriormente - (Ejemplo 5) y 0,500 g de triisobutilaluminio.

10 Después de 4 horas, se obtienen 139 g de un copolímero de etileno y propileno que contiene 30% en moles-g de propileno. La actividad del catalizador, expresada en g de copolímero que se ha formado por g de VOCl_3 empleado y por hora es de 580.

15 c) Copolimerización del etileno con el propileno y el dicitropentadieno (Ejemplo 7). En un autoclave de 1,5 litros secado y barrido por una corriente de propileno, se introducen sucesivamente 0,987 g de triisobutilaluminio en solución en hexano, 2,330 g de catalizador preparado como en el Ejemplo 5, 4,4 g de dicitropentadieno y 338 g de propileno líquido.

20 Se agita y se lleva el autoclave hasta 40°C y después se introduce gradualmente etileno para obtener una presión total constante de 19,2 Kg/cm². La fase líquida contiene 7,5 moles-g. de etileno por 100 moles-g. de etileno y de propileno. Se polimeriza durante 130 minutos introduciendo, de una manera continua, 6,6 g de dicitropentadieno.

25 Después de 2 horas, se evacúa por desgasificación el autoclave, se separa el producto formado y se somete a un arrastre con vapor de agua para eliminar el

30

1/4 Lit.



diciclopentadieno. Se seca el producto bajo vacío a -
50°C.

Se recogen de esta manera 32 g de un terpolí-
mero de etileno, propileno y diciclopentadieno.

5 La actividad catalítica es de 170 g de terpo-
límico por hora y g de VOCl_3 .

Ejemplos 8 a 10.

10 a) Reacción de fijación (Ejemplo 8). A 7,78
g del policarbonato utilizado en el Ejemplo 1 se aña--
den 40 ml de TiCl_4 y 11,2 ml de VOCl_3 . El conjunto es -
calentado o llevado hasta 80°C en 1 hora y es mantenido
seguidamente durante 1 hora a esta temperatura. Se deja
enfriar, se lava cuidadosamente con 1 litro de hexano -
y se seca bajo vacío. Se obtiene así un catalizador par-
do oscuro que ha fijado 67 g de Ti y 2,9 g de V por Kg
15 de material.

20 b) Ensayo de copolimerización (Ejemplo 9). -
0,385 g de este catalizador y 0,500 g de triisobutil--
aluminio son empleados para la copolimerización del eti-
leno y del propileno bajo las condiciones descritas en
el Ejemplo 4. Después de 4 horas de polimerización, se
obtienen 390 g de un copolímero cuyo contenido de pro-
pileno es de 37% en moles g. La actividad del cataliza-
dor es de 921, expresada como anteriormente.

25 c) Ensayo de terpolimerización (Ejemplo 10).
0,266 g de este catalizador y 0,752 g de $\text{Al}(\text{iBu})_3$ son -
empleados para la copolimerización del etileno, del pro-
pileno y del diciclopentadieno, según las condiciones -
del Ejemplo 7. Después de 2 horas y 35 minutos, se ob--
30 tienen 46 g de terpolímico. Este terpolímico ha sido -



vulcanizado con una fórmula de azufre. La actividad -
del catalizador, expresada en g de terpolímero produci-
do por hora y por g de compuestos de elementos de tran-
sición, es de 245.

5 Ejemplo 11.- En el aparato descrito en el -
Ejemplo 1, se introducen 50 ml de $TiCl_4$ puro y 5 g de
un policondensado de alto peso molecular derivado del
ácido tereftálico y de etilén glicol y vendido bajo la
marca "polyester TERGAL AE 688". Este producto presenta
10 una viscosidad intrínseca de 0,05 l/g a 120°C en el al-
cohol bencílico.

Se eleva la temperatura de la suspensión al
ritmo de 1°C por minuto, bajo agitación, hasta 125°C,
y se mantiene la suspensión a esta temperatura durante
15 1 hora.

Seguidamente, se deje enfriar, se separar el
sólido, y se lava abundantemente con hexano hasta la -
desaparición de cualquier vestigio de cloruro en el di-
solvente de lavado. El complejo catalítico amarillo cla-
ro así obtenido contiene 167 g de Ti y 472 g de Cl por
20 Kg, lo que corresponde a una proporción atómica de clo-
ro/titanio de 3,81.

0,161 g de este catalizador y 0,500 de $Al(iBu)_3$
son empleados en un ensayo de copolimerización de etile-
25 no y de propileno bajo las condiciones dadas en el Ejem-
plo 4. Después de 4 horas, se botienen 283 g de copolí-
mero cuyo contenido de propileno es de 38 moles-g por -
100 moles-g de copolímero. La actividad catalítica es -
de 665 g de copolímero/g de $TiCl_4$ y hora.

30 Ejemplo 12.- Tal como se describe en el Ejem-



5 plo 1, se hacen reaccionar 11,95 g de un polimetacri-
lato de etilo, que presenta una viscosidad intrínseca
de 0,20 l/g a 20°C en benceno, y 59,8 ml de $TiCl_4$ puro
a 100°C bajo agitación continua durante 1 hora. Se de-
ja enfriar, se lava con hexano hasta la desaparición -
de cualquier vestigio de cloruro en el hexano de lava-
do y se seca bajo vacío. Se obtiene así un sólido ama-
rillo que contiene 126 g de titanio por Kg.

10 110 mg de este sólido y 0,700 g de triisobu-
til-aluminio son introducidos en un autoclave de 1,5 l.
Se inyecta hidrógeno bajo una presión de 0,2 Kg/cm² y
después 336 g de propileno. Se calienta hasta 40°C y -
se introduce etileno para obtener una presión final de
15 19,3 Kg/cm². La composición de la fase líquida es de -
92,5% en moles de propileno y 7,5 % en moles de etile-
no.

Se polimeriza durante 4 horas a 40°C y des-
pués se evacúan por desgasificación los monómeros que
no han reaccionado. Se recogen 66 g de un copolímero -
de etileno y propileno que contiene 45% en moles de -
20 propileno.

La actividad catalítica es de 300 g de copo-
límico por hora y por g de $TiCl_4$ fijado sobre el sopor-
te.

25 Ejemplos 13 a 22.

a) Reacción de fijación (Ejemplos 13 a 17).

En el aparato y según el modo operatorio descritos en -
el Ejemplo 1, se efectúa la preparación de diferentes -
sólidos catalíticos a base de diversos polímeros oxige-
30 nados. La naturaleza de los polímeros oxigenados utiliza-



4 DIC 1961

dos, las condiciones particulares de preparación y los datos analíticos sobre los sólidos catalíticos preparados, figuran en la Tabla I.



E. A. Dineen

TABLE I

Número del ejemplo	Polímero oxidado utilizado estructura denominación	Cantidad empleada g/ml.	ClCl ₄ en alcohol, en ml.	Temperatura de reacción °C	Duración de reacción, minutos.	Contenido de ni del sólido cata lítico obtenido %/C.
13	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right]_n$ POLYCLON (viscosidad intrínseca 0,11 l/g a 20°C - en tetrahidrofurano.	10	50	70	60	5,7
14	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ Poli(óxido de fenileno) de A.R.U.	5,5	10	25	60	11
15	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{17} \end{array} \right]_n$ MONOMER 2 de BISP (polivinil de calil éter)	6,15	10	25	60	102
16	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9 \end{array} \right]_n$ MONOMER J 30 de BISP (polivinil isobutil éter)	5	10	25	60	128
17	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{C}_6\text{H}_7 \end{array} \right]_n$ MONOMER M 10 de BISP (poli-óxido de fenileno) (polivinilbutiral)	7,3	40	100	60	9,8



I

<u>TiCl₄ em- pleado, ml.</u>	<u>Hexano emplea- do, ml.</u>	<u>Temperatura de reacción °C</u>	<u>Duración de reacción, mi- nutos.</u>	<u>Contenido de Ti del sólido cata- lítico obtenido g/Kg.</u>
50	--	70	60	5,7
10	50	25	60	11
10	50	25	60	102
10	100	25	60	128
40	--	100	60	9,8



E. A. Ull.

b) Ensayos de copolimerización (Ejemplos 18 a 22).-- Los diferentes sólidos catalíticos cuya preparación se ha descrito en a) anteriormente, han sido utilizados para ensayos de copolimerización del etileno y del propileno bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 4.

TABLA II

Nº del ensayo	Sólido catalítico		Al (iBu) ₃ empleado g	Copolímero preparado		
	Nº del ensayo de preparación	Cantidad empleada g		Cantidad g	Actividad catalítica g/g de TiCl ₄ por hora	Contenido de propileno % en peso
18	13	2,035	0,500	106	577	33
19	14	2,063	0,500	70	195	36
20	15	0,219	0,500	35	99	33
21	16	0,200	0,500	22	53	36
22	17	0,919	1,0	8	56	-

Ejemplo 23.-- Se prepara polivinil-acetonilacetona tal como se describe por G.K. Hoeschele, J.B. Andelman y H.P. Gregor (J.Am.Che.Soc.1958, 62, pág. -- 1239-1244).

En un matraz de fondo redondo de 500 ml, se introducen 10 g de metilvinilcetona recientemente destilada y 51 g de anhídrido acético. Se enfría hasta -- 78°C y se hace borbotear, bajo agitación, BF₃ en esta -- solución, de manera que se introduzcan 32 g de BF₃ en -- 4 horas, al mismo tiempo que se deja recalentar lentamente hasta 15°C.

La solución parda obtenida es vertida gota a gota en 1 litro de agua que contiene 50 g de acetato -- de sodio, y es agitada violentamente. El producto obte-



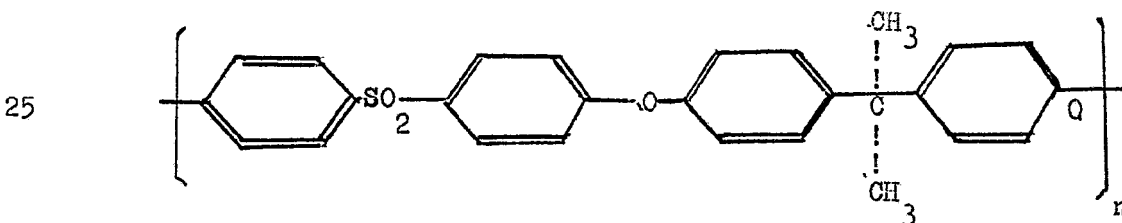
nido es separado, purificado y secado a 60°C bajo vacío. Se obtienen 8 g de sólido amarillo claro.

5 Se introducen 2 g de este polímero, 50 ml de hexano y 5 ml de VOCl_3 puro en el aparato descrito en el Ejemplo 1. Se calienta o lleva el conjunto hasta -60°C bajo agitación y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Después de la separación, se lava abundantemente el sólido con hexano puro y seco, y se seca bajo corriente de nitrógeno. Se obtiene así un sólido catalítico que contiene 21 g de V por Kg.

10 0,926 g de este sólido catalítico y 1,660 g de $\text{Al}(\text{iBu})_3$ son empleados para un ensayo de copolimerización del etileno y del propileno bajo las condiciones dadas en el Ejemplo 4. Se han obtenido 80 g de copolímero después de 4 horas, lo que corresponde a una actividad catalítica de 302 g de copolímero por hora y por g de VOCl_3 fijado.

Ejemplos 24 a 28.

20 a) Reacción de fijación (Ejemplo 24). Se reducen a la forma de polvo, y se secan bajo vacío a 110°C 10 g de una polisulfona P.1700, policondensado de fórmula



30 fabricada por Union Carbide y que presenta una viscosidad aparente en estado fundido de 50.000 poises a -- 288°C.



7,9 g de este policondensado y 50 ml, de --
TiCl₄ son introducidos en el aparato descrito en el --
Ejemplo 1. Se calienta bajo agitación, en una hora a --
80°C y se mantiene el conjunto durante una hora a esta
5 temperatura, después se deja enfriar, se separa el sólido y se lava abundantemente con hexano puro y seco. --
Se obtiene así un polvo pardo claro que contiene 14 g
de Ti por kg.

b) Ensayos de polimerización (Ejemplo 25 a --
10 27) Por medio del sólido catalítico preparado como se --
describe en a) se realizan ensayos de polimerización --
del etileno según el modo operatorio dado en el Ejemplo
2. Los resultados de estos ensayos y las condiciones --
operatorias particulares están indicadas o recogidas en
15 la Tabla III siguiente.



74 Lic

TABLA III

No del ensayo.	Cantidad de		Activador	Presión de C_2H_4 kg/cm ²	Presión de H_2 kg/cm ² .	Temperatura °C.	Cantidad de polietileno producido.	Actividad catalítica, g polietileno/g de Al. hora atmósfera de C_2H_4 .
	sólido cata- lítico, g.	Naturaleza						
25	1,556	Al(iBu) ₃	1,0	10	5	80	49	114
26	1,537	Al(nPr) ₃	1,0	5,4	-	80	181	792
27	1,541	Al Et ₂ Cl	1,0	10	-	80	76	130

TABLA III

Nº del ensa- yo.	Cantidad de sólido cata- lítico, g.	Activador		Presión de C_2H_4 kg/cm ²	Presión H_2 kg/cm ²
		Naturaleza	Cantidad g		
25	1,556	$Al(iBu)_3$	1,0	10	5
26	1,537	$Al(nPr)_3$	1,0	5,4	-
27	1,541	$Al Et_2 Cl$	1,0	10	-



A III

<u>Presión de C_2H_4 kg/cm²</u>	<u>Presión de H_2 kg/cm².</u>	<u>Temperatura °C.</u>	<u>Cantidad de polietileno producido.</u>	<u>Actividad catalítica, g de polietileno/g de Ti. hora atmósfera de C_2H_4.</u>
10	5	80	49	114
5,4	-	80	181	792
10	-	80	76	180



El polietileno preparado en el Ejemplo 26 ha sido examinado por espectrometría de infrarrojos. Contenia menos de 1 grupo CH_3 , menos de 0,01 dobles - enlaces trans-internos y vinilidénicos y 0,07 dobles - enlaces vinílicos por 1000 átomos de carbono.

c) Ensayo de copolimerización (Ejemplo 28) - Trabajando tal como se describe en el Ejemplo 4, con 1.547 g del sólido catalítico preparado tal como se describe en el a) anteriormente, y 0,500 g de triisobutil-aluminio, se han preparado 264 g de un copolímero de etileno y propileno. La actividad catalítica correspondiente es de 767 g de copolímero por g de TiCl_4 y por hora. El contenido de propileno del copolímero es de 48% en moles.

Ejemplo 29.- En el aparato descrito en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 8,29 g de una polisulfona idéntica a la utilizada en el Ejemplo 24, con 40 ml de TiCl_4 y 11,2 ml de VOCl_3 , durante una hora a 90°C . Después de lavado y secado, se obtiene un sólido catalítico que contiene 32 g de Ti y 5,3 g de V por kg.

0,718 g de este sólido catalítico y 0,500 g de $\text{Al}(\text{iBu})_3$ son empleados para un ensayo de copolimerización realizado tal como se describe en el Ejemplo 4. Después de 4 horas, se obtienen 319 g de un copolímero de etileno y propileno que contiene 51 % en moles-gramo de propileno. La actividad catalítica correspondiente es de 774 g por g de compuestos de elementos de transición fijados y por hora.



La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Bélgica con fecha 22 de Noviembre de -
1966 bajo el nº 36.143, se acoge a los beneficios del
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In--
dustrial.

5

- N O T A -

10

Los puntos de invención, propia y nueva, --
que se presentan para que sean objeto de esta solici--
tud de Patente de Invención en España por VEINTE años
son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la polimerización
de las olefinas y la copolimerización de las olefinas
entre ellas y/o con diolefinas, caracterizado porque -
se trabaja en presencia de un catalizador constituido -
por el producto de la reacción entre uno o varios com-
puestos de metales de transición y un compuesto macromo-
lecular que presenta grupos funcionales oxigenados, -
pero prácticamente exento de grupos hidroxilo alcoholí-
cos estando activado este producto por un metal, un hi-
druro o un compuesto organometálico de metales de los
grupos I a III de la Tabla Periódica.

20

25

30

2.- Un procedimiento según la reivindicación



1, caracterizado porque el compuesto macromolecular --
está escogido entre los compuestos que presentan gru--
pos carbonilo, carboxilo y oxo.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque el compuesto macromolecular que
presenta grupos funcionales oxigenados está escogido -
entre los poliésteres, los policarbonatos, los poliés-
teres los poliacetales, los poliacrilatos, los polime-
tacrilatos, las polivinilcetonas y los polímeros deri-
10 vados de éteres y acetales vinílicos.

4.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque los compuestos de metales de -
transición son derivados halogenados de metales de los
subgrupos IVa, Va, y VIa de la Tabla Periódica.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque los compuestos de metales de
transición están escogidos entre los halogenuros los -
oxihalogenuros y los halógenoalcoxidos de titanio y va-
nadio.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque el activador es un alcoholalu-
minio o un halogenuro de alcoholaluminio.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque se aplica a la polimerización
del etileno, del propileno y del buteno.

8.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque se aplica a la copolimerización
del etileno y del propileno.

30 9.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque se aplica a la copolimerización



del etileno con el propileno y un dieno no conjugado.

10.- Un procedimiento para la polimerización de las olefinas y la copolimerización de las olefinas entre ellas y/o con diolefinas.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 4 DIC. 1967

P.A.

Alberio de Elzabara
Por Roca