

354329

P - 38.381

Cas S. 67 /21

**Memoria descriptiva**

20 JUN 1958



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

~~entidad de personalidad jurídica~~ sociedad anónima belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por: " PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE LAS OLEFINAS Y LA COPOLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS ENTRE SI Y/O CON DIOLEFINAS" (Clase Internacional CO8f)



El presente invento concierne a un procedimiento de polimerización de las olefinas y de copolimerización de las olefinas entre sí y/o con diolefinas en presencia de catalizadores sólidos nuevos.

5                   Se ha propuesto ya polimerizar el etileno en presencia de un catalizador constituido por un compuesto organometálico y un derivado de un metal de transición, depositados sobre un soporte inerte que puede ser por ejemplo, polietileno preformado ( patente belga número -  
10                   552.550 ). En este procedimiento, el catalizador está simplemente depositado en la superficie del compuesto macromolecular y puede ser eliminado de la misma por un medio físico tal como el lavado.

15                   Un procedimiento diferente consistiría en unir químicamente el catalizador a un compuesto macromolecular que presente grupos reactivos. La solicitante ha descrito ya un cierto número de catalizadores que ponen en juego esta fijación química.

20                   En este primer tipo de catalizadores, es un derivado de un metal de transición el que está fijado químicamente sobre un soporte macromolecular. Esta fijación puede ser realizada por reacción con grupos hidróxilos del soporte ( patente francesa número 1.405.377 del 28 del 5 de 1964 a nombre de Solvay y Cie. ) o por formación de complejos del derivado de un metal de transición  
25                   por medio de diversos grupos funcionales, en el caso de soportes macromoleculares no hidroxilados ( patente belga número 681.400 del 23 del 5 de 1966, solicitud de patente francesa número 84.118 del 18 del 11 de 1966 y patente belga número 690.008 del 22 del 11 de 1966, todas  
30



a nombre de Solvay y Cie.).

La solicitante ha encontrado ahora que fijando químicamente el activador sobre un soporte macromolecu-  
lar y haciéndolo reaccionar a continuación con un deriva-  
do de un metal de transición, se obtienen catalizadores  
sólidos que presentan propiedades mejoradas para la poli-  
merización y en particular la copolimerización de las --  
olefinas.

El invento consiste en efectuar la polimeriza-  
ción de las olefinas y la copolimerización de las olefi-  
nas entre sí y/o con diolefinas, en presencia de un cata-  
lizador sólido constituido por una combinación de uno o  
varios compuestos de metales de transición de los grupos  
IV a, V a y VI a y del producto de la reacción entre un  
derivado organoaluminico y un compuesto macromolecular -  
que presenta grupos funcionales C=O, C=N- y -C=N.

Compuestos macromoleculares utilizados de pre-  
ferencia para la preparación de los nuevos catalizadores  
son:

- los polímeros del nitrilo acrílico y de sus derivados de sustitución, así como los copolímeros de estos com-  
puestos.
- las poliamidas derivadas de las lactamas y de los áci-  
dos ω aminocarboxílicos y en particular la policaprolac-  
tama y el polímero derivado del ácido 11 aminoundecanoi-  
co.
- las poliamidas obtenidas por policondensación de dia-  
minas con diácidos y en particular la poli(hexametilen--  
diamina-adipamida).

Otros compuestos macromoleculares que pueden -

20 JUN 1968

ser utilizados igualmente con éxito son los polímeros y copolímeros derivados de los ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, fumárico, itacónico, etc; los poliuretanos y las polivinil-lactamas, en particular la polivinilpirrolidona.

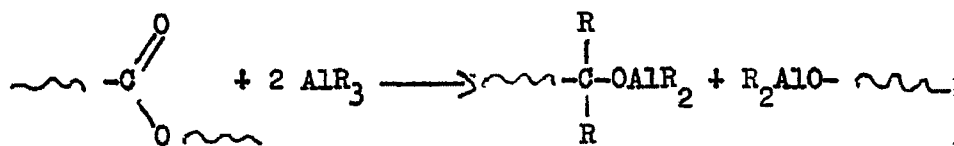
5

Con otros ciertos compuestos macromoleculares que presentan igualmente grupos funcionales  $> C=O$ , conviene tomar precauciones especiales. Este es el caso de los poliésteres y de los policarbonatos y de una manera general, de todos los compuestos que presentan grupos éster en su cadena principal. Se ha comprobado en efecto, que a falta de estas precauciones especiales, que consisten esencialmente en limitar la temperatura de reacción y la cantidad de derivado orgánico del aluminio, se produce una escisión de ciertos enlaces éster, y como consecuencia una degradación del polímero utilizado como soporte. Por analogía con la reacción de reducción de los ésteres por los alcoholaluminios, se puede suponer que esta escisión, del enlace éster se efectúa según el mecanismo siguiente:

10

15

20



25

Esta escisión de la cadena macromolecular conduce a productos que convienen menos como constituyentes de los catalizadores de polimerización.

Los derivados organoalumínicos utilizables para la reacción con los compuestos macromoleculares considerados anteriormente, responden de preferencia a la fórmula

30

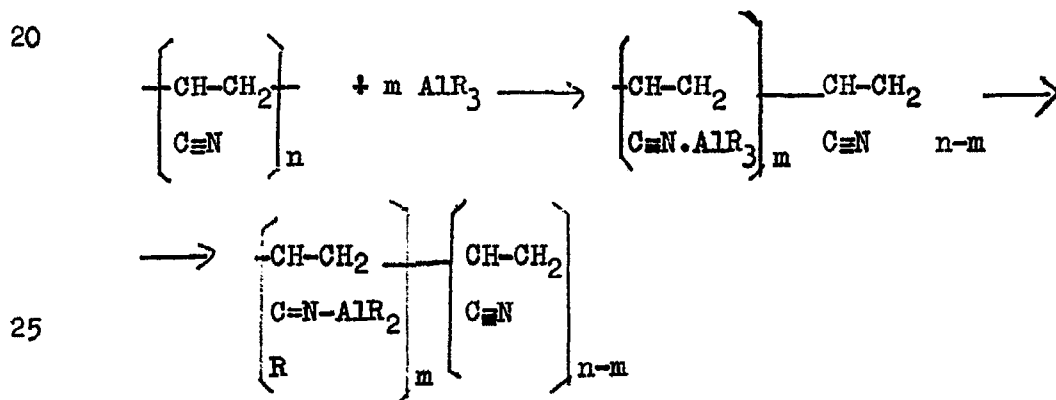


mula  $AlR_2X$  en donde R es un radical hidrocarbonado y X - un radical hidrocarbonado o un halógeno.

5 Todos los compuestos que responden a esta fórmula general pueden fijarse sobre los compuestos macromoleculares considerados, con formación del constituyente catalítico deseado.

10 Aunque el mecanismo de la reacción entre el compuesto macromolecular y el derivado orgánico del aluminio no sea conocido con certidumbre se supone que se trata de una reacción de adición del derivado organoaluminico sobre los enlaces múltiples  $>C=O$ ,  $>C=N-$  y  $-C\equiv N$  del compuesto macromolecular. Tales reacciones de adición han sido ya descritas en el caso de la reducción de nitrilos y de ésteres por derivados orgánicos del aluminio (patente británica número 803.178 del 11 del 7 de 1956 a nombre de K.Ziegler).

15 A título de ejemplo, la reacción entre un derivado organoaluminico y el polinitrilo acrílico podría ser descrita por el mecanismo siguiente:



En este caso la reacción sería una adición pura y simple sin eliminación de productos reaccionales.

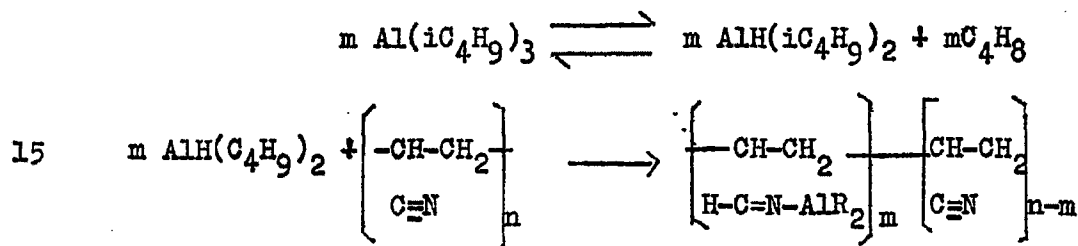
30 Se ha comprobado sin embargo una diferencia en



el comportamiento de los triisoalcoholaluminios. En --  
efecto, durante la reacción de estos últimos con los so-  
portes macromoleculares, se comprueba una pérdida de pe-  
so.

5 En el caso del triisobutilaluminio, se ha veri-  
ficado que esta pérdida de peso corresponde a la elimina-  
ción de una molécula de  $C_4H_8$  y se ha observado una libe-  
ración de isobuteno.

10 Estos hechos pueden explicarse por las reaccio-  
nes siguientes; en el caso de la reacción con el polini-  
trilo acrílico:



20 Mecanismos similares explicarían las reaccio-  
nes de los triisoalcoholaluminios con los otros compues-  
tos macromoleculares considerados.

Como quiera que sea, se ha comprobado que des-  
pués de la reacción, el compuesto organoaluminico está -  
fijado químicamente al polímero y no puede ser separado  
de él por medios físicos tales como el lavado.

25 La reacción entre el compuesto organo-alumíni-  
co y el compuesto macromolecular debe ser efectuada al -  
abrigo de la humedad y del oxígeno. Se opera de prefe-  
rencia en un disolvente hidrocarbonado que contiene el -  
compuesto organoaluminico en estado disuelto. Disolven-  
tes hidrocarbonados que han sido utilizados con éxito --



son particularmente el pentano, el hexano, el isooctano, el ciclohexano, el xileno y la tetralina.

La reacción puede ser efectuada a la temperatura ambiente o a una temperatura más elevada, pudiendo alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente, cuando se comprueba que una temperatura demasiado baja no permite una fijación suficiente. Es en efecto ventajoso fijar la mayor cantidad posible de derivado orgánico del aluminio sobre el polímero para limitar la cantidad de polímero a emplear en la polimerización, para una cantidad dada de grupos organoaluminicos fijados.

Prácticamente, se utiliza para la reacción de fijación, un ligero exceso de derivado organoaluminico con relación a los grupos reactivos del polímero.

Es bien evidente sin embargo que si una saturación tan completa como sea posible de los grupos reactivos del soporte por radicales organoaluminicos es a menudo deseable, no es de ningún modo indispensable en la obtención de catalizadores activos. Tales catalizadores pueden igualmente ser obtenidos partiendo de soportes macromoleculares que no tengan fijados, radicales organoaluminicos más que sobre una fracción incluso pequeña de sus grupos reactivos.

Por otra parte, es esencial que el catalizador de polimerización sea obtenido en estado sólido y no en estado disuelto en el disolvente hidrocarbonado.

Un primer medio para hacer esto consiste en ajustar las condiciones de la reacción de fijación para evitar la disolución del compuesto macromolecular.

En este caso, el producto sólido de la reac-



ción entre el compuesto organoaluminico y el compuesto -  
macromoleculas es a continuación lavado por un disolven-  
te hidrocarbonado anhidro y luego puesto en reacción con  
el compuesto de un metal de transición para dar el cata-  
lizador sólido de polimerización.

Otro medio permite la obtención de un cataliza-  
dor sólido, incluso si el producto de la reacción de fi-  
jación se encuentra en estado disuelto en el disolvente  
de reacción. Consiste en precipitar de nuevo el políme-  
ro que tenga fijado el compuesto organoaluminico, por la  
adición del compuesto de un metal de transición.

Estos compuestos de metales de transición son  
escogidos de preferencia entre los halogenuros, oxihalo-  
genuros y halogenocóxidos de metales de los grupos IV  
a, Va, y VI a de la Tabla periódica. El tetracloruro -  
de titanio, el oxicloloruro de vanadio y el oxicloloruro de  
cromo convienen para la preparación de estos catalizado-  
res. Se pueden también utilizar combinaciones de dos o  
más de estos compuestos, en particular mezclas de tetra-  
cloruro de titanio y de oxicloloruro de vanadio.

Se utilizan generalmente proporciones de com-  
plejo catalítico y de derivado de un metal de transición  
(M) tales que la relación atómica Al/M en el catalizador  
obtenido esté comprendida entre 1,5 y 30, de preferencia  
entre 3 y 15.

La preparación del catalizador puede ser efec-  
tuada inmediatamente antes de la introducción de los mo-  
nómeros; se puede también dejar madurar el catalizador -  
durante un tiempo más o menos largo, a la temperatura am  
biente o a una temperatura más elevada. Se puede tam-



bién añadir un compuesto organocalumínico al medio de polimerización.

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

Estos catalizadores encuentran una utilización en particular interesante para la fabricación de copolímeros elastómeros de etileno y de propileno. Permiten en efecto la copolimerización del etileno y del propileno en ausencia de disolvente en la mezcla de los monómeros licuados. Los productos obtenidos se caracterizan por una estructura amorfa y excelentes propiedades de elastómeros, mientras que los productos fabricados en condiciones idénticas, por medio de catalizadores conocidos que comprenden el mismo compuesto del elemento de transición y el mismo activador organometálico pero no fijado sobre un compuesto macromolecular, tienen una cristalinidad no despreciable y son elastómeros mediocres.

Además se ha comprobado con sorpresa que contrariamente a los catalizadores exentos de soportes macromoleculares, para los que es bien conocido que los mejores copolímeros y terpolímeros elastómeros son obtenidos con catalizadores a base de vanadio, en el caso de los catalizadores soportados que constituyen el objeto del invento, la utilización de derivados del titanio y en par-



particular del tetracloruro de titanio es particularmente -  
ventajosa en el caso de la copolimerización del etileno  
con el propileno, así como para la fabricación de terpo-  
límeros etileno-propileno-dieno no conjugado.

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

10 Los dienos no conjugados utilizables en el pro-  
cedimiento que constituye el objeto del invento pueden -  
pertenecer a las categorías siguientes:

- los dienos alifáticos no conjugados tales como el pen-  
tadieno 1,4, el hexadieno 1,4, el hexadieno 1,5.
- los dienos monocíclicos no conjugados del tipo 4 vi--  
15 nilciclohexano, 1,3 divinilciclohexano, cicloheptadieno  
1,4, ciclooctadieno 1,5.
- los dienos alicíclicos no conjugados que poseen un --  
puente endocíclico tales como el dicitlopentadieno, el -  
norbornadieno y el etilideno-norborneno.

20 Terpolímeros particularmente interesantes como  
elastómeros vulcanizables al azufre, y que pueden ser ob-  
tenidos por medio de los nuevos catalizadores con los --  
terpolímeros etileno-propileno-dicitlopentadieno y los -  
terpolímeros etileno-propileno-hexadieno 1,4.

25 Los catalizadores que constituyen el objeto del  
invento convienen igualmente para la copolimerización de  
las olefinas con diolefinas conjugadas.

30 La polimerización y la copolimerización pueden  
ser ejecutadas según las técnicas conocidas, en fase ga-  
seosa, es decir en ausencia de cualquier medio líquido -



5 disolvente del monómero, o en presencia de un medio de -  
dispersión en el cual el monómero es soluble. Como me--  
dio líquido de dispersión se puede utilizar un hidrocar-  
buro inerte, líquido en las condiciones de polimeriza- -  
ción, o el monómero mismo, mantenido en el estado líquido  
bajo su presión de saturación.

Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos -  
harán comprender mejor el espíritu y el objeto del inven  
to.

10 Ejemplo 1

a) Reacción de fijación

15 Se efectua la reacción en un reactor cilíndri-  
co calentado por una doble envolvente, provisto de un --  
agitador y, en su parte inferior de una placa de vidrio  
fritado y de una boca de evacuación. El reactor tiene -  
20 en su parte superior bocas de introducción y de salida -  
de gas que permiten un barrido por una corriente de gas  
inerte.

Se introducen en este reactor:

- 20 - 5 g. de un poliacrilonitrilo obtenido por polimeriza-  
ción en suspensión en presencia de peróxido de lauroilo  
a 60° C durante 3h. y que presenta una viscosidad intrín  
seca de 0,75 l/g medida a 20° C en la dimetilformamida,  
- 100 ml de hexano seco,  
25 - luego, lentamente y bajo agitación vigorosa, 25 ml o  
sea 19,6 g de trietilaluminio.

30 Se lleva la temperatura a 60° C y se la mantie  
ne durante 1 hora. Se deja a continuación enfriar, se -  
elimina el líquido a través de la placa fritada, se lava  
el sólido con unas 4 veces 100 ml de hexano seco y luego



se le seca bajo vacío.

Se obtienen así 15 g de sólido catalítico, lo que indica que se han fijado 10 g de trietilaluminio. - El análisis del producto indica un contenido en Al de --  
5 169 g/kg lo que corresponde a la fijación de 10,7 g de - trietilaluminio. Esta cantidad fijada de trietilalumi--  
nio corresponde a una reacción con 100 % de los grupos - nitrilo presentes en el polímero empleado.

10 Durante el examen por espectrofotometría infra-roja del polinitrilo acrílico antes y después de la reac-  
ción de fijación, se comprueba la desaparición total de una banda de absorción a  $4,48 \mu$ , atribuida al grupo -  
C≡N y la aparición de una banda de absorción a  $6,17 \mu$ , que correspondería a los grupos C=N.

15 b) Preparación del catalizador

Se introducen en un matraz de vidrio con boca lateral:

- 2,026 g del componente catalítico sólido preparado - como se ha indicado anteriormente,
- 20 - 25 ml de hexano seco,
- 236 mg de  $TiCl_4$ , o sea 1,24/mili moles, la relación Al/Ti es de 10,2.

25 Se dejan reaccionar estos ingredientes durante alrededor de 2 minutos y luego se les introduce en el au-  
toclave de polimerización.

c) Ensayos de polimerización del etileno con el propileno y el dicitlopentadieno

30 En un autoclave de 5 l seco y barrido con propileno, se introducen sucesivamente la suspensión catalí-  
tica preparada como se ha descrito anteriormente en b),



23,0 g de dicitlopentadieno y 2,175 l de propileno líquido.

5 Se agita y se lleva el autoclave a 40° C y luego se introduce hidrógeno a una presión parcial de 0,05 kg/cm<sup>2</sup> y el etileno de manera que se obtenga una presión total constante de 19,1 kg/cm<sup>2</sup>. La fase líquida contiene 92,5 moles de propileno por 100 moles de etileno y de propileno. Se polimeriza durante alrededor de 2 horas -  
10 introduciendo de una manera continua 24,8 g de dicitlopentadieno, alcanzando así la cantidad total de dicitlopentadieno introducida en polimerización 0,6 moles por -  
100 moles de la mezcla de monómeros.

Después de 2 horas, se desgasifica el autoclave, se separa el producto formado y se le somete a un --  
15 arrastre con vapor de agua para eliminar el dicitlopentadieno no fijado. Se seca el producto bajo vacío a 50°C.

Se recogen así 272 g de un terpolímero etileno  
-propileno-dicitlopentadieno que contiene 23 moles % de propileno, presentando un contenido en dobles enlaces de  
20 0,66 agrupamientos etilénicos g por kg y una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100° C de 103. La actividad catalítica es de 576 g. de terpolímero por g. de TiCl<sub>4</sub>.h.

### Ejemplo 2

25 A partir del sólido catalítico preparado en el ejemplo la), se prepara un catalizador de polimerización a base de VOCl<sub>3</sub>, según el modo operatorio descrito en el ejemplo lb), empleando:

- 2,493 g del componente catalítico sólido,
- 25 ml de hexano seco,
- 30 - 249 mg de VOCl<sub>3</sub>



1968

Se efectua la copolimerización del etileno con el propileno y el dicitlopentadieno en las mismas condiciones que en el ejemplo 1c) y se obtienen después de --  
5 lh. 30 min. 338 g. de terpolímero que contiene 34 moles % de propileno, y que presenta una insaturación de 0,24 agrupamientos etilénicos g por kg y una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100° C de 65. La actividad catalítica es de 905 g. de terpolímero por g. de  $\text{VOCl}_3$  y por hora.

### Ejemplo 3

10 Siempre a partir del componente catalítico sólido preparado en el ejemplo 1a) y en las condiciones -- del ejemplo 1b), se prepara un catalizador mixto a partir de:

- 2,840 g de componente catalítico sólido,
- 15 - 25 ml de hexano seco,
- 118 mg de  $\text{TiCl}_4$ ,
- 41 mg de  $\text{VOCl}_3$ .

En las condiciones del ejemplo 1c), se realiza la terpolimerización y se obtienen 389 g. de terpolímero después de 1 hora de reacción. El terpolímero contiene 26 moles % de propileno y una insaturación de 0,32 agrupamientos etilénicos g por kg. Su viscosidad Mooney ML (1+4) a 100° C es de 74. La actividad catalítica es de 1880 g. de terpolímero por g, de  $\text{TiCl}_4 + \text{VOCl}_3$  y por hora.

### Ejemplos 4 a 12

Se prepara a partir de un poliacrilonitrilo -- idéntico al utilizado en el ejemplo 1, una serie de sólidos catalíticos que se utiliza en combinación con  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{VOCl}_3$  para la copolimerización del etileno con el pro-



pileno y el dicitlopentadieno. Los resultados de estos ensayos están recogidos en la Tabla I siguiente; hacen - aparecer la alta actividad de los catalizadores que constituyen el objeto del invento.

5 Los elastómeros obtenidos han podido ser vulcanizados muy fácilmente por una fórmula con azufre. Los vulcanizados así preparados presentan excelentes propiedades mecánicas.

Ejemplo 13

10 En un autoclave de 3 l de acero inoxidable secado y barrido por una corriente de etileno seco, se introducen sucesivamente;

- una suspensión en hexano de un catalizador obtenido - por puesta en contacto de 0,275 g. de sólido catalítico  
15 preparado en las condiciones especificadas en el ejemplo 11 y que contiene 169 g. de Al por Kg, con 0,340 g. de  $TiCl_4$  puro,

- 1 l. de hexano puro y seco.

20 Se calienta el total a  $80^{\circ} C$  y se introduce hidrógeno a una presión de  $4 \text{ kg/cm}^2$  y etileno a una presión de  $2 \text{ kg/cm}^2$ . Se mantiene la presión constante por introducción continua de etileno. Después de 5 h., se - obtienen 15 g. de polietileno.

25

30



1968

5

10

15

20

25

30

T A B L A I

REACCION DE FIJACION									
Número de ejemplo	Cantidad de polímero acrílico utilizada gr	Alcoholaluminio		Dura- cion de - reac- cion min	Tempera- tura de reac- cion °C	Cantidad de sólido catalítico obtenido gr	Contenido en Al del sólido catalítico g/kg	Indice de reaccion de los grupos activos del polímero %	
		Naturaleza	Cantidad gr						
4	23,5	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	19,6	60	60	36,3	67	20	
5	23,5	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	19,6	60	60	36,3	67	20	
6	7,5	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	7,8-	60	60	12,0	76	24	
7	7,5	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	7,8	60	60	12,0	76	24	
8	10,2	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	39,2	60	55	27,7	109	56	
9	10,2	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	39,2	60	55	27,7	109	56	
10	6,0	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	23,6	60	50	20,0	119	78	
11	5,0	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	20,9	60	60	15,0	169	100	
12	10,2	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	39,2	60	55	27,7	109	56	

5-6-68

30 25 20 15 10 5

T A B L A I (Continuación)

N <sup>o</sup> del ejemplo	Preparación del catalizador y polimerización						
	TiCl <sub>4</sub> em- pleado g	VOCl <sub>3</sub> em- pleado g	Sólido ca- talítico empleado g	Relación atómica Al/Ti+V	Duración de la madura- ción a 65°C min.	Diciclo-penta- diene emple- do moles % - moles de mez- cla	Duración de la polimeri- zación. min.
4	-	0,083	2,355	12,1	60	0,4	90
5	0,118	0,041	4,097	10,2	-	0,4	210
6	0,157	-	3,333	11,3	60	0,4	120
7	-	0,166	4,515	13,3	60	0,4	60
8	0,267	-	3,554	10,2	-	0,6	120
9	-	0,158	2,200	9,8	-	0,6	90
10	0,153	0,054	2,643	9,2	-	0,4	270
11	0,094	0,033	1,839	14,8	-	0,4	90
12	0,172	-	2,382	10,6	-	-	120



T A B L A I (Continuación)

N <sup>o</sup> del ejemplo	Terpolímero obtenido					
	Cantidad g	Actividad catalítica g. terpolímero h.g. TiCl <sub>4</sub> +VOCl <sub>3</sub>	Contado en C <sub>3</sub> moles de terpolímero	Contenido en grupos C=C mientos g/kg	Viscosidad Mooney a 100g C ML(1+4)	
4	79	635	34	0,26	-	
5	276	496	28	0,38	82	
6	58	185	21	0,90	86	
7	128	771	37	0,20	87	
8	273	511	23	0,48	92 (2)	
9	327	1380	31	0,23	60 (2)	
10	219	235	26	0,45	96 (1)	
11	293	1538	31	0,40	71 (1)	
12	329 (3)	955	36	- (3)	-	

(1) Polimerización en presencia de 0,05 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno.  
 (2) Polimerización en presencia de 0,1 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno.  
 (3) Copolímero etileno-propileno.





1968

### Ejemplos 14 a 18

Se efectua una serie de preparaciones de sólidos catalíticos haciendo reaccionar triisobutilaluminio con un policondensado de alto peso molecular derivado --  
5 del ácido  $\omega$  aminoundecanoico, vendido bajo la denominación RILSAN 80/200. Este producto funde a  $186^{\circ}\text{C}$  y presenta una viscosidad relativa, medida a  $20^{\circ}\text{C}$  sobre una solución a 5 g/l en ácido sulfúrico de 1,39.

La reacción de fijación se realiza en 1 hora.  
10 La temperatura de reacción así como las cantidades de -- productos empleados, las cantidades de productos obtenidos y los datos analíticos que conciernen a estos productos están recogidos en la Tabla II siguiente. Estos últimos datos y las cantidades de producto recuperado indi-  
15 can que el alcoholaluminio se ha fijado sobre el soporte en forma de hidruro de diisobutilaluminio. Esta conclusión está confirmada por el hecho de que la reacción de fijación va acompañada por la liberación de un gas que se ha identificado como isobuteno.

20 Los sólidos catalíticos así preparados han sido utilizados en combinación con  $\text{TiCl}_4$  y para ciertos en-  
sayos, con  $\text{VOCl}_3$  para la copolimerización del etileno -- con el propileno y para la terpolimerización del etileno con el propileno y el díciclopentadieno en las condiciones especificadas en el ejemplo 1c).  
25

Las condiciones de estos ensayos y los resultados obtenidos figuran en la Tabla II.

30

T A B L A II

Nº del ejemplo	REACCION DE FIJACION						Indice de reaccion de los grupos activos de la poliamida %
	Cantidad de poliamida utilizada g	Cantidad de Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> utilizada g	Temperatura de reaccion RC	Cantidad de sólido catalítico obtenido g	Contenido en Al del sólido catalítico g		
14	21	19,6	25	30	61	59	
15	22	19,6	25	34	68	72	
16	22	19,6	25	34	68	72	
17	22	19,6	25	34	68	72	
18	7,8	8,6	60	12,7	81	90	



5

10

15

20

25

30

T A B L A II (Cont.)

Nº del ejemplo	Preparación del catalizador y polimerización							
	TiCl <sub>4</sub> em- pleado g	VOCl <sub>3</sub> em- pleado g	Sólido ca- talítico empleado g	Relación atómica Al/Ti+V	Maduración del catalizador Tempera- tura °C	Dura- ción min	Diciclo-penta- dieno emplea- do moles %mo- les de mez- cla	Duración de la polimerización min
14	0,173	-	4,567	11,4	22	30	-	180
15	0,224	0,078	7,318	10,0	65	60	0,4	220
16	0,393	-	8,117	9,9	65	60	0,4	75
17	0,153	0,053	5,275	10,5	65	60	-	180
18	0,118	0,041	2,855	8,8	65	60	0,4	210



5  
10  
15  
20  
25  
30

T A B L A II (Cont.)

Nº del ejemplo	CO - O terpolímero obtenido				
	Cantidad g	Actividad Catalítica g-copolímero h.g. $TiCl_4 + VOCl_3$	Contenido en $C_3$ del copolímero moles % moles de copolímero	Contenido en C=C agrupamiento C=C g/kg	Viscosidad Mooney a 100°C ML(1+4)
14	205	395	34	-	63
15	142	128	28	0,40	97
16	107	218	28	0,46	108
17	279	449	30	-	49
18	44	55	26	n.d	n.d.

n.d. no determinado





### Ejemplo 19

5 Se hacen reaccionar, según el modo operatorio del ejemplo 1, 15,7 g. de triisobutilaluminio con 20 g. de un policondensado en polvo del tipo poliamida derivado de la caprolactama. El producto utilizado, que es --  
vendido bajo la marca POLYAMID-TPU-W por GRIESHEIM A.G. presenta una viscosidad intrínseca de 0,124 l/g medida -  
en una solución en ácido sulfúrico concentrado a 20° C.

10 La reacción de fijación, que es realizada en 1 hora a 22° C proporciona 31 g. de sólido catalítico que contienen 66 g de Al por kg. El índice de reacción de -  
los grupos  $\text{-C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{-NH-}$  del polímero es de 43 %.

15 El examen del sólido catalítico por espectro--fotometría infrarroja indica un debilitamiento muy neto de la banda correspondiente a los grupos C=O del polímero de partida (6,1  $\mu$ ), acompañado de un desplazamiento de la banda correspondiente al grupo -NH- de 6,4 a 6,3  $\mu$ . Lo que indica que la reacción de fijación se ha --  
efectuado por medio de los grupos C=O de la poliamida.

20 2,317 g. de este sólido catalítico son puestos en contacto, como se ha descrito en el ejemplo 1, con --  
0,157 g. de  $\text{TiCl}_4$  en 25 ml. de hexano. El catalizador -  
obtenido es utilizado después de maduración de 60 mins. a  
25 65° C para un ensayo de terpolimerización del etileno --  
con el propileno y el dicitlopentadieno en condiciones -  
similares a las descritas en el ejemplo 1.

Sin embargo, las proporciones totales de los -  
diferentes monómeros en la fase líquida son las siguien-  
tes:

30



etileno 92,5 moles % moles de etileno + propileno  
propileno 7,5 moles % moles de etileno + propileno  
d ciclopentadieno 0,4 moles % moles de mezcla.

5 Se obtienen después de 325 minutos de polimerización, 59 g. de terpolímero, lo que corresponde a una actividad catalítica de 63 g. de terpolímero por hora y por g de  $TiCl_4$ .

10 El terpolímero obtenido se caracteriza por un contenido en propileno de 24 moles por 100 moles de terpolímero, una insaturación de 0,57 agrupamientos g. de C=C por kg. de terpolímero y una viscosidad Mooney ML (1+4) medida a 100° C de 125.

15 Ejemplo 20

Se repite la reacción de la policaprolactama -- POLYAMID-TPU-W con el triisobutilaluminio pero a 60° C durante 1 hora. Se obtienen a partir de 13,5 g. de policaprolactama y de 27,4 g. de  $Al(iC_4H_9)_3$ , de 26,2 g. de sólido catalítico que contiene 92 g. de Al/kg. El índice de reacción de los grupos  $-C(=O)-NH$  es esta vez de 75 %.

20 El catalizador preparado a partir de 4,211 g. de este sólido catalítico y de 0,267 g. de  $TiCl_4$  ha proporcionado, sin maduración, y en condiciones idénticas a las del ejemplo 1, 264 g. de terpolímero, lo que corresponde a una actividad catalítica de 330 g. de terpolímero por hora y por g. de  $TiCl_4$ .

25 Ejemplos 21 a 28

30 Se prepara una serie de sólidos catalíticos haciendo reaccionar diferentes trialcohilaluminios y haloge



nuros de alcoholaluminio con una diamina (Mylon 66 ). Es  
este producto, que es vendido bajo la marca Zytel 42 por Du  
Pont de Nemours presenta una viscosidad intrínseca de - -  
0,204 l/g. medida en una solución en ácido sulfúrico con-  
centrado a 20° C.

5

Las condiciones en las que han sido efectuadas  
las reacciones de fijación y los ensayos de polimeriza- -  
ción están recogidas en la Tabla III. El modo operatorio  
es idéntico al del ejemplo 1.

10

El terpolímero del ejemplo 23 ha sido sometido  
a un examen más profundo. Después de secado, ha sufrido  
una homogeneización por extrusión se ha medido a continua-  
ción su viscosidad intrínseca en tetralina a 120° C  $[\eta]$   
= 0,24 l/g.

15

El producto ha sido vulcanizado a continuación  
a 160° C gracias a la fórmula siguiente:

100 partes de elastómero

50 partes de negro HAF

1 parte de ácido esteárico

20

5 partes de óxido de zinc

1,5 partes de disulfuro de tetrametiltiuram

0,5 partes de mercaptobenzotiazol

1,5 partes de azufre.

25

Las propiedades mecánicas del elastómero vulca-  
nizado son las siguientes:

	Después de 20 min de vulcanización	Después de 30 min de vulca- nización
Módulo a 100 % de alarga miento kg/cm <sup>2</sup>	47	55
Módulo a 300 % de alarga miento kg/cm <sup>2</sup>	201	235

30



	después de 20 min de vulcanización	después de 30 min de vulca- nización
Indice de rotura kg/cm <sup>2</sup>	278	276
Alargamiento a la rotura %	416	359
5 Alargamiento permanente %	15	14
Calentamiento Goodrich a 38° C	--	54

Estos datos ponen de manifiesto la gran facilidad de vulcanización de los terpolímeros por una fórmula con azufre así como las excelentes propiedades mecánicas de los vulcanizados y en particular el calentamiento -- Goodrich.

10

15

20

25

30

T A B L A III

Nº del ejemplo	Reacción de fijación									
	Cantidad de polímero utilizada g	Alcoholaluminio		Duración de reacción min	Temperatura de reacción °C	Cantidad de sólido catálítico obtenido g	Contenido en Al del sólido catálítico g/kg	Indice de reacción de los grupos activos de polímero %		
		Naturalza	Cantidad g							
21	3,5	Al( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub>	7,8	60	60	8,0	94	90		
22	13,4	Al( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub>	23,6	60	60	28,4	95	84,5		
23	13,4	Al( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub>	23,6	60	60	28,4	95	84,5		
24	13,4	Al( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub>	23,6	60	60	28,4	95	84,5		
25	12,5	Al( $C_4H_9$ ) <sub>3</sub>	24,3	60	60	26,2	95	84,2		
26	16,6	Al( $C_2H_5$ ) <sub>3</sub>	16,7	60	60	27,1	108	74		
27	12,2	Al( $nC_3H_7$ ) <sub>3</sub>	19,1	60	60	18,6	74	47		
28	12,3	Al( $C_2H_5$ ) <sub>2</sub> Cl	17,7	60	60	24,2	118	98		



T A B L A III (Cont.)

No del ejemplo	Preparación del catalizador y polimerización						
	TiCl <sub>4</sub> em- pleado g	VOCl <sub>3</sub> em- pleado g	Sólido ca- talítico emplado g	Relación atómica Al/Ti+V	Duración de la madura- ción a 65°C min	Diciclo-pentadi- no em- pleado mo- les % moles de mezcla	Duración de la polimerización min
21	0,118	0,041	2,453	8,8	60	0,4	120
22	0,177	0,062	3,433	8,3	-	0,4	180
23	0,251	-	3,736	10,0	-	0,4	210
24	-	0,216	3,521	9,9	-	0,4	180
25	0,251	-	3,725	10,0	-	0,6	180
26	0,177	0,062	3,206	8,8	-	0,4	310
27	0,177	0,062	3,432	6,4	-	0,4	340
28	0,177	0,062	4,661	14,0	-	0,4	120



5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA III (Cont.)

Nº del ejemplo	Terpolímero obtenido					
	Cantidad g	Actividad catalítica g.terpol. h.g.TiCl <sub>4</sub> VOCl <sub>3</sub>	Contenido en C <sub>3</sub> moles % - moles de ter polímero	Contenido en C=C agrupamientos C=C g/kg	Viscosidad Mooney a 100°C C ML(1+4)	
21	345	1085	27	0,32	80	
22	394	550	31	0,43	96 (1)	
23	262	298	25	0,52	127 (1)	
24	115	177	25	n.d.	87 (1)	
25	352	401	21	0,46	130 (2)	
26	112	94	30	n.d.	75	
27	177	131	29	n.d.	92 (1)	
28	324	678	32	n.d.	56 (1)	

(1) Polimerización en presencia de 0,05 kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>(2) Polimerización en presencia de 0,1 kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>

n.d.: no determinado





Ejemplo 29

Se hacen reaccionar 5,72 g. de polivinilpirrolidona en suspensión en 50 ml. de heptano con 10,5 g. de triisobutilaluminio. Se eleva progresivamente la temperatura a 60° C y se observa la disolución total del polímero después de alrededor de 15 min.

Se añaden 1,95 g. de  $TiCl_4$  puro y se comprueba la formación inmediata de un precipitado abundante. Después de 10 min., se filtra el precipitado y se le lava cuidadosamente con hexano anhidro. Se recogen 10 g. de catalizador que contiene:

72 g de Al por kg

35 g de Ti por kg.

4,517 g. de este catalizador son introducidos en un autoclave de 5l secado y barrido con nitrógeno. Se introducen en él 2175 ml. de propileno líquido, luego se agita y se lleva la temperatura a 40° C. Se introduce etileno de manera que se mantenga una presión total constante de 19,1 kg/cm<sup>2</sup>. La fase líquida contiene 92,5 moles de propileno por 100 moles de etileno y de propileno. Se polimeriza durante 4h. 40 min. introduciendo de una manera continua 35,2 g. de dicitlopentadieno, o sea 0,4 moles de dicitlopentadieno por 100 moles de mezcla de monómeros.

Se obtienen, después de desgasificado, arrastre con vapor y secado, 330 g. de terpolímero etileno-propileno-dicitlopentadieno que contiene 27 moles % de propileno, o sea una actividad catalítica de 115 g. de terpolímero por hora y por g. de  $TiCl_4$ .

Ejemplo 30



a) Reacción de fijación

Se efectúa la preparación de un equipo idéntico al utilizado para los ensayos precedentes.

Se introducen en el reactor mantenido bajo nitrógeno;

- 13,94 g. de poliacetato de vinilo en perlas (Rhodapas HV1)

- 150 cm<sup>3</sup> de hexano depurado y seco

- luego lentamente y con agitación vigorosa 23 ml. o sea 19,2 g. de trietilaluminio puro.

Se lleva la temperatura a 50° C y se la mantiene así durante 1 h. 45 mins. Se deja enfriar, se elimina el líquido a través de la placa fritada y se lava el sólido 10 veces con alrededor de 100 ml. de hexano seco y luego se seca bajo vacío a 50° C.

Se han obtenido 22,2 g. de sólido catalítico y el análisis del producto indica un contenido en Al de 96 g/kg.

b) Preparación del catalizador

Se introducen 2,2 g. de este sólido catalítico en un matraz de 25 ml., seco y bajo nitrógeno y luego 7,5 ml. de hexano y 300 mg. de TiCl<sub>4</sub> puro.

Se dejan en contacto durante 15 mins. a 25° C.

c) Ensayo de polimerización

El catalizador es vertido en un autoclave de 1,5 l. secado y barrido con propileno puro; se introduce luego hidrógeno puro y seco bajo 200 g/cm<sup>2</sup> de presión y 335 g. de propileno líquido o sea 670 cm<sup>3</sup>. El autoclave es calentado a 40° C con agitación, y luego la presión total es llevada a 19,3 kg/cm<sup>2</sup> por adición de etileno. -



La fase líquida contiene 92,5 moles de propileno por 100 moles de etileno y de propileno.

Se polimeriza durante 4 horas a temperatura y presión constantes.

5 Se han obtenido 17 g. de copolímero etileno-propileno que contiene 28 moles % de propileno.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 22 de junio de 1.967, bajo el número - - 111.450, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -  
10 vigente Estatuto sobre propiedad Industrial.

15 - N O T A -

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

25 1ª.- Procedimiento para la polimerización de las olefinas y la copolimerización de las olefinas entre sí y/o con diolefinas. caracterizado porque se opera en presencia de un catalizador sólido constituido por una -  
30 combinación de uno o más compuestos de metales de transición de los grupos IV a, V a y VI a y del producto de la



reacción entre un derivado organoaluminico y un compuesto macromolecular que presenta grupos funcionales  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C=N-}$  y  $\text{-C}\equiv\text{N}$ .

5 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto macromolecular utilizado es escogido entre las poliamidas, los poliésteres, -- los poliuretanos y los polímeros y copolímeros derivados de los nitrilos y de los ésteres de ácidos  $\alpha$   $\beta$  etilénicamente insaturados y de las vinil-lactamas.

10 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado organoaluminico es escogido de entre los tri-n-alcoholaluminios, los triisoalcoholaluminios y los halogenuros de dialcoholaluminio.

15 4º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los compuestos de metales de transición son escogidos de entre los halogenuros, oxihalogenuros, y halogenoalcóxidos de titanio, de vanadio o de cromo.

20 5º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, aplicado a la copolimerización del etileno y del propileno.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, aplicado a la copolimerización del etileno con el propileno y un dieno no conjugado.

25 7º.- Procedimiento para la polimerización de las olefinas y la copolimerización de las olefinas entre si y/o con diolefinas.

30



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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

20 JUN 1968

P.A.

Alberto de Elizalde  
Por Poder

10

15

20

25

30