

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 349**

51 Int. Cl.:

C08F 8/22 (2006.01)

C08F 238/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2012 PCT/US2012/060204**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13059109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2012 E 12780984 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2771372**

54 Título: **Poliacetileno y poliacetileno clorado y procesos de producción de los mismos**

30 Prioridad:

20.10.2011 US 201161549370 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.06.2020

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**FIELDS, GARRY, L.;
BURREINGTON, JAMES, D. y
OLAH, ANDREW, L.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 769 349 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliacetileno y poliacetileno clorado y procesos de producción de los mismos.

5 Antecedentes de la invención

La tecnología divulgada se refiere a poliacetileno y poliacetileno clorado (CPA). Más particularmente, la tecnología divulgada se refiere a un proceso de polimerización de acetileno para producir poliacetileno y al poliacetileno así producido, así como un proceso adicional para obtener CPA a partir del poliacetileno así producido y el producto de CPA.

El poliacetileno por lo general no se prepara polimerizando acetileno en la fase gaseosa. El acetileno en forma pura es un gas altamente inflamable inestable que se oligomeriza de forma descontrolada a altas concentraciones. Las muestras de acetileno, concentradas o puras pueden reaccionar fácilmente en una reacción de tipo adición para formar una serie de productos, normalmente, benceno y/o vinil acetileno. Esta reacción es exotérmica. En consecuencia, el acetileno puede explotar con una enorme violencia si la presión del gas excede aproximadamente 200 kPa (29 psi). Por tanto, habitualmente se maneja el acetileno como una solución. La polimerización en solución de acetileno es inviable a escala industrial.

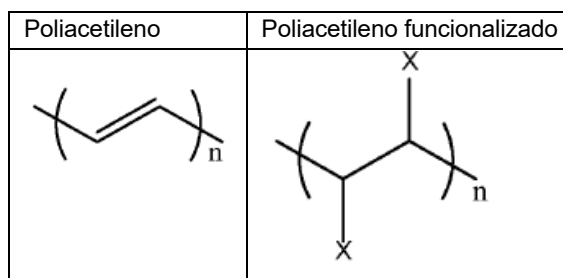
La polimerización en fase gaseosa es un método de polimerización industrial utilizado con monómeros gaseosos, como etileno, tetrafluoroetileno y cloruro de vinilo. En este proceso, se introduce el monómero a una presión de, por ejemplo, aproximadamente 1,38 Mpa (200 psi) en un vaso de reacción que contiene un iniciador de polimerización. El proceso se puede llevar a cabo como un proceso heterogéneo u homogéneo. En un proceso heterogéneo, el iniciador de polimerización es un sólido, mientras que un proceso homogéneo el iniciador es un gas. Una vez que comienza la polimerización, se difunden las moléculas de monómero en las cadenas de polímero que crecen con el iniciador de polimerización. En el proceso heterogéneo, se obtiene el polímero resultante como un sólido granulado. La polimerización en fase gaseosa heterogénea presenta desafíos técnicos por lo que respecta al acetileno debido a la naturaleza inestable del acetileno.

Una referencia, Akagi, K., Suezaki, M., y Shirakawa, H., Synthesis of Polyacetylene Films with High Density and High Mechanical Strength, Syn. Metals, 28 (1989) D1-D10, da a conocer un método sin disolvente para preparar películas de poliacetileno. El método emplea temperaturas bajas y no emplea un catalizador soportado ni produce un polvo en masa.

De manera similar, Forte, L., Lien, M.H., Hopkison, A.C., y Bohme, D.K., Carbocationic polymerization in the gas phase polymerization of acetylene induced by BF₂⁺, Can. J. Chem., 68 (1990) 1629-1635, da a conocer un método para polimerización en fase gaseosa homogénea de acetileno. El método emplea temperaturas ambiente, pero no emplea un catalizador soportado, ni produce un polvo en masa ni produce verdadero poliacetileno, es decir, un polímero lineal o sustancialmente lineal que consiste en unidades de repetición equivalentes a acetileno.

Otra referencia, Cataldo, F., Acetylene Polymerization on Rh(I) Complexes, Polymer, 1992, v. 33, No. 14, p. 3073-3075, da a conocer un método con disolvente para producir lo que se especula que son películas de poliacetileno lineales. Las películas producidas no están caracterizadas.

Debido a la naturaleza altamente reactiva de poliacetileno, la mayoría de los métodos de caracterización hacen que el poliacetileno reaccione y cambie de forma. Por tanto, el poliacetileno no se puede caracterizar fácilmente. Sin embargo, poli(acetileno di-funcionalizado) es muy similar a poliacetileno. Dado que la diferencia entre poli(acetileno di-funcionalizado) y poliacetileno es de tan solo dos grupos funcionales X, tal como se muestra a continuación,



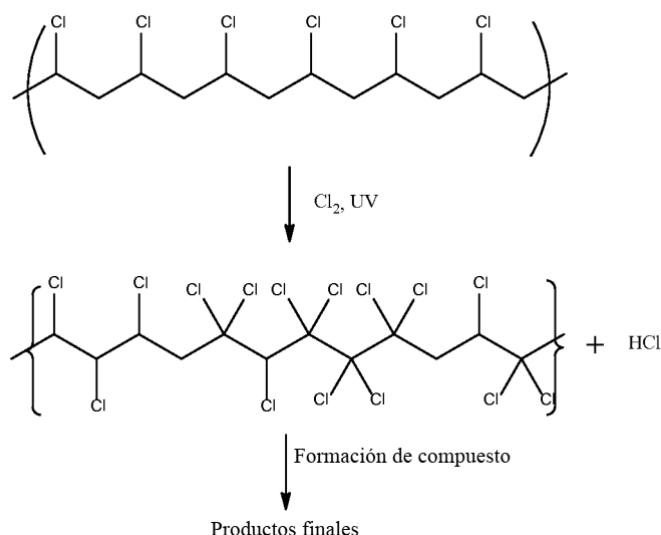
es posible deducir fácilmente propiedades como el peso molecular y la estructura atómica a partir de una versión funcionalizada.

Un ejemplo de poli(acetileno di-funcionalizado) empleado para fines analíticos puede ser poli(acetileno di-clorado). El poli(acetileno di-clorado) puede analizarse fácilmente, por ejemplo, a través de análisis de CPG, C¹³-RMN, FTIR, ATG, CDB y MEB. Por otra parte, el poliacetileno clorado simétricamente podría proporcionar beneficios con

respecto a los polímeros clorados actuales, tales como CPVC.

El poli(cloruro de vinilo) clorado (CPVC) tiene muchas propiedades útiles. Es respetuoso con el medio ambiente, resistente a la corrosión, los productos químicos y al fuego, es fácilmente procesable y se puede producir de forma rentable.

La producción actual de CPVC se lleva a cabo a través de un proceso en suspensión en agua. En dicho proceso, se trata la suspensión acuosa de PVC con cloro en presencia de luz UV para formar CPVC, tal como se muestra en el Gráfico 1, y el CPVC resultante pasa adicionalmente a un proceso de composición para fabricar el producto final.



10

Gráfico 1. Tecnología de CPVC actual: proceso en suspensión en agua

A pesar de los beneficios de CPVC, la técnica en suspensión convencional tiene muchas limitaciones fundamentales, tales como la generación de HCl tras la cloración, heterogeneidad composicional del producto final que da como resultado diferentes tipos de unidades de segmento clorados en la cadena principal de polímero, un intervalo de temperatura de transición vítrea amplio, una estrecha ventana de temperatura de procesamiento y una fuerte dependencia del coste de la materia prima del precio del PVC volátil.

15

Poli(1,2-dicloroetileno) es un producto de polímero di-clorado hipotético, aunque aún desconocido, dentro de la familia de CPVC, que se diferencia de CPVC en la estéreo-regularidad, tal como se muestra en el Gráfico 2. Durante mucho tiempo se ha pensado que este polímero es un material muy atractivo dentro de la familia de CPVC debido a sus excelentes propiedades térmicas teóricamente excelentes. Se ha postulado que poli[1,2-dicloroetileno] tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de aproximadamente 270 °C, mucho más alta que la Tg promedio de 155 °C para CPVC producido hoy en día. Se postula asimismo que poli[1,2-dicloroetileno] tiene un punto de reblandecimiento mucho más alto.

20

25

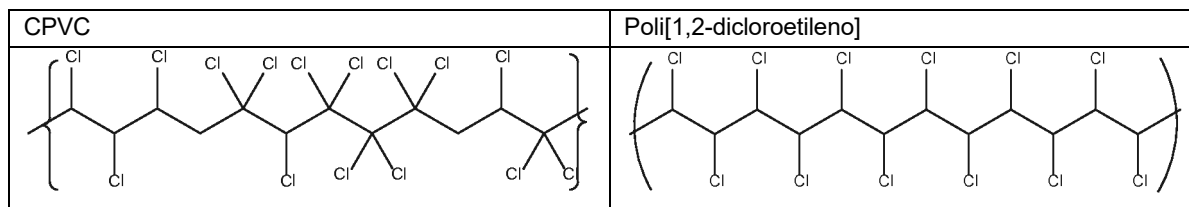


Gráfico 2. Ejemplo de segmento de CPVC frente a segmento de poli[1,2-dicloroetileno]

Transcurridos más de 30 años de búsqueda, no se ha obtenido poli[1,2-dicloroetileno] por polimerización directa de monómeros de 1,2-dicloroetileno. Dado que poliacetileno es un polímero insoluble, los investigadores han notificado que la cloración de poliacetileno imparte solubilidad al poliacetileno para fines de caracterización. Sin embargo, la cloración de poliacetileno para producir poli[1,2-dicloroetileno] no se ha notificado nunca.

30

La patente estadounidense No. 3.367.925 (presentada el 6 de febrero de 1968 para Liu) da a conocer un método de polimerización de dicloroetileno. El producto se denomina polímero de dicloroetileno simétrico. Sin embargo, no se ha demostrado que los ejemplos sean reproducibles. Además, el producto divulgado no está caracterizado de ninguna manera, lo cual incluye el peso molecular o el contenido en cloro.

35

Al utilizar el método de densidad funcional, Springborg, Michael, Structural and Electronic Properties of Fluorinated and Chlorinated Polyacetylene, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121 (48), pp. 11211-11216, calcularon las propiedades electrónicas y estructurales de varios polímeros incluyendo una estructura $(\text{CCl})_x$, que representa poli[1,2-dicloroetileno]. Los cálculos fueron teóricos para determinar la estructura y la unión, no se prepararon realmente muestras.

Cataldo, Frank, A Study of Chlorinated Polyacetylene, Eur. Poly. J., 1993, 29(12), pp. 1635-1639, cloraron poliácetileno para obtener un polímero de poli[1,2-dicloroetileno] que tenía porciones disindiotácticas y atácticas intercaladas aleatoriamente por segmentos de poliácetileno cortos, donde el polímero clorado tenía un contenido en cloro máximo de 64 % en peso y una velocidad de descomposición máxima a 170 °C. No se notificó el peso molecular.

Akagi, K., Kadokura, T., y Shirakawa, H., Stereospecific Chlorination of Polyacetylene by Chemical Doping, Polymer, 1992, 33(19), pp. 4058-4065 también da a conocer un compuesto de poliácetileno clorado. Sin embargo, no se da a conocer ni el contenido en cloro final ni el peso molecular.

Matnshyan, H.A., Akhnazaryan, T.L., Voskanyan, P.S., y Korshak, Yu.V., Preparation of Soluble Functional Polymers by Modification of Nano-sized Polyacetylene, Eur. Poly. J., 2009, 45, pp. 1038-1045, da a conocer poliácetilenos clorados que tienen pesos moleculares de hasta 123.000. Sin embargo, los polímeros solamente se cloraron hasta un 72 % en moles calculado sobre el número de unidades CHCl en relación con el número de átomos de carbono en la cadena principal del polímero. Además, esta referencia da a conocer que la cloración a base de disolvente de poliácetileno producido por polimerización de acetileno en fase suspensión convencional da un producto clorado con significativos niveles de unidades CH_2 (5-12 % en moles por ^1H RMN y 0,4 % - 10,4 % por FTIR).

No solo se necesita un proceso más sencillo y más fácil a nivel industrial para producir poliácetileno, sino que también se necesita un compuesto de poliácetileno que pueda permitir la producción de un poliácetileno simétrico, altamente clorado de alto peso molecular que se aproxime al verdadero poli(1,2-dicloroetileno).

Sumario de la invención

En un primer aspecto de la invención, los autores de la invención han descubierto un proceso para la polimerización de acetileno en una reacción de polimerización en fase gaseosa heterogénea que evita las dificultades de los métodos anteriores.

La invención se divulga en las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un espectro de C^{13} RMN para un compuesto CPA preparado a través de un proceso en fase gaseosa.

La Fig. 2 es un espectro de C^{13} RMN para un compuesto de CPVC comparativo.

La Fig. 3 es un espectro de C^{13} RMN para un compuesto CPA comparativo preparado a través de un proceso en suspensión en DMF.

La Fig. 4 es un espectro de FTIR para un ejemplo comparativo de un compuesto CPA preparado a través de un proceso en suspensión.

La Fig. 5 es un espectro de FTIR de un compuesto CPA preparado a través de un proceso en fase gaseosa heterogéneo de lecho fijo de acuerdo con un aspecto de la invención.

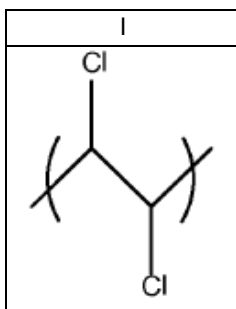
La Fig. 6 es una fotografía de MEB para un ejemplo comparativo de un compuesto CPA preparado a través de un proceso en suspensión.

La Fig. 7 es una fotografía de MEB para un compuesto CPA preparado a través de un proceso en fase gaseosa heterogéneo de lecho fijo de acuerdo con un aspecto de la invención.

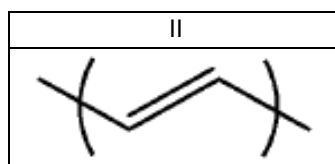
Descripción detallada de la invención

A continuación, se describirán varias características y realizaciones preferentes a modo de una ilustración no exhaustiva.

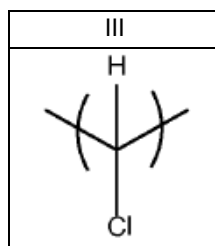
Tal como se utiliza en el presente documento, un polímero que comprende unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno significa un polímero que comprende unidades de repetición, tal como se muestra en la fórmula I. Tal como se utiliza en el presente documento, poli[1,2-dicloroetileno] significa un polímero que consiste esencialmente en unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno.



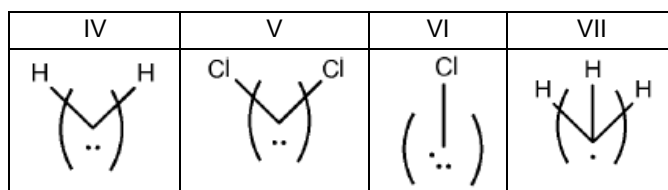
- 5 Tal como se utiliza en el presente documento, un polímero que comprende unidades de repetición equivalentes a acetileno significa un polímero que comprende unidades de repetición tal como se muestra en la fórmula II. Tal como se utiliza en el presente documento, poliacetileno (PA) significa un polímero que consiste esencialmente en unidades de repetición de fórmula II.



- 10 Tal como se utiliza en el presente documento, CHCl significa la unidad tal como se muestra en la fórmula III.



- 15 Tal como se utilizan en el presente documento, CH₂, CCl₂, CCl, y CH₃ significan, sin estar limitados por una estereoquímica específica, las unidades que se muestran en las fórmulas IV-VII, respectivamente, donde “.” representa enlaces carbono-carbono suficientes para llenar la valencia que queda del átomo de carbono mostrado.



- 20 Tal como se utiliza en el presente documento ramificación o ramificación carbono-carbono se refiere al reemplazamiento de un sustituyente, p.ej., un átomo de hidrógeno en la subunidad de monómero interior de la cadena principal del polímero por otra cadena de polímero que tiene una cadena principal de carbonos.

- 25 Tal como se utiliza en el presente documento, reticulación o reticulación carbono-carbono se refiere a enlaces carbono-carbono que unen una cadena de polímero con otra, ya sea por interacción directa de las cadenas principales o a través de una ramificación. Tal como se utiliza en el presente documento, la reticulación se puede considerar una forma de ramificación.

- 30 Tal como se utiliza en el presente documento, retromordida (backbiting) se refiere a la terminación intramolecular de una reacción de polimerización que da como resultado la formación de un oligómero cíclico. Tal como se utiliza en el presente documento, retromordida puede considerarse un tipo de ramificación.

La ramificación y la reticulación pueden ser el resultado de la formación de enlaces covalentes carbono-carbono u otros diversos tipos de enlaces covalentes. Si bien se contempla que ciertas pequeñas cantidades de impurezas en el sistema podrían causar potencialmente que tenga lugar cierta pequeña cantidad de ramificación o reticulación, cuando se describe el porcentaje de ramificación y reticulación en el presente documento significa el número de

átomos de carbono en la cadena principal del polímero unida a otros átomos de carbono que no están en la cadena principal del polímero, dividido por el número total de átomos de carbono en la cadena principal.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "lineal" significa la completa ausencia de ramificación, reticulación o retromordida. Tal como se utiliza en el presente documento, "sustancialmente lineal" puede incluir compuestos donde la cadena principal tiene menos de 1,0 % (calculado según el número de unidades de monómero ramificadas dividido por el número total de unidades de monómero) de ramificación y reticulación, o menos de 0,5 % de ramificación y reticulación, o menos de 0,01 % de ramificación y reticulación.

10 En un aspecto, la invención se refiere a un método para producir directamente una forma en polvo en masa de poliacetileno a través de un proceso de polimerización en fase gaseosa de acetileno.

15 La polimerización en fase gaseosa de acetileno puede llevarse a cabo (a) proporcionando un reactor que tiene una cámara de reacción, (b) proporcionando dentro de la cámara de reacción un iniciador de polimerización y una atmósfera gaseosa inerte para acetileno, (c) proporcionando una fuente de acetileno gaseosa que tiene una sustancial ausencia de disolvente en la atmósfera inerte dentro de la cámara de reacción, y (d) manteniendo la cámara de reacción a una temperatura y presión que promueve la polimerización durante un tiempo de residencia suficiente para permitir que el acetileno gaseoso se polimerice en poliacetileno.

20 El reactor para la polimerización en fase gaseosa de acetileno puede ser cualquier tipo de reactor adecuado para reacciones gaseosas. Entre los ejemplos específicos de reactores adecuados se incluyen reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluido y reactores de lecho en agitación.

25 Cuando se diseña la cámara de reactor, generalmente, será más deseable la cámara de reactor que proporcione mejor difusión. Cuanto mejor sea la difusión a través del reactor, más alta será la posibilidad de que el monómero de acetileno entre en contacto con el iniciador de polimerización, que propaga la polimerización. Naturalmente, dependiendo de las propiedades deseadas del producto de poliacetileno final, se pueden emplear cámaras de reactor que tienen diferentes velocidades de difusión.

30 Debido a la naturaleza altamente reactiva de acetileno, la cámara de reacción del reactor puede rellenarse con una atmósfera inerte para prevenir reacciones secundarias no deseadas, tales como reacciones de oxidación. Algunos tipos de atmósferas gaseosas inertes adecuadas para los procesos incluyen nitrógeno altamente puro y gas argón. La cámara de reacción puede evacuarse completamente también de toda la atmósfera gaseosa antes de la introducción del gas monómero de acetileno, de tal modo que el gas monómero de acetileno sea el único gas
35 presente durante la reacción.

La polimerización en fase gaseosa de la presente invención es un proceso heterogéneo. Se entiende por "heterogéneo" que el acetileno gaseoso se polimeriza sobre un catalizador sólido.

40 Los catalizadores sólidos adecuados para la presente invención pueden comprender metales de transición (elementos de los grupos 3 a 12 de la tabla periódica), tales como por ejemplo titanio, níquel y rodio. El catalizador puede estar soportado o no. Los soportes adecuados pueden comprender metales alcalinos (elementos del grupo 1 de la tabla periódica), metales alcalinotérreos (elementos del grupo 2 de la tabla periódica) o un elemento de la tabla periódica de los grupos 13-16. Entre los ejemplos de soporte se pueden incluir magnesio y silicio. El catalizador
45 sólido de metal de transición puede ser un pre-catalizador que puede activarse a través de un metal de post-transición (Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi), tales como por ejemplo aluminio.

En una realización, la polimerización puede emplear un catalizador soportado sólido tradicional, como un catalizador de tipo Ziegler Natta. Por ejemplo, el catalizador sólido puede ser un catalizador soportado sólido a base de compuestos de titanio o un catalizador de metaloceno. En una realización, el catalizador empleado puede ser un catalizador soportado sólido a base de compuestos de titanio.

55 El catalizador soportado sólido comprende un pre-catalizador de titanio. Entre los compuestos de titanio adecuados para la presente invención como pre-catalizadores se incluyen compuestos de alcóxido de titanio que tienen la fórmula TiX_4 , donde X es OR, donde R puede ser cualquier grupo alquilo de 1 a 32 átomos de carbono. Entre los ejemplos de compuestos de alcóxido de titanio de la presente realización se incluyen n-butóxido de titanio ($Ti(OBu^n)_4$) e isopropóxido de titanio ($Ti(OPr^i)_4$).

60 El catalizador soportado sólido que comprende un compuesto de titanio se activa a través de un compuesto de activación de organoaluminio, ya sea antes como después de soportar el compuesto de titanio sobre un soporte sólido. Entre los ejemplos de compuestos de activación de organoaluminio se pueden incluir compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula $AlR_xCl_{(3-x)}$ o la fórmula $Al(R)_3$, donde R puede ser un grupo alquilo de 1 a 32 átomos de carbono y x puede ser 1-3. La activación puede tener lugar por reacción del compuesto de titanio con el compuesto de activación de organoaluminio en una solución disolvente, como hexano. La solución disolvente puede
65 evaporarse después.

Entre los soportes sólidos pueden incluirse por ejemplo, $MgCl_2$, sílice, alúmina, sílice-alúminas, zeolita y arcillas. El precursor de catalizador puede impregnarse sobre el soporte sólido a través de métodos conocidos en la técnica, tales como impregnación en solución o impregnación a humedad incipiente. En la impregnación en solución, se trata una suspensión del soporte sólido con una solución del pre-catalizador (p.ej., alcóxido de titanio) y a continuación, se activa el material resultante (p.ej., mediante compuesto de organoaluminio) en condiciones que conviertan el pre-catalizador (generalmente una sal metálica) a un estado más activo. En el método a humedad incipiente, se disuelve el pre-catalizador de metal activo en una solución acuosa u orgánica. A continuación, se añade la solución que contiene metal a un soporte de catalizador que contiene el mismo volumen de poro que el volumen de la solución que se había añadido. La acción capilar extra la solución hacia los poros. El catalizador puede secarse entonces y calcinarse para eliminar los componentes volátiles dentro de la solución depositando el metal sobre la superficie de catalizador.

Entre los ejemplos de catalizadores soportados sólidos específicos contemplados dentro de la presente invención se incluyen $Ti(OBu^n)_4/MgCl_2 - AlEt_3$, y $Ti(OBu^n)_4/SiO_2 - Al(Bu^1_3)$. En ciertas circunstancias, el catalizador puede aglomerarse durante el procesamiento. Los autores de la invención han observado que un sistema de co-catalizador de trietilaluminio (TEAL o $AlEt_3$) y metilaluminoxano (MAO o $(Al(CH_3)O)_n$) como el activador puede minimizar la aglomeración y proporcionar actividad catalítica deseable. Por tanto, en otra realización, el catalizador soportado sólido puede comprender $Ti(OBu^n)_4/MgCl_2 - (AlEt_3)/((Al(CH_3)O)_n)$.

Los autores de la invención han observado que la relación entre el compuesto de activación y el pre-catalizador puede afectar la forma del producto. A relaciones entre el compuesto de activación y el pre-catalizador por encima de 1, es decir, más compuesto de activación presente que pre-catalizador, se ha descubierto que tiene lugar más prevalentemente la ramificación del polímero. A relaciones por debajo de 1, es decir, más pre-catalizador presente que compuesto de activación, se ha descubierto que se podría minimizar o eliminar completamente la ramificación en el producto de polímero final, y que se podrían completar polimerizaciones de peso molecular más alto.

Sin pretender vincularse a teoría alguna, se contempla que una relación entre el compuesto de activación y el pre-catalizador más baja ayuda a asegurar que solamente están activos sitios específicos en el pre-catalizador para la polimerización evitando que se inicien e interactúen un exceso de cadenas de polímero.

En el presente documento se describe un compuesto de activación, de tal modo que el catalizador soportado sólido presenta relaciones entre el compuesto de activación y el pre-catalizador entre aproximadamente 4/1 y aproximadamente 1, o de aproximadamente 3/1 a aproximadamente 1 o entre aproximadamente 2/1 y aproximadamente 1. En una realización alternativa, el compuesto de activación puede emplearse de tal modo que el catalizador soportado sólido presenta relaciones entre el compuesto de activación y el pre-catalizador entre aproximadamente 1/4 y aproximadamente 1 o entre aproximadamente 1/3 y aproximadamente 1 o entre aproximadamente 1/2 y aproximadamente 1.

Se ha observado que los catalizadores soportados sólidos que comprenden un compuesto de activación de organoaluminio y un pre-catalizador de alcóxido de titanio, como por ejemplo $Ti(OBu^n)_4/MgCl_2 - AlEt_3$, y $Ti(OBu^n)_4/SiO_2 - Al(Bu^1_3)$, que tienen una relación entre aluminio y titanio (Al:Ti) entre aproximadamente 1/4 y aproximadamente 1 o aproximadamente 1/3 y aproximadamente 1 pueden producir poliacetileno que tiene una ramificación carbono-carbono y una reticulación carbono-carbono de menos de 5 % o menos de 3 % o menos de 1 % y, en algunas realizaciones, puede producir poliacetileno sin ramificar completamente.

La reacción de polimerización se puede iniciar dentro de un amplio intervalo de temperatura que promueva la polimerización. La temperatura de promoción de la polimerización para el lecho de reacción en el proceso de la invención puede partir de aproximadamente 4,4 °C (aproximadamente 40 °F) a aproximadamente 48,9 °C (aproximadamente 120 °F). En ciertas realizaciones la temperatura puede partir de aproximadamente 10 °C (50 °F) a aproximadamente 46,1 °C (115 °F) o de aproximadamente 15,5 °C (60 °F) a aproximadamente 43,3 °C (110 °F), o de aproximadamente 21,1 °C (70 °F) a aproximadamente 40,5 °C (105 °F). En algunas realizaciones se puede iniciar la reacción a aproximadamente 26,6 °C, 32,2 °C, 37,7 °C (80 °F, 90 °F o 100 °F). Es de esperar que la reacción de polimerización haga que la temperatura dentro del reactor se eleve desde la temperatura de promoción de la temperatura de partida.

La reacción de polimerización también puede llevarse a cabo a una presión que promueva la polimerización. Preferentemente, se lleva a cabo la reacción a una presión aproximadamente atmosférica, es decir, la presión atmosférica en el emplazamiento del reactor. Sin embargo, es posible aplicar un ligero vacío. Asimismo, dada la inestabilidad y explosividad del acetileno a presión, la presión de promoción de la polimerización deberá mantenerse por debajo de 103,4 kPa (15 psig). Por tanto la presión de promoción de polimerización, en una realización puede ser de aproximadamente 0,0 kPa (0,0 psig) a aproximadamente 103,4 kPa o de aproximadamente 3,4 kPa (0,5 psig) a aproximadamente 68,9 kPa (10 psig) o de aproximadamente 6,89 kPa (1 psig) a aproximadamente 34,4 kPa (5 psig).

El tiempo de residencia para la reacción de polimerización puede variar. Generalmente, cuando la temperatura de la reacción se nivela, puede ser una indicación de que se ha completado la reacción de polimerización. Si bien la

reacción de polimerización puede dejarse reaccionar durante días, se puede completar la reacción en aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas.

Preferentemente, la polimerización tiene lugar en completa ausencia de disolvente. Sin embargo, generalmente se proporciona acetileno en un disolvente, como acetona. Por tanto, en una realización, la polimerización tiene lugar en sustancial ausencia de disolvente. Tal como se utiliza en el presente documento, sustancial ausencia de disolvente significa que la polimerización puede tener lugar con cantidades traza de disolvente residual de acetileno suministrado a niveles que corresponden a las limitaciones de los procesos de eliminación de disolvente conocidos en la técnica.

En ciertas realizaciones, el reactor puede incluir agua y sistemas de depuración de acetona. Por ejemplo, se pueden añadir una torre de tamiz molecular de alta capacidad, una trampilla fría, una trampilla de carbono activo y combinaciones de los mismos a la corriente de alimentación para aumentar la pureza del monómero de acetileno alimentado.

El producto de poliacetileno puede utilizarse como tal con el catalizador residual o se puede purificar el producto en etapas adicionales, como pueda ser eliminando el catalizador a través de cualquiera de los procedimientos conocidos entre las personas expertas en la materia (p.ej., lavado con agua).

Además, se puede seguir procesando el producto de poliacetileno para añadir grupos funcionales en los carbonos etilénicamente insaturados. La funcionalización del poliacetileno se puede conseguir en una realización haciendo reaccionar el poliacetileno en una atmósfera del compuesto funcional. La reacción de funcionalización puede completarse en una atmósfera gaseosa, en un baño líquido o en una combinación de ambos. Preferentemente, la reacción de funcionalización se completa en una atmósfera gaseosa introduciendo el poliacetileno en una cámara de reactor evacuada y limpia y bombeando el compuesto de funcionalización como un gas.

La reacción de funcionalización puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperatura y presión. De manera similar a la producción del poliacetileno en fase gaseosa, la funcionalización en fase gaseosa se puede llevar a cabo dentro de un amplio intervalo de temperatura de promoción de la funcionalización. La temperatura de promoción de la funcionalización para poliacetileno puede ser de aproximadamente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-40\text{ }^{\circ}\text{F}$) a aproximadamente $121,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente $250\text{ }^{\circ}\text{F}$). En ciertas realizaciones, la temperatura puede ser de aproximadamente $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0\text{ }^{\circ}\text{F}$) a aproximadamente $93,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($200\text{ }^{\circ}\text{F}$) o de aproximadamente $(-6,6\text{ }^{\circ}\text{C})\text{ }20\text{ }^{\circ}\text{F}$ a aproximadamente $65,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($150\text{ }^{\circ}\text{F}$). En una realización preferente, la temperatura de promoción de funcionalización puede ser de aproximadamente $4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($40\text{ }^{\circ}\text{F}$) a aproximadamente $37,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($100\text{ }^{\circ}\text{F}$). En una realización preferente, la funcionalización puede llevarse a cabo a temperatura ambiente.

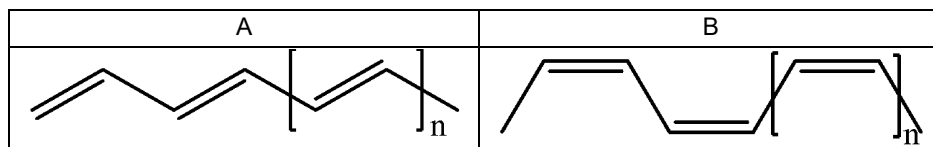
La reacción de funcionalización también puede llevarse a cabo a una presión de promoción de la funcionalización. Para mayor facilidad y rentabilidad, la funcionalización se lleva a cabo preferentemente a aproximadamente la presión atmosférica. Al igual que con la polimerización, se puede aplicar también un ligero vacío. Debe apreciarse que, cuanto más alta sea la presión en el reactor, mayor es la reactividad de funcionalización.

El tiempo de residencia para la reacción de funcionalización puede variar. Generalmente, cuando se nivela la temperatura de la funcionalización, puede ser una indicación de que se ha completado la funcionalización. Si bien es posible dejar que la funcionalización reaccione durante días, la reacción de funcionalización puede completarse en aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas.

La funcionalización puede tener lugar también empapando el poliacetileno en un baño líquido del material de funcionalización. La funcionalización en baño líquido puede ser un pre-tratamiento, un post-tratamiento o una alternativa a la funcionalización en fase gaseosa.

En una realización, puede producirse el compuesto CPA por cloración de un polímero de poliacetileno. Por ejemplo, se puede clorar polímero de poliacetileno en la fase gaseosa, seguido de post-tratamiento del producto clorado en un baño de cloro líquido durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 1 día.

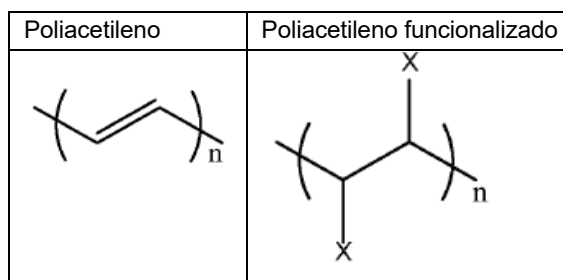
El proceso que se ha descrito puede producir verdadero polímero de poliacetileno y un polímero poli[1,2-acetileno di-funcionalizado]. Un verdadero polímero poliacetileno consiste en una cadena larga de átomos de carbono estructurados en unidades de enlaces dobles CH alternados. Esquemáticamente, el verdadero poliacetileno puede ilustrarse mediante unidades de repetición en las fórmulas A y B o mezclas de las mismas, donde las unidades de repetición en A representan el isómero *trans*-y las unidades de repetición B representan el isómero *cis*-.



El número de unidades de monómero, n, del compuesto de poliacetileno producidas será suficientemente alto para que el compuesto se considere un polímero, en oposición a un oligómero. Generalmente, n es superior a 10 para que un compuesto se considere un polímero. En el compuesto de poliacetileno de la presente realización, n puede ser superior a 10 y, preferentemente, puede ser 50 o superior, 75 o superior o 100 o superior. En una realización, n puede ser 300 o superior, 500 o superior, 1000 o superior o n puede ser 1500 o superior.

En una realización preferente, se puede caracterizar el poliacetileno como completamente desprovisto de disolvente. En otra realización, el poliacetileno puede estar sustancialmente desprovisto de disolvente. En otras realizaciones, el poliacetileno puede ser lineal o sustancialmente lineal.

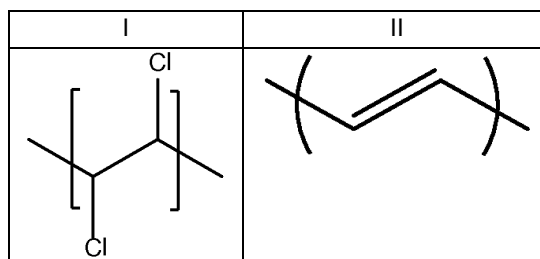
El poliacetileno, al igual que el acetileno precursor, puede ser altamente reactivo. Siendo así, la mayoría de los métodos de caracterización del poliacetileno hacen que reaccione y cambie de forma. Por tanto, el poliacetileno no se puede caracterizar fácilmente. Sin embargo, poli(acetileno di-funcionalizado) es muy similar al poliacetileno. Dado que la diferencia entre poli(acetileno di-funcionalizado) y poliacetileno es solamente dos grupos funcionales X, tal como se muestra a continuación



es posible deducir fácilmente propiedades como el peso molecular y la estructura atómica a partir de una versión funcionalizada.

Un ejemplo de poli(acetileno di-funcionalizado) empleado para fines de caracterización puede ser poli(acetileno di-clorado) (CPA). El CPA se puede caracterizar analizarse fácilmente, por ejemplo, a través de análisis de CPG, C¹³-RMN, FTIR, XRD y MEB.

CPA de acuerdo con un aspecto de la invención comprende unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno, tal como se muestra en la fórmula) o unidades de repetición de fórmula I junto con unidades de repetición equivalentes al acetileno de fórmula II.



Tal como se utiliza en el presente documento, el término CPA o compuesto CPA se refiere a un polímero o bien de unidades de repetición de fórmula I o bien de unidades de repetición de fórmula I o de fórmula II. El compuesto CPA de acuerdo con la invención que contiene principalmente unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno y unidades de repetición equivalentes a acetileno es indicativo de que el precursor PA era verdadero PA consistente esencialmente en unidades de repetición equivalentes a acetileno. Se entiende por "principalmente" unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno y unidades de repetición equivalentes a acetileno que solamente las unidades de CHCl y las unidades equivalentes a acetileno son detectables dentro de los límites de detección de C¹³ RMN. La C¹³ RMN detecta generalmente elementos presentes a aproximadamente 5 % en moles, o más, o 4 % en moles o más y, frecuentemente 3 % en moles o más o incluso 2 % en moles o más y a veces incluso 1 % en moles o más. Por lo tanto "principalmente" significa que está(n) presente(s) los componentes principales en una suma de cantidades de aproximadamente 95 % en moles o más, o 96 % en moles o más o 97 % en moles o más. Preferentemente, el(los) componente(s) principales estará(n) presente(s) en una suma de cantidades de aproximadamente 98 % en moles o más y, lo más preferentemente, aproximadamente 99 % en moles o más. En el presente documento se contempla que PA y CPA contienen menos de 5 5 en moles o 4 % en moles o 3 % en moles y en algunos casos menos de 2 % en moles y, preferentemente, menos de 1 % en moles de cualquier unidad de repetición entre CCl, CCl₂, CH₂, CH₃ o cualquier otra unidad además de las unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno y unidades de repetición equivalentes a acetileno.

Como copolímero, el compuesto CPA puede ser un copolímero alternado, periódico, estadístico, aleatorio o de bloque. En una realización, el compuesto CPA puede ser un copolímero aleatorio o de bloque que tiene una relación molar según se determina por C^{13} RMN entre las unidades equivalentes a acetileno y las unidades de CHCl de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:12. En una realización, el compuesto CPA puede tener una relación entre las unidades equivalentes a acetileno y las unidades de CHCl de aproximadamente 1:7 a aproximadamente 1:11 o de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:10. Como copolímero, el compuesto CPA puede comprender aproximadamente 75 % en moles de CHCl (% de carbonos en la cadena principal que son CHCl) o aproximadamente 80 % en moles de CHCl. En una realización, el compuesto de CPA puede comprender más de 85 % en moles de CHCl o incluso más de 90 % en moles de CHCl. Cabe destacar que C^{13} RMN puede detectar enlaces doble carbono-carbono y enlaces carbono-cloro. Por lo tanto, la relación molar entre unidades equivalentes a acetileno y unidades de CHCl, así como el % en moles de CHCl se puede determinar fácilmente a partir del espectro de C^{13} RMN.

El Pm del compuesto de CPA, tal como se determina en CPG en disolvente THF, puede ser aproximadamente 1000 o más o aproximadamente 10.000 o más o 30.000 o más o 60.000 o más o 100.000 o más. El CPA puede tener también una polidispersidad (Pm/Mn) entre aproximadamente 1 y 6, o más de 1, o más de 2, o más de 3. En algunas realizaciones, la polidispersidad puede ser superior a 3,5 o más de 4. La polidispersidad se refiere al Pm dividido por el peso molecular promedio en número, Mn.

Dado que las unidades principales de 1,2-dicloroetieno y las unidades equivalentes de acetileno pueden estar presentes en el CPA tal como se contempla en el presente documento, el peso molecular de PA producido de acuerdo con el proceso de la invención puede deducirse a partir del análisis de CPG de una muestra de CPA. Por lo tanto el poliacetileno tal como se produce de acuerdo con el proceso de la invención puede tener un Pm por encima de aproximadamente 130 o 200 o 2000 y en algunos casos por encima de 3000 o incluso por encima de 4000. Preferentemente, el poliacetileno tiene un Pm por encima de 5000, 6000, 7000 o incluso 8000.

El compuesto CPA puede comprender más de 67,3 % en peso de cloro o incluso más de 67,5 % en peso, o más de 68 % en peso de cloro. En ciertas realizaciones, en contenido en cloro del compuesto CPA puede oscilar entre aproximadamente 67,3 % en peso y aproximadamente 73,14 % en peso del compuesto o entre aproximadamente 67,5 % en peso y aproximadamente 73,14 % en peso del compuesto o entre aproximadamente 68 % en peso y aproximadamente 73,14 % en peso del compuesto o aproximadamente 69 % en peso y aproximadamente 73,14 % en peso del compuesto. En una realización, el contenido en cloro puede ser aproximadamente 70,0 % en peso del compuesto CPA.

El compuesto CPA puede ser lineal o sustancialmente lineal.

El compuesto CPA y, por tanto, el compuesto PA, se puede caracterizar por ejemplo a través de C^{13} RMN y análisis FTIR. C^{13} RMN proporciona una determinación de la relación entre CHCl y las unidades equivalentes a acetileno, el % de insaturación presente y el % de Cl presente. Al emplear la secuencia de disociación-seleccionada-inversa, se puede obtener los espectros C^{13} disociados 1H cuantitativos, lo cual permite obtener el % en moles de cada especie descubierta en el espectro de RMN por integración normal de los picos. FTIR puede proporcionar pruebas de la presencia de unidades de acetileno *cis* (1328 cm^{-1} y 741 cm^{-1}) y *trans* (1289 cm^{-1} y 798 cm^{-1}) en poliacetileno, que desaparecen tras la cloración y son reemplazadas por un pico CHCl (en 798 cm^{-1}).

La Figura 1 muestra un análisis de C^{13} RMN típico obtenido empleando un espectrómetro Bruker AV de 200 MHz con adquisición durante toda la noche y secuencia de pulsos de disociación de protones seleccionada inversa a una velocidad de repetición de aproximadamente 5 segundos para un producto CPA producido en el proceso en fase gaseosa, tal como se mide en un disolvente tetra-cloroetano- d_2 a un límite de detección de 1 % en moles. Las personas expertas en la materia reconocerán que el pico con un máximo a aproximadamente 132 ppm representa un enlace CH=CH insaturado en el producto medido. Igualmente, se reconocerá que el pico que tiene un máximo a aproximadamente 62 ppm se debe a la presencia de CHCl en el producto. Se reconocerá también que el pico a 75 ppm se debe al disolvente utilizado en los análisis RMN (tetra-cloroetano- d_2) y el pico más a la derecha se debe a la referencia interna utilizada para la calibración. Dado que principalmente están presentes unidades de acetileno y unidades de CHCl en el compuesto CPA, se puede deducir que el producto de poliacetileno subyacente era verdadero poliacetileno lineal.

Con fines comparativos, la Figura 2 muestra un análisis de C^{13} RMN típico, en el que se emplea también una secuencia de disociación seleccionada inversa para CPVC. El análisis para un polímero CPVC típico muestra la presencia de unidades de CCl_2 (a entre aproximadamente 85-102 ppm), unidades CHCl (a entre aproximadamente 52-72 ppm) y unidades CH_2 (35-52 ppm).

Para mayor comparación, la Figura 3 muestra un análisis C^{13} RMN para un compuesto CPA preparado a través de un proceso en suspensión en DMF, tal como se publica en Eur. Poly. J., 2009, 45, p 1041. El autor da a conocer la presencia de unidades $CHCl_2$ (a aproximadamente 55 ppm), unidades CHCl (a entre aproximadamente 67,3-60,0 ppm), unidades CH_3 (a entre aproximadamente 16,5-14 ppm) y unidades CH_2 (a entre aproximadamente 45-22 ppm).

Una comparación de las Figuras proporciona una clara diferencia entre CPVC normal, CPA producido en suspensión y CPA producido de acuerdo con el proceso en fase gaseosa; concretamente, una ausencia cualquiera salvo unidades de repetición equivalentes a acetileno y unidades de CHCl en el poliacetileno clorado preparado en el proceso en fase gaseosa.

El compuesto CPA de la presente invención se puede caracterizar según una temperatura de transición vítrea (Tg) por encima de 134,5 °C a aproximadamente 270 °C o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 270 °C o de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 270 °C o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 270 °C, siendo 270 °C la Tg teórica para verdadero poli [1,2-dicloroetileno]. En una realización, el compuesto CPA tiene una Tg por encima de aproximadamente 165 °C o por encima de aproximadamente 185 °C o por encima de aproximadamente 200 °C.

La morfología del PA y CPA producido puede deducirse por el análisis MEB de poli(acetileno di-clorado). PA y CPA producido de acuerdo con un aspecto de la invención presentan una densa morfología pulverulenta.

El polímero CPA de fórmula I puede estar completamente desprovisto de disolvente o sustancialmente desprovisto de disolvente. Sustancialmente desprovisto de disolvente significa que el compuesto CPA contiene solamente cantidades traza de disolvente residual de los materiales de partida tal como se suministran, por ejemplo, a niveles que corresponden a las limitaciones de los procesos de eliminación de disolvente conocidos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1. Pre-catalizador de titanato de alquilo soportado sobre MgCl₂- heterogéneo.

Se prepara un compuesto de titanato de alquilo soportado de acuerdo con Soga, K; Miyoshi, K; Inoue, N. Synthetic Metals 1988, 24, 239-244 utilizando Ti(OBu)ⁿ₄ y MgCl₂ como soporte. Este compuesto se activa con Al(Et)₃.

Ejemplo comparativo 1

Se utiliza el catalizador preparado en el Ejemplo 1 para polimerizar acetileno en fase suspensión de acuerdo con el método descrito en Soga, K; Miyoshi, K; Inoue, N. Synthetic Metals 1988, 24, 239, utilizando tolueno como disolvente. El polímero negro resultante dio un espectro de infrarrojo en correspondencia con una mezcla de poliacetileno *cis*- y *trans*- (Fig. 4). A continuación, se cloró este polímero de acuerdo con el procedimiento descrito en Natta, G; Mazzanti, G; Corradini, P. Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 1958, 25, 3; y Cataldo, F. Eur. Polym. J. 1993, 29, 1635 para dar un producto sólido blancuzco. Este material dio un espectro de infrarrojo en correspondencia con poli(acetileno di-clorado) (Fig. 4). El catalizador tras la activación con Al(Et)₃ tenía una relación molar Al:Ti de 5,5.

Para el FTIR, se adquirieron espectros de reflectancia total atenuada (ATR) en el espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) Nicolet Nexus 670, a resolución 4 cm⁻¹ (al menos 1 punto de datos cada 2 cm⁻¹), utilizando apodización de Happ-Genzel sin carga cero, recogiendo 200 exploraciones co-añadidas para el fondo y los espectros de muestra. La ATR específica accesoria fue un Pike MIRacle™ (disponible de Pike Technologies) que estaba equipado con un cristal de germanio de ángulo de incidencia de 45 ° de único rebote. Se recogió el espectro del fondo del cristal de ATR sin muestra. Para el espectro de la muestra, se colocó una reducida cantidad de la muestra en polvo sobre la superficie del cristal de ATR y se utilizó un elemento de sujeción suministrado por el vendedor para presionar la muestra en íntimo contacto con el cristal; este elemento de sujeción emplea un embrague deslizante sensible a la presión de tal modo que se aplica la misma presión del elemento de sujeción nominal a cada muestra. Una vez adquiridos los espectros, se utilizó un sistema de datos FT-IR para indicar las posiciones de los picos de interés.

La suspensión espesa preparada presentó una morfología fibrosa, tal como se muestra en la Fig. 6 y presentó las propiedades que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1	
Tg °C	182
T _{descomp} °C	280
% C insaturado, C ¹³ RMN	21
% en peso Cl (teórico)	63,3
% cloración	~60

Ejemplo 2. Proceso en fase gaseosa de lecho fijo (no de acuerdo con la invención)

Se espolvorea el catalizador del Ejemplo 1 (1,2 g, 1,0 mmoles de Ti) sobre lana de vidrio, activada con Al(Et)₃ (0,33

g, 2,93 mmoles) y se coloca la mezcla resultante dentro de un reactor hervidor de resina de 500 ml bajo una atmósfera de N₂. A continuación, se carga el reactor con 1 atmósfera de acetileno filtrado y purificado desde un tanque de acetileno disuelto en acetona (gas Matheson) El sólido negro resultante da un espectro de infrarrojo que se corresponde con la mezcla de poliacetileno *cis*- y *trans* – (Fig. 5). Se evacúa el reactor y después se carga con 1 atmósfera de gas cloro, lo cual da como resultado la conversión del sólido negro en un sólido blanco, que proporciona un espectro de infrarrojo que se corresponde con poli(acetileno di-clorado) (Fig. 5).

10

El poli(acetileno di-clorado) producido presenta una densa morfología pulverulenta tal como se muestra en la Fig. 7 y las propiedades se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1	
T _g °C	180
T _{descomp} °C	304
% C insaturado, C ¹³ RMN	16
% en peso Cl	52,1
% cloración	~40

Ejemplos 3-9

15 **Preparación de catalizador**

Se activa un compuesto de Ti(n-Butóxido)₄ por reacción con un compuesto de activación de organoaluminio en una solución de hexano. A continuación, se impregna la solución en un soporte pre-tratado a humedad incipiente y se evapora el hexano. El catalizador activo final, que es un catalizador Ziegler-Natta soportado es un polvo de libre flujo.

20

Polimerización

Se lleva a cabo la polimerización de acetileno a presión atmosférica por fluidización del catalizador con nitrógeno o argón y, a continuación, introduciendo una cantidad controlada de gas acetileno purificada en el gas de fluidización. Se supervisa la temperatura del lecho de fluidización y se controla la velocidad de reacción ajustando la cantidad de acetileno presente en la mezcla gaseosa. Se lleva a cabo la polimerización durante 3 horas, momento en el cual se detiene la alimentación de acetileno. Se continúa el gas de fluidización inerte durante un período de tiempo para eliminar por purgado cualquier resto de acetileno. La observación a simple vista del lecho de fluidización durante la reacción demostró que el catalizador cambió el característico color negro del poliacetileno a los pocos minutos de iniciar la alimentación de acetileno.

30

Cloración

Se lleva a cabo la cloración del poliacetileno a presión atmosférica por fluidización del producto de reacción (poliacetileno todavía en el soporte de catalizador) con nitrógeno o argón e introduciendo después una cantidad controlada de gas cloro en el gas de fluidización. Se supervisa la temperatura del lecho de fluidización y se controla la velocidad de reacción ajustando la cantidad de cloro presente en la mezcla gaseosa. A medida que continúa la reacción, el polímero soportado cambia de negro a blanco, momento en el cual cae la velocidad de reacción rápidamente. A medida que disminuye la velocidad de reacción, se aumenta gradualmente la alimentación de cloro a 100 % y se mantiene hasta que la temperatura del lecho desciende a la temperatura ambiente. A continuación, se detiene la alimentación de cloro y el poliacetileno clorado se fluidiza con gas inerte para purgar cualquier resto de gas cloro. A continuación, se separa el CPA del soporte de sílice vertiendo primero la mezcla en agua desionizada para neutralizar cualquier resto de catalizador, secándola en un horno d vacío y vertiéndola después en THF (tetrahidrofurano) para disolver el CPA y eliminando por filtrado los sólidos. A continuación precipita CPA con MeOH (metanol) y se seca al vacío.

40

45

Se determina el contenido en cloro del polímero por C¹³ RMN. Se consigue un mayor aumento del contenido en cloro por reacción del CPA recuperado con cloro líquido -76 °C durante 3 horas.

50

Resultados

Te	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 8
% p Cl (RMN)	70,0	68,0	68,1	69,3	68,0	67,4	66,7
(CHCl/HC=CH)	11,6	7,0	7,1	9,6	7,0	6,2	5,5
			87,65				84,62
% mol CHCl	92,06	87,50 %	%	90,57	87,50 %	86,11 %	%
CDB (Tg)	203,7	174,9	187,0	188,7	141,0	188,2	191,8
Rx (Al/Ti)	0,27	0,30	0,22	0,244	0,244	0,325	0,27
(Rx Tem (C)	(32,2-43,3)	(29,4-40,5)	(25,5-32,2)	(25-48,9)	(25-48,9)	(25,5-28,33)	
(F)	(90-110)	(85-105)	(78-90)	(77-120)	(77-120)	(78-83)	
Temp. max	45 C	48,3 C	33,8 C	52,2 C	52,2 C	37,7	
	113 F	119 F	93 F	126 F	126 F	100 F	
CPG							
Pm	39718	30446	67566	33791	4065	33996	69155
Mn	9661	7183	9157	7243	1911	6208	11774
Mp	9837	9093	8016	8325	2200	7003	10643
Pm/Mn	4,11	4,24	7,38	4,67	2,13	5,48	5,87

- 5 Si bien se ha explicado la invención en relación con las realizaciones preferentes, debe entenderse que para las personas expertas en la materia serán evidentes varias modificaciones de la misma tras la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que se pretende que la invención divulgada en el presente documento cubra dichas modificaciones tal como entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un poliacetileno de fórmula $(C_2H_2)_n$, donde n es superior a 10 y donde el poliacetileno está en forma de un polvo en masa, obtenido a través de un proceso que comprende la polimerización en fase gaseosa de acetileno en presencia de un catalizador soportado que comprende un soporte sólido, un pre-catalizador de alcóxido de titanio y un compuesto de activación de organoaluminio, donde la relación molar entre el compuesto de activación y el pre-catalizador está por debajo de 1.
- 10 2. El poliacetileno de la reivindicación 1, que presenta una polidispersidad superior a 3,5.
- 15 3. Un proceso de producción de poliacetileno de fórmula $(C_2H_2)_n$, donde n es superior a 10, y donde el poliacetileno está en forma de un polvo en masa, comprendiendo dicho proceso una polimerización en fase gaseosa de acetileno en presencia de un catalizador soportado que comprende un soporte sólido, un pre-catalizador de alcóxido de titanio y un compuesto de activación de organoaluminio, donde la relación molar entre el compuesto de activación y el pre-catalizador está por debajo de 1.
- 20 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el proceso se inicia a una temperatura comprendida entre 4,4 °C 48,9 °C (40 °F y 120 °F).
- 25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, donde el proceso se inicia a presión atmosférica.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde el catalizador es $Ti(OBu^n)_4/MgCl_2-AlEt_3$ o donde el catalizador es $Ti(OBu^n)_4/SiO_2-Al(Bu^l)_3$.
- 30 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, donde el catalizador se prepara teniendo una relación Al/Ti de 1/ 4 o por debajo de 1,0.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, seguido de cloración del poliacetileno.
- 35 9. El proceso de la reivindicación 8, donde la cloración comprende una cloración en fase gaseosa, o donde la cloración comprende cloración en un baño de cloro líquido.
10. Poliacetileno clorado constituido de unidades de repetición equivalentes a 1,2-dicloroetileno y unidades de repetición equivalentes a acetileno y que están en forma de un polvo en masa obtenido a través del proceso tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9.
- 40 11. El poliacetileno clorado de la reivindicación 10 y que está clorado a un nivel de al menos 67,3 % en peso de cloro, tal como se determina por C^{13} RMN.
12. El poliacetileno clorado de cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 que tiene un Pm, tal como se mide por CPG de al menos 30.000 g/mol.

Figura 1 - C^{13} RMN para poliacetileno clorado

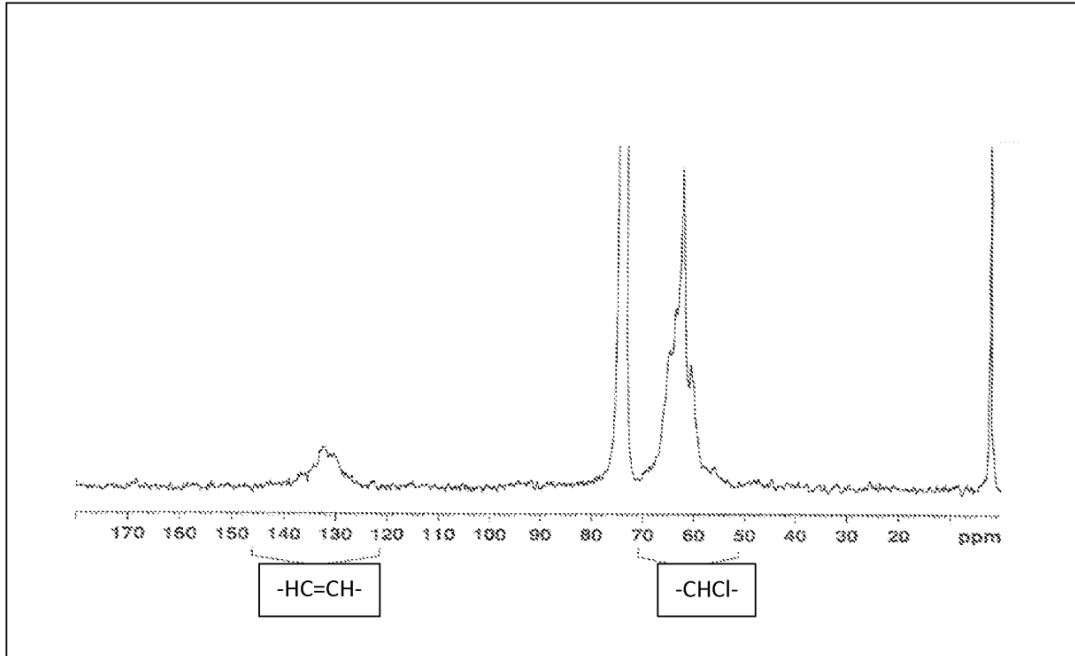


Figura 2 - C^{13} RMN para CPVC

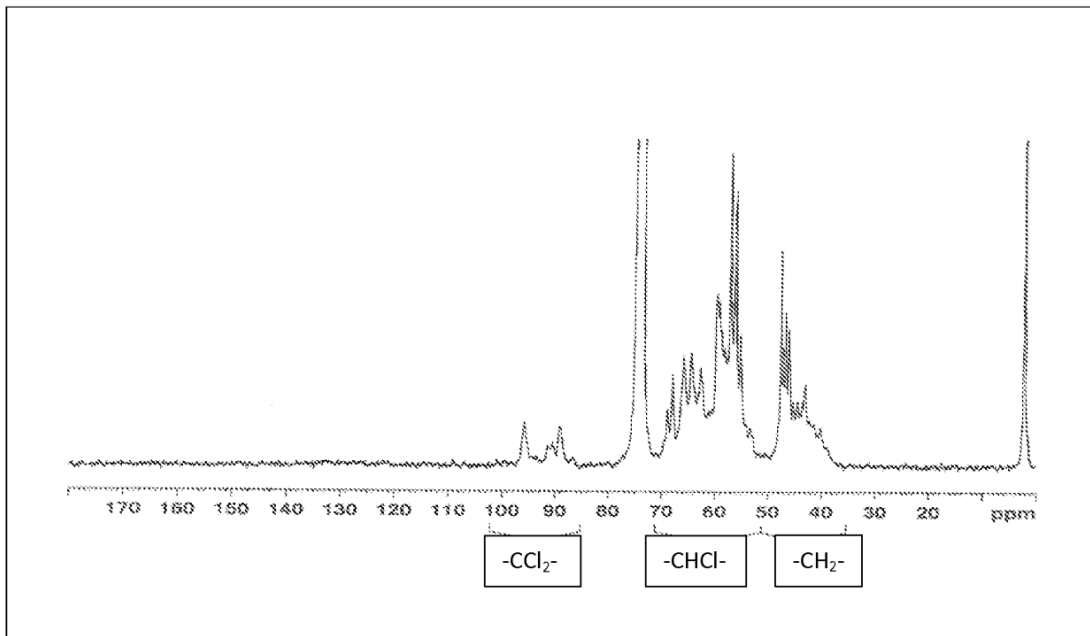


Figura 3 C^{13} RMN para CPA preparado por proceso de suspensión en DMF

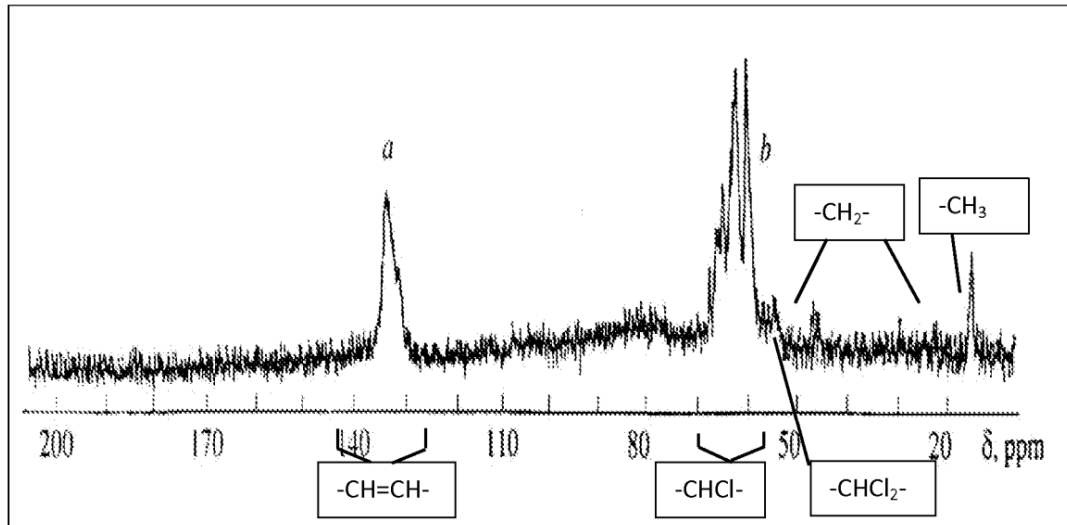


Figura 4 – FTIR para CPA producido por suspensión del ejemplo comparativo

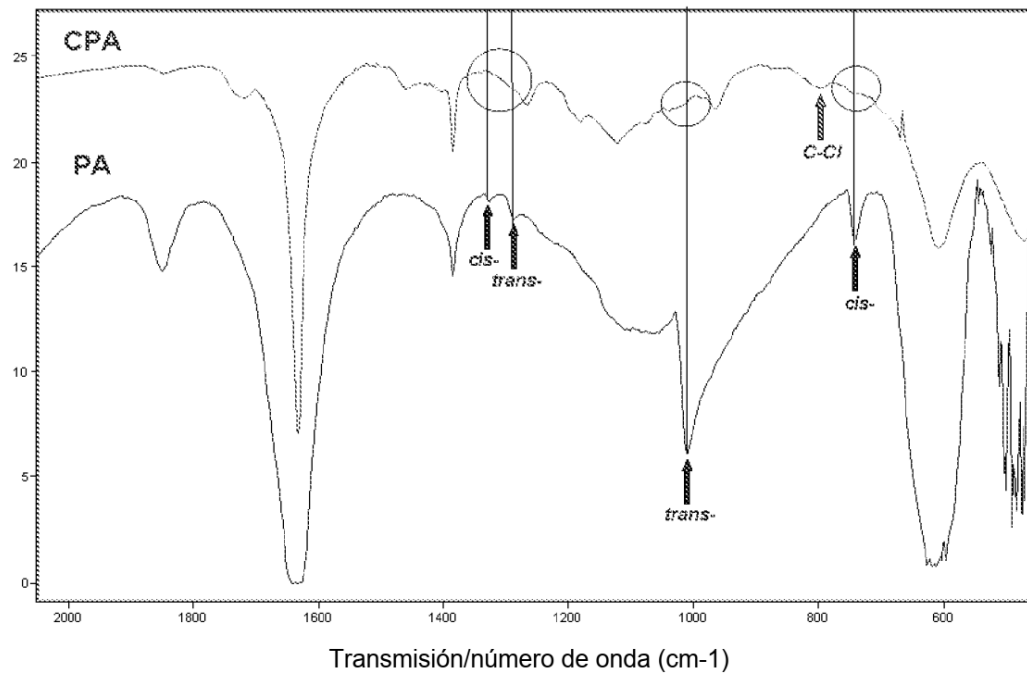


Figura 5 – FTIR para CPA producido en fase gaseosa del ejemplo

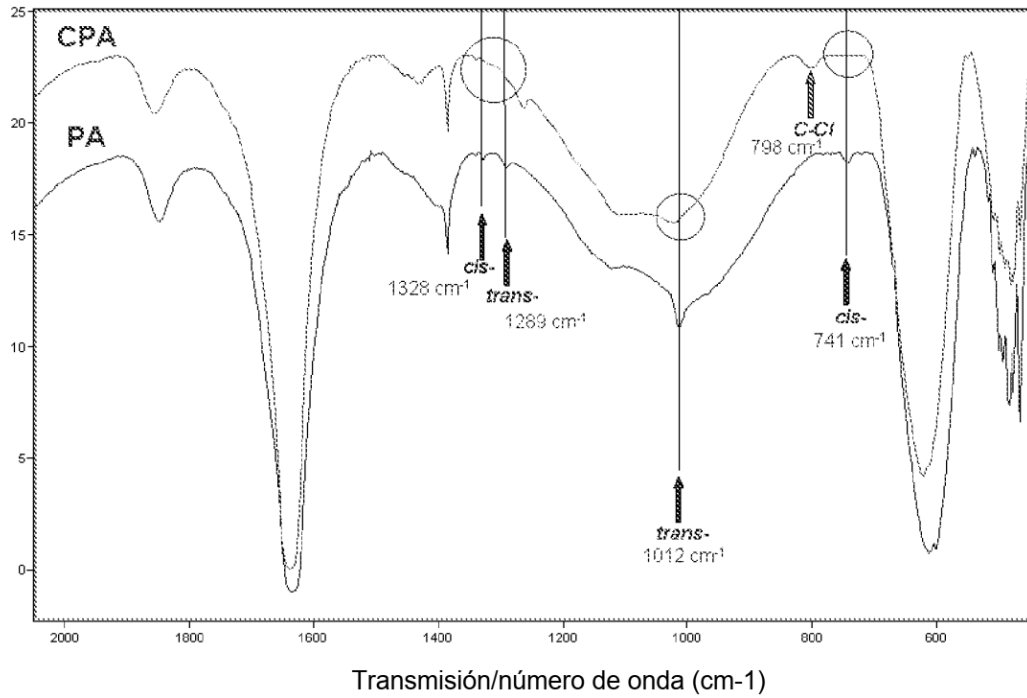


Figura 6 - MEB para CPA producido por suspensión del ejemplo comparativo

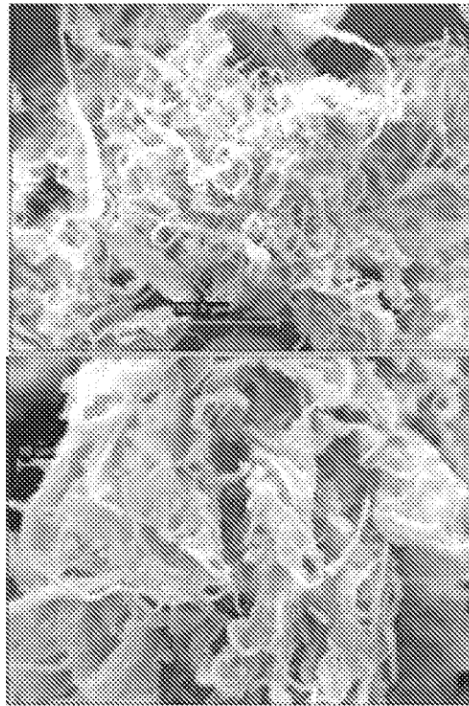


Figura 7 – MEB para CPA producido por fase gaseosa del ejemplo

