



260249

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

por "PROCEDIMIENTO PARA REGULAR EL PESO MOLECULAR DE COPOLIMÉ-
ROS DE ETILENO/PROPILENO Y ETILENO/BUTENO", a favor de la firma
italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) Via F. Turati 18, y
DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en
MULHEIM/RUHR (Alemania) Kaiser-Wilhelm-Platz 1.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para re-
gular el peso molecular de productos obtenidos por copolime-
rización de etileno/propileno y etileno/buteno con ayuda de
un catalizador basado en derivados organometálicos y compues-
tos de metales de transición.

5.

Se conocen ya procedimientos para preparar copolíme-
ros de etileno con propileno o buteno a temperaturas relati-
vamente elevadas en presencia de un catalizador obtenido como
producto de reacción de un compuesto halogenado, soluble en
los hidrocarburos, de un metal de transición de los Grupos

10.

-2- 260249



IVa, Va, o VIa del Sistema Periódico, con un compuesto alquilometálico de un metal de los Grupos II o III.

5. En la preparación de copolímeros por medio de dichos procedimientos, se obtienen en general productos con un peso molecular muy elevado, y esto puede ser una desventaja porque vuelve más difícil su transformación en elastómeros y también porque empeora las propiedades de los elastómeros.

10. Se ha propuesto la regulación del peso molecular de los copolímeros efectuando la polimerización en presencia de hidrógeno. Sin embargo, tal procedimiento no está libre de inconvenientes, como por ejemplo la dificultad de mantener bajo control la cantidad exacta de hidrógeno presente durante el proceso de copolimerización y, por consiguiente, de regular el peso molecular del copolímero, ya que el peso molecular depende de la cantidad de hidrógeno presente durante la copolimerización.

20. Es sabido que el peso molecular de un homopolímero puede regularse polimerizando en presencia de un compuesto organometálico de un metal perteneciente a los Grupos I, II o III del Sistema Periódico que no sea el aluminio o el berilio, el cual se agrega a un catalizador convencional, por ejemplo un catalizador formado a base de $TiCl_3$ y un alquilaluminio.

25. Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que, si la copolimerización se efectúa en presencia de un compuesto organometálico o de un compuesto insoluble en el medio reaccional en las condiciones de formación del catalizador, de un metal de los Grupos I, II o III del Sistema Periódico, que no sea el aluminio o el berilio, se obtiene un copolímero cuyo peso molecular depende directamente, dentro de amplios límites, de la cantidad introducida de dicho compuesto.

30.

260249



5. La regulación del peso molecular del copolímero con dichos compuestos, en comparación con el uso del hidrógeno, tiene la ventaja de que la cantidad de regulador del peso molecular puede controlarse más fácilmente, en particular en un proceso continuo, lo que hace posible obtener productos dotados de un peso molecular comprendido dentro de los límites deseados.

10. Este invento proporciona un procedimiento para preparar copolímeros de etileno/propileno y etileno/buteno en presencia de un catalizador obtenido poniendo en contacto un compuesto halogenado, soluble en hidrocarburo, de un metal de transición de los Grupos IVa, Va o VIa del Sistema Periódico de Mendeleiev, con un compuesto alquilometálico de un metal de los Grupos II o III de dicho Sistema, en el cual procedimiento la copolimerización se efectúa en presencia de un regulador del peso molecular que comprende un compuesto organometálico, o de un compuesto insoluble en el medio reaccional pero transformable en un compuesto organometálico soluble en el medio reaccional en las condiciones de formación del catalizador, de un metal de los Grupos I, II o III del mencionado Sistema Periódico que no sea el aluminio o el berilio.

15.

20.

25. El peso molecular de los copolímeros obtenidos se regula por la cantidad de regulador introducida. La relación entre el regulador y los monómeros puede variarse dentro de amplios límites según el tipo de regulador que se emplee y según el peso molecular que se desee para el producto final.

La relación molar entre el regulador de peso molecular y los monómeros es convenientemente de $0,1 \times 10^{-5}$ a 50×10^{-5} , y de preferencia de 4×10^{-5} a 12×10^{-5} .

30. Particularmente adecuados para regular el peso molecu-



-4-

260249

lar de los copolímeros son los compuestos organometálicos de zinc, tales como por ejemplo los compuestos alquílicos de zinc, o los compuestos de zinc tales como los halogenuros zíncicos, que en las condiciones de formación del catalizador de polimerización se transforman en la cantidad correspondiente de compuestos organometálicos. Los compuestos de cadmio también son adecuados.

5. No se produce ninguna reducción en los rendimientos de producto obtenidos por gramo de catalizador. En realidad, se obtiene un rendimiento aumentado en algunos casos.

10. El examen infrarrojo de los productos obtenidos en presencia de cantidades progresivamente crecientes del regulador de peso molecular introducido, no revela variaciones en el contenido molar de propileno del copolímero (50% aproximadamente) en comparación con copolímero semejantes producidos en ausencia de zinc alquílico o en presencia de homopolímeros.

15. Los Ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar este invento.

20. EJEMPLO 1.

Se efectúa la polimerización en una autoclave de 7,5 litros, provista de agitador mecánico y camisa externa de refrigeración.

25. Se introducen 6,5 litros de propileno líquido y se saturan con etileno a -10°C hasta una presión de 5 atmósferas absolutas, de manera a obtener una composición molar de propileno/etileno en la fase líquida de 97/3, la cual se requiere para obtener un copolímero que contenga 50% de propileno por mol.

30. Se introduce luego en pequeñas porciones una solución



260249

en hidrocarburo de tetracloruro de vanadio, junto con una mezcla de derivados organometálicos de aluminio y zinc.

En esta serie de pruebas de polimerización, el catalizador consta de 0,13 g de VCl_4 y 0,52 g de $Al(i-C_4H_9)_3$.

5. La cantidad de zinc dietílico empleada en cada una de las pruebas figura en la Tabla 1.

$Zn(C_2H_5)_2$ g	Viscosidad intrínseca	Rendimiento g de polímero/g de VCl_4
-	10,8	3,600
0,25	7,1	3,500
0,50	4,2	3,500
1,00	3,4	3,350
1,50	2,1	3,250
2,50	1,2	2,900

La viscosidad intrínseca se determinó a $135^\circ C$ en tetrahidronaftaleno.

EJEMPLO 2.

10. Procediendo como en el Ejemplo 1, con las cantidades siguientes de los componentes individuales del catalizador:

0,13 g de VCl_4

0,51 g de $Al(i-C_4H_9)_3$

1,3 g de $ZnCl_2$ disuelto en heptano por reacción con

15. 3,77 g de $Al(i-C_4H_9)_3$

se obtuvieron, al cabo de unos 40 minutos de polimerización, 460 g de polímero (correspondientes a un rendimiento de 3500 de polímero/g de VCl_4) con una viscosidad intrínseca [?] de 4,75.



- 6 -

E J E M P L O 3.**260249**

Se efectúa la polimerización en una autoclave de 7,5 litros, provista de agitador mecánico y camisa externa de refrigeración.

5. Se introducen 6,5 litros de propileno líquido y se saturan con etileno a -10°C hasta una presión de 5 atmósferas absolutas, de manera a lograr una composición molar de propileno/etileno de 97/3, en la fase líquida, composición requerida para obtener un copolímero que contenga 50% de propileno por mol. Luego se introduce en pequeñas porciones una solución en hidrocarburo de tetracloruro vanádico de triisobutilaluminio y de cádmio dietílico.

10. Durante la prueba se mantiene constante la presión mediante la introducción continua de etileno. Después de polimerizar durante 40 minutos, se descarga el polímero.

15. El catalizador consta de 0,19 g de VCl_4 y 0,78 g de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$.

La cantidad de $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ figura en la Tabla 2.

T A B L A 2.

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ g	Viscosidad intrínseca	Rendimiento g de polímero/g de VCl_4
-	8,70	2,500
0,22	7,50	2,300
1,32	3,50	1,100



260249

La viscosidad intrínseca se determinó en tetrahidronaftaleno a 135°C.

E J E M P L O 4.

5. Se efectúa la polimerización en el mismo aparato del Ejemplo 1.

Se introducen 6,5 litros de buteno-1 líquido y se saturan con etileno a -10°C hasta una presión de 2,03 atmósferas absolutas.

10. En estas condiciones la composición molar buteno-1/etileno en la fase líquida es de 95/5.

El catalizador se prepara directamente en la autoclave por introducción simultánea de pequeñas porciones de los componentes individuales de los catalizadores, diluidos en heptano, en las cantidades siguientes:

15. 0,30 g de VCl_4 1,04 g de $Al(i-C_4H_9)_3$ y 1,5 g de $Zn(C_2H_5)_2$.

Durante toda la prueba se mantiene constante la presión por la introducción continua de etileno.

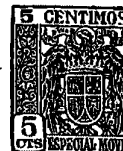
20. Al cabo de 1 hora aproximadamente, se obtienen 320 g de un polímero con una viscosidad intrínseca de 2,25, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C. El examen infrarrojo del polímero muestra un contenido de buteno-1 de 35% por mol.

Una prueba semejante, efectuada en las mismas condiciones pero en ausencia de $Zn(C_2H_5)_2$, dió 355 g de polímero con una viscosidad intrínseca de 6,0.

25. E J E M P L O 5.

En la tabla que sigue se indica la composición de las mezclas, las condiciones de vulcanización y las características de los productos vulcanizados obtenidos a base de 2 copolímeros dotados de las características siguientes:

- 8 - 280249



Copolímero C₂₃ (etileno/propileno): $[\eta] = 3,0$ (en tetrahidronaftaleno a 135°C)

porcentaje molecular de C₃ = 50%

copolímero C₂₄ (etileno/buteno): $[\eta] = 2,25$ (como antes)

porcentaje molecular de C₄ = 35%

Mezcla	C ₂₃	C ₂₄
Copolímero	partes 100	100
negro de humo HAF	" 50	50
azufre	" 0,3	0,3
peróxido de cumilo	" -	2,6
peróxido de cumilo butílico terciario	" 2,0	-

vulcanización a 165°C durante 40 minutos 30 minutos

Características del producto vulcanizado

	Resistencia a la tracción	Kg/cm ²	209	220
	elongación a la rotura	%	575	380
5.	módulo a 300%	Kg/cm ²	75	156
	elongación residual a 200%	%	10	12

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



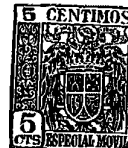
260249

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 12 981 del 31 de Julio de 1959:

1. Procedimiento para regular el peso molecular
5. de copolímeros de etileno/propileno y etileno/buteno operando en presencia de un catalizador, obtenido poniendo en contacto un compuesto halogenado, soluble en hidrocarburo, de un metal de transición de los Grupos IVa, Va o VIa del Sistema Periódico de Mendeleiev, con un compuesto alquilometálico de un
10. metal de los Grupos II o III de dicho Sistema, el cual procedimiento se caracteriza porque la copolimerización se efectúa en presencia de un regulador de peso molecular que comprende un compuesto organometálico de un metal, distinto al aluminio o al berilio, de los Grupos I, II o III del mencionado Sistema
15. Periódico, o de un compuesto de dicho metal, insoluble en el medio reaccional pero transformable en un compuesto organometálico soluble en el medio reaccional en las condiciones de formación del catalizador.
20. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el que el regulador es un compuesto organometálico de zinc o cadmio o un compuesto de zinc o cádmio insoluble en el medio reaccional, pero transformable en un compuesto organometálico soluble en el medio reaccional en las condiciones de formación del catalizador.
25. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación

260249



2, en el que se emplea un zinc alquílico.

4. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el que se emplea cloruro de zinc.

5. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, en el que se emplea zinc dietílico.

6. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, en el que se emplea un cádmio alquílico.

7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 6, en el que se emplea cádmio dietílico.

10. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar entre el regulador del peso molecular y los monómeros es de $0,1 \times 10^{-5}$ a 50×10^{-5} .

15. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 8, en el que la relación es de 4×10^{-5} a 12×10^{-5} .

10. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador se forma poniendo en contacto tetracloruro de vanadio y triisobutilaluminio.

20. Procedimiento para regular el peso molecular de copolímeros de etileno/propileno y etileno/buteno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, a 30 de Julio de 1960.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA y

KARL ZIEGLER.

p. a.

JAIME ISERN

d. r.

tr: sb

R/rm/pp.