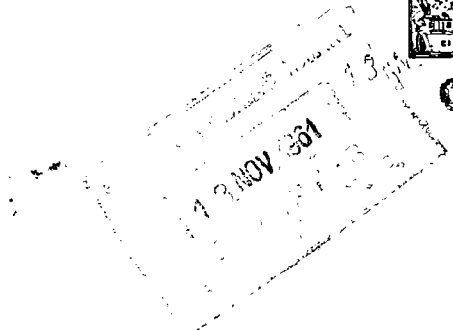


271969



271969

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS ELASTOMERICOS, LINEALES, AMORFOS Y DE PESO MOLECULAR ELEVADO" a favor de la firma italiana "MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, con domicilio en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros amorfos, lineales y de peso molecular elevado de monómeros olefínicos con diolefinas no conjugadas, y más particularmente a copolímeros en que las unidades monoméricas presentes en las macromoléculas se originan por polimerización de monómeros del tipo siguiente: etileno, alfa-olefinas de la fórmula general $RCH=CH_2$, en que R es un grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y diolefinas no conjugadas que contienen por lo menos una insaturación terminal.

5.

10.

271965



Estos productos constan de macromoléculas amorfas que contienen insaturaciones solamente en los grupos laterales y en las que están presentes unidades monoméricas de todos los monómeros empleados.

5. El invento se refiere también a un procedimiento para preparar dichos copolímeros empleando catalizadores particulares a base de ciertos compuestos de vanadio.

10. La preparación de copolímeros que contienen insaturaciones mediante la copolimerización de etileno o de alfa-olefinas alifáticas con dienos, y de preferencia dienos conjugados tales como el butadieno o el isopreno, se ha descrito ya.

15. Si en la homopolimerización de ciertas diolefinas no conjugadas, tales como, por ejemplo, el 1,5-hexadieno, el 1,6-heptadieno o el 2-metil-1,5-hexadieno, se emplean catalizadores preparados a base de haluros de compuestos de metales de transición y compuestos organometálicos, tales como, por ejemplo, los de tetracloruro de vanadio, tricloruro de vanadilo o tetracloruro de titanio, y trialkilos de aluminio (en general catalizadores heterogéneos que contienen una fase sólida insoluble o coloidalmente dispersa en la fase líquida en que se desarrolla la copolimerización), se produce la ciclización del dieno y se obtienen por consiguiente polímeros que contienen un núcleo de tipo cicloalquílico por cada unidad monomérica.

20. En estas circunstancias se desarrolla una clase particular de polimerización que se ha llamado "polimerización intermolecular e intramolecular".

25. Empleando los catalizadores antes mencionados, preparados a base de haluros de compuestos metálicos de

30.

271969



transición para provocar la copolimerización del etileno o de alfa-olefinas alifáticas con diolefinas no conjugadas, se obtienen los resultados siguientes:

5. 1. La velocidad de copolimerización es muy inferior a la que puede obtenerse actuando en las mismas circunstancias pero en ausencia del dieno no conjugado.
10. 2. Los rendimientos de copolímero, incluso después de largos períodos de polimerización, son muy inferiores a los rendimientos de copolímero (por ejemplo, del copolímero etileno/propileno) que pueden obtenerse actuando en ausencia del dieno no conjugado.
15. 3. Los productos brutos de copolimerización constan de mezclas de ter-polímeros y copolímeros que comprenden también copolímeros saturados de mono-olefinas entre si y que, cuando se someten a vulcanización empleando las mixturaciones y las técnicas normalmente usadas para los cauchos de insaturación baja, como por ejemplo el caucho de butilo, dan productos escasamente vulcanizados, que son por lo menos parcialmente solubles en los disolventes orgánicos y presentan en la
20. rotura deformaciones muy elevadas.

Ahora se ha descubierto que empleando sistemas catalíticos particulares es posible preparar copolímeros amorfos lineales, con peso molecular superior a 20.000, de diolefinas no conjugadas, dotadas por lo menos de una insaturación terminal, con etileno y/o alfa-olefinas de la fórmula general $RCH=CH_2$, en que R es un grupo alkilo de 1 a 6 átomos de carbono; dichos copolímeros constan de macromoléculas que contienen unidades derivadas de la

25. polimerización de todos los monómeros usados y las unidades
- 30.

271969

13



diolefinicas muestran insaturación predominantemente en los grupos laterales.

En este sentido, los productos de copolimerización que constituyen un objeto de este invento pueden definirse como "homogéneos".

5.

Por ejemplo, copolimerizando una mezcla de etileno, propileno y 1,5-hexadieno, o de etileno, propileno y 2-metil-1,4-pentadieno, o de etileno, propileno y 1,4-hexadieno, según las condiciones del procedimiento de este invento, se obtiene un producto bruto de copolimerización que consta de macromoléculas que contienen cada una unidades monoméricas de etileno, propileno y la diolefina.

10.

Dichos copolímeros son completamente extractables con n-heptano hirviente. La homogeneidad de los copolímeros obtenidos según el procedimiento de este invento se demuestra por la similaridad de todas las fracciones que pueden obtenerse de ellos por precipitación fraccionada menudamente y por el hecho de que pueden vulcanizarse empleando las mezclas y las técnicas normalmente usadas para vulcanizar los cauchos insaturados, de preferencia con insaturación baja, como el caucho de butilo.

15.

20.

Los productos vulcanizados así obtenidos son completamente insolubles en los disolventes orgánicos y sólo se imbiben en grado limitado por obra de algunos de dichos disolventes. Además, los cauchos vulcanizados así obtenidos presentan una resistencia mecánica muy buena y deformaciones muy limitadas a la rotura (véanse, v.g., los resultados de los ensayos mecánicos efectuados en los productos vulcanizados, en el ejemplo 1.)

25.



271969

Diolefinas no conjugadas que resultan aptas para obtener los copolímeros a que se refiere este invento, son:

- 5. - pentadieno-1,4
- 2-metil-1,4-pentadieno
- 1,5-hexadieno
- 2-metil-1,5-hexadieno
- 2-fenil-1,5-hexadieno
- 1,4-hexadieno
- 10. - 1,4-heptadieno
- 1,5-heptadieno
- 2-metil-1,6-heptadieno
- 1,6-heptadieno
- 1,5-octadieno
- 15. - 2,6-dimetil-1,7-octadieno
- 3,7-dimetil-1,6-octadieno.

Los sistemas catalíticos empleables en el procedimiento de este invento son solubles en los hidrocarburos que pueden emplearse como medio de copolimerización, tales como, por ejemplo, el n-heptano, el benceno o el tolueno o mezclas de éstos, y se preparan a base de a) monohaluros de dialkilaluminio, dihaluros de monoalkilaluminio, haluros de alquilberilio o mezclas de ellos, y b) compuestos de vanadio en que una, por lo menos de las valencias del metal está saturada por un átomo de oxígeno unido a un grupo orgánico.

20. Sumamente aptos como componentes del catalizador son los compuestos siguientes: triacetilacetato de vanadio, diacetilacetato de vanadilo, halogen-acetilacetatos de vanadilo (VOAc_2X , VOAcX_2), trialcóxidos de vanadilo y halogen-alcóxidos de vanadilo.

25. 30.

271969



5. Los sorprendentes resultados obtenidos efectuando la copolimerización según el procedimiento de este invento, deben atribuirse probablemente al hecho de que en presencia de los sistemas catalíticos de este invento el dieno α -conjugado se polimeriza predominantemente de tal modo que cada unidad monomérica contiene un enlace doble en el grupo lateral.

10. Así, por ejemplo en los ter-polímeros dialkilícos de etileno y propileno preparados según el procedimiento de este invento, pueden observarse en el espectro infrarrojo tanto una banda de absorción debida a insaturación alrededor de las 6 micras como una banda a 11 micras, atribuible a enlaces dobles de vinilo.

15. Estos resultados demuestran que el hexadieno se ha copolimerizado, por lo menos en grandísima extensión, con encadenamiento 1,2.

20. De manera semejante, en el espectro infrarrojo de los ter-polímeros que contienen 2-metil-1,5-hexadieno puede observarse claramente una absorción a 11,25 micras, la cual puede atribuirse a enlaces dobles de vinilideno.

El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre -80°C y 125°C .

25. En el caso de catalizadores preparados a base de triacetilacetatos de vanadio, diacetilacetato de vanadilo o halogen-acetilacetatos de vanadilo, para obtener grandes rendimientos de copolímero por unidad de peso del catalizador es conveniente efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas comprendidas entre 0° y -80°C , y de preferencia entre -10°C y -50°C . Procediendo en estas condiciones, los catalizadores presentan actividad mucho mayor que los mis-

30.



271969

mos sistemas catalíticos cuando se preparan a temperaturas más altas. Además, procediendo en la mencionada zona de temperatura, la actividad de los catalizadores se mantiene prácticamente inalterada respecto al tiempo.

5. Cuando se usan a temperaturas comprendidas entre 0° y 125°C catalizadores preparados a base de triacetilacetato de vanadio, trialcóxidos de vanadilo o halogen-alcóxidos de vanadilo, para obtener grandes rendimientos de copolímero es conveniente actuar en presencia de agentes formadores de complejos elegidos entre los éteres o los tioéteres que contienen por lo menos un grupo alquilo ramificado o un núcleo aromático o cicloalifático.

10. La cantidad de agente formador de complejo está comprendida, de preferencia, entre 0,05 y 1 mol por mol de haluro de alquilaluminio.

15. La actividad de los catalizadores empleados en el procedimiento que aquí se describe varía según la proporción molar de los compuestos integrantes empleados en la preparación del catalizador. Hemos descubierto que, empleando, por ejemplo, monocloruro de trietilaluminio y triacetilacetato de vanadio o un trialcóxido de vanadilo, es conveniente usar catalizadores en que la proporción molar del AlR_2Cl al compuesto de vanadio esté comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 4 y 20. Así, cuando se usa monofluoruro de dietilaluminio, la máxima actividad se

20. obtiene con una proporción molar de monofluoruro de dietilaluminio a compuesto de vanadio de 20 aproximadamente.

25. La copolimerización de este invento puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo constituido, por ejemplo, por butano, pentano, n-heptano,

30.



- tolueno, xileno o mezclas de estas materias. Se obtienen rendimientos de copolímero particularmente elevados si la copolimerización se efectúa en ausencia de disolventes y los monómeros se usan en estado líquido, por ejemplo en presencia de una solución etilénica de la mezcla de
5. alfa-olefina y diolefina no conjugada que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido. Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición, es conveniente actuar de modo que durante la copolimerización se mantenga constante, o lo más constante posible, la proporción
10. entre la concentración de los monómeros que han de copolimerizarse y que están presentes en la fase líquida reaccional. Con este objeto puede ser conveniente efectuar la copolimerización de modo continuo, o sea alimentando continuamente una mezcla de los monómeros que tenga composición
15. constante, y actuar con velocidades espaciales elevadas.

- El sistema catalítico empleado puede prepararse en ausencia de los monómeros, o bien los componentes del catalizador pueden mezclarse en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse. Los componentes del catalizador pueden alimentarse continuamente durante la polimerización. Variando la composición de la mezcla de monómeros, es posible variar la composición de los copolímeros dentro de amplios límites. Cuando se preparan copolímeros de
20. etileno con un dieno no conjugado, tal como por ejemplo el 1,5-hexadieno o el 1,4-pentadieno, para obtener materiales amorfos que tengan propiedades elastoméricas debe regularse la mezcla de los monómeros de modo que se obtengan copolímeros con un contenido de dieno relativamente alto, de
25. preferencia superior al 20% en peso.
- 30.



211010

5. Cuando se producen copolímeros de 3 monómeros, uno de los cuales es etileno, como por ejemplo copolímeros de etileno/propileno/1,5-hexadieno o etileno/1-buteno/2-metil-1,5-hexadieno, es conveniente introducir en las cadenas poliméricas una cantidad más baja de dieno, de 1 a 20, y de preferencia de 3 a 10, moles por ciento. Los copolímeros así producidos pueden vulcanizarse por los métodos normalmente empleados para los cauchos insaturados y mantener todavía las características de gran resistencia al envejecimiento y a la oxidación que son peculiares de los elastómeros constituidos por cauchos substancialmente saturados.

10. Empleando el procedimiento de este invento es así posible producir nuevos copolímeros brutos con propiedades elastoméricas muy interesantes, que pueden vulcanizarse por los métodos usados normalmente en la industria del caucho.

E J E M P L O 1.

15. La instalación reaccional consta de un gran tubo de ensayo con capacidad para 750 cc y de 5,5 cm de diámetro, provisto de tubo para carga y descarga de los gases, de agitador mecánico y de camisa termométrica.

20. El tubo para introducir los gases llega hasta el fondo del tubo de ensayo y termina con un diafragma poroso (de 3,5 cm de diámetro). La instalación se mantiene a la temperatura constante de -20°C ; se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y este disolvente se satura a -20°C pasando por él una mezcla que contiene propileno y etileno en una proporción molar de 4:1, con una velocidad de circulación de 200 litros normales por hora.

25.

30.



27

5. Luego se introducen 0,168 moles (20 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo). Mientras tanto se prepara el catalizador a -20°C mezclando una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 20 cc de tolueno anhidro con una solución de 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 20 cc de tolueno.

10. El catalizador se introduce en el aparato reaccional 1 minuto aproximadamente después de su preparación. La alimentación de la mezcla de etileno/propileno se prosigue con una velocidad de paso de 300 litros normales por hora.

7 minutos después de la introducción del catalizador, se depositan en la instalación reaccional otros 0,067 moles (8 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).

15. 12 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-naftilamina).

20. El producto se purifica en atmósfera de nitrógeno por sucesivos tratamientos con ácido clorhídrico acuoso y agua.

25. El producto se coagula luego completamente por adición de un exceso de una mezcla de acetona/metanol. Después de secado en vacío, el producto asciende a 25 g de un sólido blanco, de naturaleza cauchosa, que aparece completamente amorfo al examen con los rayos X.

Tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C , de 3,0 y es completamente extraíble con n-heptano hirviente.

30. En el espectro infrarrojo de este producto se hallan presentes las bandas de las insaturaciones a 6,08



micras aproximadamente y existen bandas a 10 micras y 11 micras que revelan la presencia de enlaces dobles de vinilo. La presencia de una dobladura en 6,9 micras indica que únicamente una pequeña porción de las unidades monoméricas de 1,5-hexadieno están copolimerizadas con ciclización.

5.

Del examen del espectro infrarrojo puede concluirse que este copolímero contiene aproximadamente 9 a 10% en peso de 1,5-hexadieno.

10.

100 partes en peso de terpolímero de etileno/propileno/dialilo se mezclan en un molino de rodillos de laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiouramo y

15.

0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

La mezcla obtenida se vulcaniza en una prensa durante 30 minutos, a 150°C, y se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

Resistencia a la tracción	43 kg/cm ²
20. Alargamiento de rotura	380%
Módulo a 300% de alargamiento	24 kg/cm ²
Deformación permanente después de la rotura	4%
Dureza Shore, escala A	57
25. Elasticidad de rebote a 25°C	65%.

25.

Si, además de los ingredientes antes mencionados, se añaden también 50 partes de negro de humo HAF y se vulcaniza la mezcla en las mismas condiciones, se obtienen las características siguientes:

30.

Resistencia a la tracción	250 kg/cm ²
---------------------------	------------------------



27159

Alargamiento de rotura	460%
Módulo a 300%	140 kg/cm ²
Deformación permanente a la rotura	20%
5. Dureza Shore, escala A	77
Elasticidad de rebote a 25°C	48%

E J E M P L O 2.

La copolimerización se efectúa en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

10. En la instalación reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,084 moles (10 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).

15. El catalizador se prepara tal como se ha descrito en detalle en el Ejemplo 1.

El producto, purificado y aislado en la forma indicada en el Ejemplo 1, asciende a 30 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso, que es amorfo al examen con los rayos X.

20. Presenta una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,5 y es completamente extraíble con n-heptano hirviente.

25. En el espectro infrarrojo de este producto están presentes las bandas de las insaturaciones a 6,08 micras aproximadamente y existen bandas a 11 micras que revelan la presencia de enlaces dobles de vinilo.

30. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/dialilo se mezclan en un molino de rodillos de laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametaltiouromo y

271689



0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

Luego se vulcaniza la mezcla en una prensa durante 30 minutos, a 150°C; de la lámina vulcanizada se preparan probetas para ensayos de tracción según la norma ASTM D 412-51T; se obtienen los resultados siguientes, determinados a 25°C:

5.	resistencia a la tracción	33 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	850%
	módulo a 300% de alargamiento	7 kg/cm ²
10.	deformación permanente a la rotura	30%
	dureza Shore, escala A	47
	elasticidad de rebote a 25°C	58%.

Si a la misma mezcla se añaden 50 partes de negro de humo HAF, vulcanizando a 150°C durante 30 minutos, se obtienen los valores siguientes:

15.	resistencia a la tracción	125 Kg/cm ²
	alargamiento de rotura	760%
	módulo a 300% de alargamiento	36 kg/cm ²
	deformación a la rotura	35%
20.	dureza Shore, escala A	62
	elasticidad de rebote a 25°C	40%.

E J E M P L O 3.

La copolimerización se efectúa en las condiciones del Ejemplo 1, pero se emplea 1,4-hexadieno como comonomero en lugar de dialilo.

En la instalación reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,07 moles de 1,4-hexadieno.

El catalizador se prepara tal como se ha descrito



271969

en el Ejemplo 1.

5 minutos después de la introducción del catalizador, se introducen otros 0,03 moles de 1,4-hexadieno. 15 minutos después de la introducción del catalizador se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de un antioxidante (fenil-naftilamina).

5.

El producto, purificado y aislado como se ha descrito en el Ejemplo 1, asciende a 20 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que es amorfo al examen con los rayos X.

10.

En el espectro infrarrojo son claramente visibles las bandas de las insaturaciones alrededor de 6,08 micras.

100 partes en peso de terpolímero de etileno/propileno/1,4-hexadieno se mezclan en un molino de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiluramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

15.

La mezcla así obtenida se vulcaniza en una prensa durante 30 minutos a 150°C, y se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

20.

resistencia a la tracción	40 kg/cm ²
alargamiento de rotura	450%
módulo a 300% de alargamiento	20 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	8%
25. dureza Shore, escala A	50
elasticidad de rebote a 25°C	60%.

E J E M P L O 4.

La copolimerización se efectúa en las condiciones del Ejemplo 1, pero se emplea 2-metil-1,5-hexadieno como comonómero en lugar del 1,5-hexadieno.

30.



En la instalación reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,09 moles (12 cc) de 2-metil-1,5-hexadieno. El catalizador se prepara tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

20 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contiene 0,2 g de antioxidante, (fenil-naftilamina).

10. Purificado y aislado en la forma descrita en el Ejemplo 1, el producto asciende a 29 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece amorfo al examen con los rayos X.

15. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,5-hexadieno se mezclan en un molino de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido láurico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiouramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol. Luego se vulcaniza la mezcla en prensa durante 30 minutos, a 150°C , y se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción	28 kg/cm ²
alargamiento de rotura	760%
25. módulo a 300% de alargamiento	7 kg/cm ²
deformación a la rotura	20%

EJEMPLO 5.

30. 50 cc de n-heptano se introducen en un matraz de vidrio de 250 cc, provisto de agitador mecánico, tubo para introducir y descargar los gases y camisa termomé-



27 6 9 13 NU

trica, y mantenido a temperatura constante de -20°C . Después de haber saturado este disolvente, a -20°C , con etileno, se introducen 0,084 moles (10 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).

5. Al mismo tiempo se prepara el catalizar, a -20°C , mezclando una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 20 cc de tolueno anhidro con una solución de 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 20 cc de tolueno.

10. El catalizador así preparado se introduce en la instalación reaccional después de unos 30 segundos. La alimentación de etileno se prosigue con una velocidad de paso de 200 litros normales por hora.

15. 10 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contiene 0,1 g de un antioxidante (fenil-naftilamina).

El producto se purifica por tratamientos sucesivos bajo nitrógeno con ácido clorhídrico acuoso y agua, y luego se coagula con una mezcla de acetona/metanol.

20. Se obtienen 7 g de un producto sólido, cauchoso, que aparece amorfo al examen con los rayos X. Como la cristalinidad de tipo polietilénico está completamente ausente, podemos concluir que el 1,5-hexadieno se ha copolimerizado con el etileno.

25. En el espectro de absorción infrarroja son claramente visibles las bandas a 6,8 micras y 11 micras, que pueden atribuirse a la presencia de enlaces dobles de vinilo. También existe una absorción a 6,9 micras, atribuible a núcleos ciclo-pentánicos.

30. De la relación entre las intensidades de esta banda y las debidas a los grupos de vinilo, puede concluirse que la mayor parte del 1,5-hexadieno se copolimeriza con encadenamiento 1,2.



271

EJEMPLO 6.

5. La copolimerización se efectúa en las condiciones del ejemplo 1, pero en la preparación del catalizador se emplea ortovanadato de etilo (conocido también como trietilato de vanadilo) en lugar de triacetilacetionato de vanadio, y se opera a 25°C en lugar de -20°C.

10. En la instalación reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a 25°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,084 moles (10 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).

15. El catalizador se prepara a 25°C mezclando una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 20 cc de tolueno anhidro con una solución de 2,8 milimoles de ortovanadato de etilo en 20 cc de tolueno, y se introduce en la instalación reaccional 30 segundos después de su preparación.

Al cabo de 10 minutos, se añade una cantidad igual de catalizador preparado de la manera antes mencionada.

20. Después de otros 20 minutos, se añaden 0,084 moles (10 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).

40 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-naftilamina).

25. El producto se purifica y aísla en la forma descrita en el ejemplo 1. Se obtienen 20 g de terpolímero de etileno/propileno/1,5-hexadieno, que es un sólido de aspecto cauchoso y que aparece amorfo al examen con los rayos X.

30. En el espectro infrarrojo de este producto son

271039



claramente visibles las bandas de las insaturaciones a 6,8 micras y las debidas a la presencia de los enlaces dobles de vinilo a 11 micras.

EJEMPLO 7.

5. La copolimerización se efectúa en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero en la preparación del catalizador se emplea diacetilacetato de vanadilo en lugar de triacetilacetato de vanadio.
10. En la instalación reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,067 moles (9 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).
15. El catalizador se prepara a -20°C mezclando una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 20 cc de tolueno anhidro con una solución de 2,8 milimoles de diacetilacetato de vanadilo en 20 cc de tolueno, y se introduce en la instalación reaccional 30 segundos después de su preparación.
20. 8 minutos después de haber introducido el catalizador, se añaden 0,033 moles (4 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo).
- Al cabo de 10 minutos se añade una cantidad, igual a la cantidad inicial, de catalizador preparado tal como se ha descrito antes.
25. Después de 15 minutos se añaden otros 0,017 moles (2 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo). Pasados otros 30 minutos se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol.
30. El producto se purifica y aísla en la forma descrita en el Ejemplo 1. Se obtienen 28 g de terpolímero de etileno/propileno/1,5-hexadieno, sólido de aspecto

271869



cauchoso y que aparece amorfo al examen con los rayos X.

En el espectro infrarrojo de este producto son claramente visibles las bandas de insaturación a 6,08 micras y las relativas a la presencia de enlaces dobles de vinilo a 11 micras.

5.

El producto así obtenido presenta una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,0 y no deja residuo en la extracción con n-hexano hirviente.

10. EJEMPLO 8.

La copolimerización se efectúa en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero se usa 1,4-pentadieno como comonomero en lugar de dialilo.

En la instalación reaccional, que contiene 15. 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,098 moles (10 cc) de 1,4-pentadieno.

El catalizador se prepara a -20°C mezclando una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 20 cc de tolueno anhidro con una solución de 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 20 cc de tolueno. 20.

15 minutos después de la introducción del catalizador, se introduce otros 0,029 moles de 1,4-pentadieno.

Al cabo de 20 minutos se añade una cantidad de catalizador igual a la inicial. 25.

Pasadas 45 minutos se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contiene 0,2 g de antioxidante (fenil-naftilamina).

El producto se purifica y aísla en la forma descrita en el Ejemplo 1. Se obtienen 15 g de un terpolímero 30.



de etileno/propileno/1,4-pentadieno, sólido de aspecto cauchoso y que aparece amorfo al examen con los rayos X.

En el espectro infrarrojo de este producto son claramente visibles las bandas de insaturación de 6,08 micras y las debidas a la presencia de enlaces dobles del tipo de vinilo a 11 micras y alrededor de las 10 micras.

5.

El copolímero bruto se vulcaniza empleando una mezcla igual a la descrita en el Ejemplo 3 y actuando en las mismas condiciones. Una lámina vulcanizada así obtenida presenta las características siguientes:

10.

resistencia a la tracción	30 kg/cm ²
alargamiento de rotura	600%
deformación a la rotura	20%

E J E M P L O 9.

15.

La instalación reaccional consta de un cilindro de vidrio de 1000 cc, provisto de tubo para cargar y descargar los gases, de agitador mecánico y de camisa termométrica.

20.

El tubo para introducir los gases llega al fondo del cilindro y remata en un diafragma poroso. El aparato se mantiene a la temperatura constante de -20°C; se introducen 700 cc de n-heptano anhidro, y este disolvente se satura luego, a -20°C, pasando por él una mezcla de etileno/propileno/hidrógeno que contiene 0,5% de hidrógeno y propileno y etileno en una proporción molar de 4:1,

25.

con una velocidad de paso de 200 l/h. Luego se introducen 10 cc de 2-metil-1,5-hexadieno. Mientras tanto se prepara el catalizador, a temperatura de -20°C, mezclando una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietilaluminio, en

30.

20 cc de tolueno anhidro, con una solución de 2,8 milimoles



271969

de triacetilacetato de vanadio en 20 cc de tolueno.

5. Se introduce el catalizador en el aparato reaccional 1 minuto después de su preparación. La mezcla de etileno/propileno se alimenta continuamente con una velocidad de paso de 300 l/h. 20 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de un antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

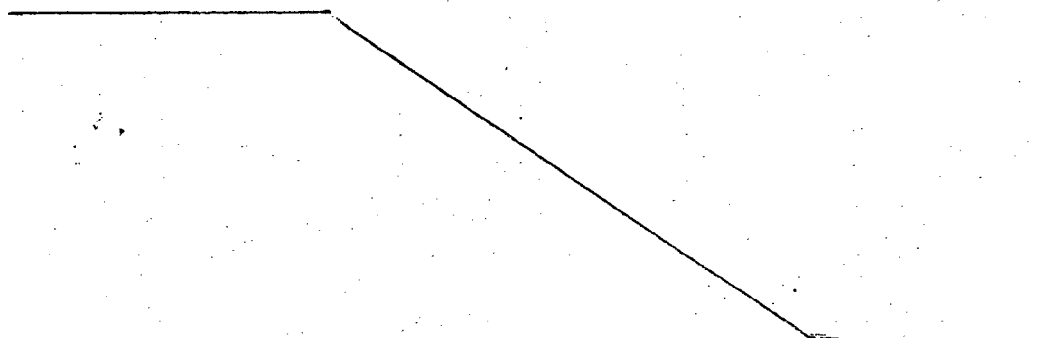
10. El producto se purifica y aisla en la forma descrita en el Ejemplo 1. Secado en vacio, el producto asciende a 25 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso, que aparece completamente amorfo al examen con los rayos X. Tiene una viscosidad intrínseca, en tolueno a 30°C, de 2,06 y es completamente extraible con n-hexano hirviente.

15. Examinando el espectro infrarrojo (banda a 11,20 micras), podemos concluir que este terpolímero contiene 1,75% en peso de 2-metil-1,5-hexadieno.

Los resultados de este ensayo figuran en la Tabla 1, ensayo 1.

20. Procediendo de la misma manera, pero empleando cantidades crecientes de 2-metil-1,5-hexadieno en la mezcla de alimentación, se obtienen los resultados que figuran en la Tabla 1, ensayos 2 a 6.

25.





271989

TABLA 1

En-sa-yo	2-metil-1,5-hexadieno introducido, en cc	Tiempo de polimerización en minutos	terpoli-mero ob-tenido, en gra-mos	[?]	Porcentaje en peso de 2-metil-1,5-hexadieno en el terpoli-mero
1	10	20	25	2,06	1,75
2	20	32	20	1,96	3,32
3	25	25	15	1,63	3,90
4	30	32	22	1,74	4,86
5	40	30	25	1,62	5,75
6	60	45	20	1,80	7,70

Los terpolímeros de etileno/propileno/2-metil-1,5-hexadieno obtenidos en los ensayos 1 a 6 se vulcanizan en una prensa a 150°C, durante 30 minutos, empleando la mezcla siguiente:

terpolímero	100 partes
óxido de zinc	5 "
ácido esteárico	2 "
mercaptobenzotiazol	0,5 "
antioxidante (fenil-beta-naftilamina)	1 "
azufe	2 "
bisulfuro de tetrametiltiuramo	1 "

De láminas obtenidas después de vulcanización, se preparan probetas para utilizar en el ensayo según la norma ASTM D 412.

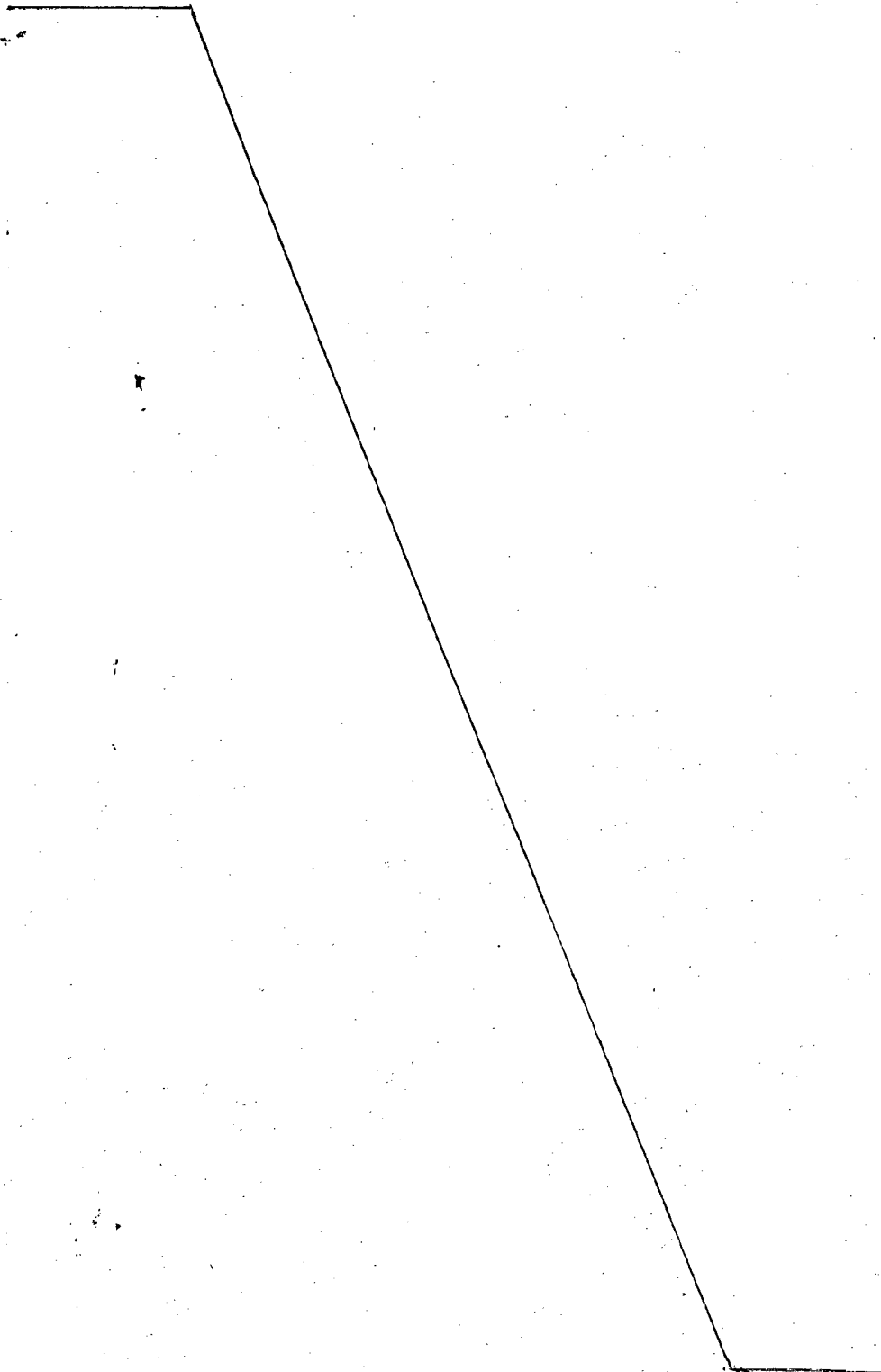
Los resultados obtenidos en este ensayo figuran en la Tabla 2.

Si, además de los ingredientes antes mencionados,

271969



se agregan 50 partes de negro de humo HAF y se vulcaniza la mezcla en las mismas condiciones, se obtienen probetas de las características indicadas en la Tabla 3.





271869

TABLA 2

Ensayo	Porcentaje en peso de 2-metil-1,5-hexadieno	Resistencia a la tracción en kg/cm ²	Alargamiento de rotura, %	Módulo a 300% de alargamiento, 2 en kg/cm ²	Deformación a la rotura	Dureza Shore, escala A	Elasticidad de rebote a 20°C, %
1	1,75	60	750	10,5	20	66	76
2	3,32	21	550	10,0	15	62	75
3	3,90	24	510	11,8	10	56	66
4	4,86	33	465	14,5	8	64	76
5	5,75	34	460	15,2	5	65	80
6	7,70	25	325	21,5	4	68	80



271969

TABLA 3

	Porcen- taje en peso de 2-metil- 1,5-hexadié- no en el ter- polímero	Resisten- cia a la tracción ² en kg/cm ²	Alargamien- to de rotura, %	Módulo a 300% de alar- gamiento ² en kg/cm ²	Dureza Shore, es- cala A	Elasticidad de rebote a 20°C, %
1	1,75	175	590	47	82	55
2	3,32	240	620	71	86	53
3	3,90	224	530	89	80	45
4	4,86	230	430	120	85	54
5	5,75	227	400	154	84	54
6	7,70	191	280	-	90	54

271:69



EJEMPLO 10

El ensayo se efectua en las condiciones del Ejemplo 9, pero se usa 2-metil-1,4-pentadieno como comonomero en lugar de 2-metil-1,5-hexadieno.

5. En el aparato reaccional, que contiene 700 cc de n-heptano saturado a la temperatura de -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno/hidrógeno que tiene la misma composición que la del Ejemplo 9, se introducen 30 cc de 2-metil-1,4-pentadieno.
10. El catalizador se prepara en la forma descrita en el Ejemplo precedente.
50 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).
15. Purificado y aislado en la forma descrita en el Ejemplo 1, el producto asciende a 20 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece amorfo al examen con los rayos X.
20. Por espectrografía infrarroja se determina en el terpolímero un contenido de 2-metil-1,4-pentadieno del 5,1%.
La viscosidad intrínseca del terpolímero, determinada en tolueno a 30°C , es de 1,65.
25. 100 partes en peso de terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido láurico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.
- 30.



271969

Luego se vulcaniza la mezcla en una prensa durante 30 minutos, a 150°C , y se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

	resistencia a la tracción	27,1 kg/cm ²
5.	alargamiento de rotura	515%
	módulo a 300% de alargamiento	14,1 kg/cm ²
	deformación a la rotura	8%

E J E M P L O 11

10. En una autoclave de acero inoxidable de 600 cc, provista de agitador mecánico y mantenida a -15°C , se introducen 2,8 litros de propileno líquido y 1,150 litros de 2-metil-1,4-pentadieno.

15. El líquido se satura con etileno mientras se mantiene la presión dentro de la autoclave a 3,6 atmósferas. El catalizador se introduce en la autoclave por alimentación continua de una solución de monocloruro de dietilaluminio en heptano y, también continuamente, de una solución toluénica de triacetilacetato de vanadio, de manera que la proporción molar de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ a VAO_3 , en la autoclave, está siempre comprendida entre 5 y 8.

20. En total se introducen en la autoclave 0,96 g de triacetilacetato de vanadio. Al cabo de 2 horas y 45 minutos, se abre la autoclave, se dejan escapar los gases y se seca el producto bajo presión reducida.

25. Se obtienen 360 g de un producto sólido, blanco y amorfo, con el aspecto de un elastómero no vulcanizado. El producto es completamente extraíble con n-hexano hirviente. En el espectro infrarrojo de este producto las bandas visibles a 11,20 micras revelan la presencia de enlaces dobles del tipo vinilidénico.

30.

27003



Por el espectro infrarrojo puede concluirse que este polímero contiene alrededor del 6,2% en peso de 2-metil-1,4-pentadieno.

5. 100 partes en peso de este terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinc, 0,5 partes de mercaptobenzotiazol, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiouramo y 2 partes de azufre.

La mezcla se vulcaniza en una prensa a 150°C, durante 30 minutos, y se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	26 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	370%
	módulo a 300% de alargamiento	23 kg/cm ²
	deformación a la rotura	practicamente nula.

20. Si, además de los ingredientes mencionados, se agregan 50 partes de negro de humo HAF, la vulcanización efectuada en las mismas condiciones conduce a un producto que presenta las características siguientes:

25.	resistencia a la tracción	195 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	405%
	módulo a 300%	127 kg/cm ²
	deformación a la rotura	practicamente nula

E J E M P L O 12.

En la autoclave del Ejemplo precedente, mantenida a -15°C, se introducen 2,8 litros de propileno líquido y 1,50 litros de 2-metil-1,4-pentadieno.

30. El líquido se satura con etileno manteniendo la

271869



autoclave bajo una presión de 2,9 atmósferas de manómetro. El catalizador se introduce con las modalidades del Ejemplo 11. En total se introducen 1,08 g de triacetilacetato de vanadio. Al cabo de 2 horas y 30 minutos, se abre la autoclave, se dejan escapar los gases y el producto obtenido se seca bajo presión reducida.

5.

Se obtienen 180 g de un producto sólido, blanco y amorfo, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

10.

El producto es completamente extraíble con n-hexano hirviente.

En el espectro infrarrojo de dicho producto existen bandas a 11,20 micras que revelan la presencia de enlaces dobles del tipo vinilidénico.

15.

Del espectro infrarrojo puede concluirse que este copolímero contiene alrededor del 6,8% en peso de 2-metil-1,4-pentadieno.

El terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno se vulcaniza con las mismas mezclas y

20.

modalidades que en el Ejemplo 11. El producto vulcanizado en ausencia de negro de humo HAF presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción 20 kg/cm²

alargamiento de rotura 400%

25.

módulo a 300% 14 kg/cm²

deformación a la rotura 5%

El producto vulcanizado con negro de humo HAF presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción 211 kg/cm²

30.

alargamiento de rotura 370%

271969



módulo a 300% de alargamiento 131 kg/cm²
deformación a la rotura 8%

E J E M P L O 13.

5. El ensayo se efectua en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, pero se usa 3,7-di-metil-1,6-octadieno como comonomero en lugar de 1,5-hexadieno.

El catalizador se prepara y el producto se purifica y aisla procediendo como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. El producto asciende a 12 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que resulta amorfo al examen con los rayos X.

Es completamente extraible con n-hexano hirviente.

15. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/3,7-dimetil-1,6-octadieno se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido láurico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametitiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

20. Luego se vulcaniza la mezcla en una prensa a 150°C, durante 30 minutos; de la hoja vulcanizada se cortan probetas para la prueba ASTM D 412-51 T, que da los valores siguientes, determinados a 25°C:

25. resistencia a la tracción 29 kg/cm²
alargamiento de rotura 660%
módulo a 300% de alargamiento 10 kg/cm²
deformación a la rotura 10%

E J E M P L O 14.

30. Empleando la misma instalación que en el ejemplo 5 a la temperatura de -20°C, se introducen en el matraz 50 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 2-metil-1,4-penta-



271300

(el monocloruro del ortovanadato de dietilo) en 20 cc de tolueno anhidro y se introduce en el aparato reaccional 30 segundos después de su preparación.

5. Al cabo de 10 minutos se añade una cantidad igual de catalizador, preparado de la misma manera. A los 30 minutos de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-naftilamina.

10. El producto se purifica y aísla en la forma descrita en el Ejemplo 1. Se obtienen 15 g de un terpolimero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno, que es un sólido cauchoso, amorfo a los rayos X. El espectro infrarrojo muestra alrededor de las 11,25 micras la banda atribuible a los enlaces de vinilideno.



N O T A

271969

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 19538/60 de fecha 14 de Noviembre de 1.960.

5. 1. Un procedimiento para preparar copolímeros elastoméricos, lineales, amorfos y de peso molecular elevado, de diolefinas no conjugadas, provistas por lo menos de un doble enlace terminal, con etileno y/o alfa-olefinas provistas de 3 a 8 átomos de carbono, copolímeros que constan de macromoléculas cada una de las cuales contiene unidades monoméricas del dieno y de cada olefina, presentando las unidades diénicas insaturación predominantemente en los grupos laterales, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que la mezcla monomérica se polimeriza en la fase líquida con ayuda de un catalizador obtenido a base de compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos, compuestos en los que una, por lo menos, de las valencias del metal está saturada por un átomo de oxígeno unido a un grupo orgánico, y haluro de alquilaluminio o haluros de alquilberilio o mezclas de ellos, eligiéndose la proporción entre los monómeros y las demás condiciones de polimerización de modo que se llegue a la formación de copolímeros amorfos.
- 10.
15. 2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de vanadio elegidos
- 20.
- 25.



271969

13/11/58

- en el grupo constituido por: los trialcóxidos de vanadilo, los halogen-alcoxidos de vanadilo, el diacetilacetato de vanadilo, los halogen-acetilacetatos de vanadilo y el triacetilacetato de vanadio; y a base de monohaluros de dialquileluminio o haluros de alquilberilio.
5. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de un monocloruro de dialquilaluminio y por el hecho de que la proporción molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de vanadio está comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 4 y 20.
10. 4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre -80°C y 125°C .
15. 5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplean catalizadores obtenidos a base de triacetilacetato de vanadio, diacetilacetato de vanadilo o halogen-acetilacetato de vanadilo, y por el hecho de que tanto la preparación del catalizador como la polimerización se efectúan a temperaturas comprendidas entre 0 y -80°C , y de preferencia entre -10 y -50°C .
20. 6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplean catalizadores obtenidos a base de triacetilacetato de vanadio, trialcóxidos de vanadilo o halogen-alcoxidos de vanadilo y por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 125°C , en presencia de agentes formadores de
- 25.
- 30.



271969

complejo elegidos entre los éteres y los tioéteres que contienen por lo menos un grupo alquilo ramificado o un núcleo aromático o cicloalifático.

5. 7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo con los monómeros en estado líquido, en ausencia de disolventes inertes.

10. 8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo de manera continua.

15. 9. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua, por adición periódica o continua de los componentes del catalizador al sistema y manteniendo constante la proporción entre las concentraciones de los monómeros en la fase líquida.

20. 10. Un procedimiento para preparar copolímeros elastoméricos, lineales, amorfos y de peso molecular elevado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 páginas foliadas y escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 13 de Noviembre de 1.961

25. MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JAI ME IBERN MICALLES
P.P.