

273863



19 EN

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COPOLIMÉROS VULCANIZABLES"
a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN
(Italia), Largo Guido Donegani. 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos copolímeros de peso molecular elevado del butadieno con una o más diolefinas de la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$, en que R es un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

5. Más particularmente, este invento se refiere a copolímeros del tipo antes mencionada en que las unidades monoméricas tienen predominantemente estructura trans-1,4 y que pueden ser amorfos o cristalinos según su contenido de unidades butadiénicas.
10. Elásticos valiosos que, en estado vulcanizado y a temperatura ambiente, presentan propiedades dinámicas y

273863⁹



5. mecánicas semejantes a las del caucho natural, se obtienen actualmente de poliisopreno y polibutadieno que tienen en esencia encadenamiento cis-1,4. Los productos vulcanizados obtenidos de estos polímeros presentan en efecto una elasticidad de rebote y una resistencia a la tracción mayores que las de otros cauchos sintéticos, pero menores que las del caucho natural.

10. La gran elasticidad de rebote de estos productos vulcanizados depende de la estructura particular de las macromoléculas, mientras que la gran resistencia a la tracción, incluso en ausencia de cargas de refuerzo, depende de la propiedad de ser cristalizables por estiraje a temperatura ambiente o superior.

15. Ningún otro polímero de hidrocarburo sintético conocido hasta ahora presenta propiedades elásticas y mecánicas tan elevadas como el poliisopreno y el polibutadieno cis-1,4.

20. Ahora hemos descubierto, de manera sorprendente, que ciertos polímeros del butadieno con diolefinas de la fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{R}$ (en que R es un grupo alquilo, de preferencia provisto de 10 átomos de carbono a lo sumo, o un grupo alquilarilo, de preferencia provisto de 10 átomos de carbono a lo sumo, o un grupo arilo), a pesar de no tener estructura cis-1,4 dan productos vulcanizados
25. dotados de propiedades mecánicas y elásticas que, desde ciertos puntos de vista, son aún superiores a las del polibutadieno o el poliisopreno cis-1,4.

30. En estos copolímeros, las unidades monoméricas tienen principalmente estructura trans-1,4, y más particularmente todas las unidades butadiénicas tienen estructu-

19 E



ra trans-1,4, mientras que las unidades de las otras diolefinas copolimerizadas tienen en parte estructura trans-1,4 y en parte estructura 1,2.

5. Los copolímeros que constituyen un objeto de este invento se preparan con ayuda de catalizadores homogéneos, obtenidos haciendo reaccionar un compuesto orgánico de aluminio y un compuesto de vanadio.

10. En concepto de compuestos orgánicos de aluminio pueden emplearse compuestos de la fórmula general $Al R'R''X$, en que R' y R'' , que pueden ser grupos iguales o diferentes, son grupos alquilo, arilo o alicíclicos y X es un haluro.

15. También pueden emplearse compuestos de la fórmula $Al R'X_2$, de preferencia combinados con cesionarios de electrones tales como la acetona, la piridina, tiofeno, dimetilformamida, tetrahidrofurano, trietilamina, etc.

Cualquier compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos y que tenga valencia de 2 o superior, puede emplearse en la preparación del catalizador, independientemente de la naturaleza de los grupos enlazados al vanadio.

20. También pueden utilizarse compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos, con tal de que puedan reaccionar con los compuestos metaloorgánicos de aluminio formando productos de reacción solubles.

25. Esta segunda clase de compuestos comprende todas las sales de vanadio de los ácidos orgánicos, complejos de tricloruro de vanadio, o de otras sales de vanadio insolubles, con aminas o bases piridínicas, o con sales de dichas bases, con éteres, compuestos tio, etc.

30. La proporción molar entre los componentes del catalizador no es crítica.



19 EN

773863

La proporción molar entre el compuestos metaloorgánico de aluminio y el compuestos de vanadio puede variar dentro de límites amplísimos, que abarcan desde 1 a más de 1000; en la práctica, por motivos económicos, no es conveniente sobrepasar una proporción de 30 aproximadamente.

5.

El catalizador puede prepararse antes de añadir los monómeros, o también presencia de los monómeros.

Puede ser conveniente introducir al principio en el recipiente reaccionar el todo el monómero, el disolvente y el compuesto orgánico de aluminio y luego añadir gradualmente el compuestos de vanadio durante la polimerización.

10.

La temperatura de polimerización puede variar dentro de límites amplísimos, de preferencia entre -80°C y unos $+50^{\circ}\text{C}$.

15.

La polimerización puede llevarse a cabo en disolventes hidrocarburos aromáticos o alifáticos o mezclas de ellos. Como disolvente pueden utilizarse también los monómeros líquidos, en ausencia de disolventes extraños.

20.

La velocidad relativa con que las diolefinas, de la fórmula general antes mencionada, se juntan al butadieno en la formación del copolímero es siempre superior que la del butadieno.

25.

Sin embargo, es posible obtener una composición homogénea aportando continuamente durante la polimerización el monómero cuya concentración disminuye en la mezcla reaccional.

30.

Las diolefinas pertenecientes a la clase antes mencionada, o sea a la clase que tiene la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{R}$, pueden copolimerizarse con butadieno en cualquier proporción, y por consiguiente es posible obtener



273863

copolímeros que tengan, por ejemplo, de 0,1 a 99,9% en moles de butadieno, mientras el resto hasta 100 consta de una o más diolefinas pertenecientes a la clase antes mencionada.

5. Unicamente los isómeros trans puros de estas diolefinas se copolimerizan con el butadieno, mientras que el isómero cis puro no se copolimeriza. Pueden emplearse también mezclas de los dos isómeros, pues el isómero cis no entorpece la copolimerización.
10. Las propiedades del copolímero varían de dependencia de una variación de la composición. En efecto mientras el polibutadieno trans-1,4 es un producto muy cristalino, con un punto de fusión alrededor de 145°C, la cristalinidad y el punto de fusión de los copolímeros que constituyen un objeto del invento aquí expuesto disminuyen gradualmente a medida que disminuye el contenido de unidades butadiénicas. El punto de fusión disminuye, por ejemplo, hasta temperaturas próximas o inferiores a la temperatura ambiente, cuando el contenido de butadieno desciende hasta 90% en moles o a una cifra todavía más baja.
- 15.
- 20.

25. Entre los copolímeros que son amorfos a temperatura ambiente, los que tienen un contenido de butadieno entre 65 y un 90% en moles son particularmente interesantes porque los productos vulcanizados que de ellos se obtienen cristalizan al ser estirados; estos copolímeros presentan un punto de fusión comprendido entre 0 y unos 30°C.



19
1073863

- En el caso particular de los copolímeros de butadieno y de 1,3-pentadieno, los productos con bajo contenido de unidades pentadiénicas (menos de un 20% en moles, aproximadamente) son cristalinos a la temperatura ambiente y tienen un punto de fusión inferior a 145°C. El reticulado constante normal al eje de la cadena es superior al de la modificación de polibutadieno trans-1,4 que es estable a la temperatura ambiente. Los productos de contenido intermedio (18% a un 35% en moles) de unidades pentadiénicas son amorfos en el estado no estirado, pero pueden cristalizar por estiraje.
- 5.
- 10.

- Los productos que contienen proporciones superiores de unidades pentadiénicas (más de un 35% en moles) son amorfos y no cristalizables, ni siquiera por estiraje después de vulcanización, y presentan menos interés.
- 15.

- En el análisis infrarrojo, todos los copolímeros objeto de este invento demuestran constar, como se ha dicho antes, de unidades butadiénicas con estructura trans-1,4, mientras que las unidades de los otros monómeros copolimerizados tienen en parte estructura trans-1,4 y la porción restante tiene estructura 1,2.
- 20.

- Una de las características más importantes de estos copolímeros, desde el punto de vista práctico, es que su punto de fusión, y por consiguiente la capacidad de dar productos de vulcanización dotados de propiedades mecánicas
- 25.



19
273863

elevadas incluso a temperaturas considerablemente superiores a la temperatura ambiente, puede regularse a voluntad si se varía la composición. Así es posible obtener copolímeros que presenten todavía gran resistencia a la tracción dentro de una gama de temperatura (cercana a los 100°C) en que el polibutadieno cis-1,4 presenta características mecánicas menos satisfactorias.

5.

El polibutadieno cis-1,4 que presenta un punto de fusión de 1°C aproximadamente tiene, en efecto, una resistencia a la tracción, a 100°C, notablemente inferior a la del caucho natural, que tiene un punto de fusión más elevado.

10.

Según el invento que aquí se expone, por el contrario, es posible obtener productos que tengan el punto de fusión deseado, desde temperaturas por debajo de 0°C hasta temperaturas por encima de 100°C, sin más que regular simplemente la cantidad de las unidades $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{R}$ en el copolímero.

15.

Así es posible obtener a voluntad productos que tengan propiedades mecánicas y dinámicas muy buenas, incluso a temperaturas elevadas.

20.

Los productos vulcanizados obtenidos de los copolímeros que son amorfos o escasamente cristalinos a temperatura ambiente, son amorfos en el estado no estirado, pero pueden cristalizar por el estiraje.

25.

Estos productos vulcanizados presentan, en ausencia de cargas de refuerzo, propiedades que varían según los grados de eslabonamiento transversal y que oscilan alrededor de los valores siguientes:

- alargamiento de rotura, 1000/1200%,

30.

- resistencia a la tracción, del orden de 200 kg/cm²,



las cuales son por lo tanto comparables con las del caucho natural y resultan superiores en su complejo a las conocidas hasta ahora para el polibutadieno cis-1,4.

5. La propiedad de estos productos vulcanizados de cristalizar por estiraje, resulta evidente de los espectros obtenidos con los rayos X.

10. Un rasgo sorprendente de estos productos vulcanizados es que el tipo de cristalinidad que presentan con el estiraje a temperatura ambiente es el característico de la forma de polibutadieno trans-1,4 que es estable a temperaturas superiores a 70°C.

Su elasticidad de rebote, determinada a temperatura ambiente, resulta ser del orden del 75%, y es por lo tanto comparable con la de los mejores elastómeros.

15. La composición estructural de los copolímeros se determinó por análisis infrarrojo según el método siguiente:

20. La determinación de las unidades pentadiénicas se basa en la banda de $7,25 \div 7,30$ micras, atribuible a los grupos metilo, mientras que la de las unidades butadiénicas se basa en la banda de 7,38 micras.

25. La banda atribuible a los metilos, en $7,25 + 7,30$ micras, consta en realidad de dos bandas próximas, en 7,26 micras y 7,29 micras, respectivamente, como puede comprobarse por un examen de gran resolución, con óptica de fluoruro de calcio.

Sin embargo, actuando en condiciones de resolución normal, es decir, con óptica de cloruro de sodio, las dos bandas aparecen unidas y una se manifiesta solamente como una encorvadura en el lado de la otra.



100 800 100

5. Para las determinaciones analíticas, la densidad óptica se lee en un punto intermedio entre la absorción máxima y la encorvadura; el punto de lectura se halla alrededor de 7,27 micras. Esta lectura se efectúa en una posición intermedia, para reducir al mínimo el posible error causado por las variaciones de la proporción de intensidad entre las dos bandas de 7,26 micras y 7,29 micras.

10. Para la banda de 7,38 micras, la densidad óptica se lee en el punto de absorción máxima. Las lecturas se hacen con referencia a una línea base trazada entre los picos de transmisión de 7,10 y 7,45 micras. Las cantidades de unidades butadiénicas y pentadiénicas presentes en el copolímero se determinan resolviendo el sistema:

15.
$$D_{7,38} = 7,09 \times 10^{-3} SP_B + 3,99 \times 10^{-3} SP_P$$

$$D_{7,27} = 0,354 \times 10^{-3} SP_B + 20,6 \times 10^{-3} SP_P$$

20. donde $D_{7,38}$ y $D_{7,27}$ son las densidades ópticas a 7,38 micras y 7,27 micras, respectivamente; P_B y P_P son los pesos (expresados en mg por 10 cc de solución) de las unidades butadiénicas y pentadiénicas respectivamente, y S es el espesor de la célula en centímetros.

25. El análisis se efectúa en una solución de tetracloruro de carbono.

30. En el caso de copolímeros de butadieno con diolefinas pertenecientes a la clase representada por la fórmula general $CH_2=CH-CH=CH.R$, en que R es un grupo alquilo provisto de 2 o más átomos de carbono, el análisis infrarrojo se efectúa de la misma manera. La única diferencia consiste



en que se usan, en lugar de los coeficientes de pentadieno $3.99.10^{-3}$ y $20.6.10^{-3}$, otros coeficientes que se determinan a base del homopolímero de la diolefina $CH_2=CH-CH-CH.R$.

5. El homopolímero se obtiene evidentemente en las mismas condiciones que el copolímero. La lectura de la banda de absorción del grupo metilo (7,25-7,3 micras) se efectúa en el punto de absorción máxima.

10. En el caso de copolímeros con diolefinas en que R es un grupo fenilo, el contenido de las unidades monoméricas derivadas de estas diolefinas se determina a base de la intensidad de la banda de absorción de 14,3 micras (este enlace se debe a los grupos fenilo). Los coeficientes se determinan a base de la banda de absorción del homopolímero obtenido en las mismas condiciones en que se obtuvo el copolímero.

15. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento.

20. Las características mecánicas de los copolímeros vulcanizados se han determinado según el ensayo ASTM D 412/51 T, efectuado a 25°C.

EJEMPLO 1.

En un tubo de ensayo caudado de 250 cc se introducen sucesivamente bajo nitrógeno los ingredientes siguientes:

- | | |
|-----------------------------|----------|
| benceno anhidro | 150 cc |
| 25. $Al(C_2H_5)_2Cl$ | 0,5 cc |
| 1,3-butadieno | 25 g |
| 1,3pentadieno | 5,2 g |
| triacetilacetato de vanadio | 0,020 g. |

30. Se mantiene la mezcla a 0°C durante 5 horas y luego se coagula el polímero con metanol. Se obtienen 5 g de



3863

un copolímero que es amorfo al examen con los rayos X, a temperatura ambiente, y presenta una viscosidad intrínseca $[4]$, determinada en tolueno a 30°C, de 2,06x100 cc/g.

Por análisis infrarrojo se determina un contenido pentadiénico de 42 moles %.

5.

El copolímero, vulcanizado empleando una mezcla adecuada para vulcanizar cauchos de alto grado de insaturación, por ejemplo la siguiente:

10.	copolímero	100 partes en peso		
	ácido láurico	2	"	"
	óxido de zinc	5	"	"
	fenil-beta-naftilamina	1	"	"
	N-ciclohexil-2-benzotiazol-			
15.	-sulfenamida	1	"	"
	disulfuro de morfolina	1	"	"

y calentado durante 30 minutos a 150°C, da un producto que tiene las características siguientes:

20.

	resistencia a la tracción	21 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	720%
	módulo a 300%	10 kg/cm ²
	elasticidad de rebote a 20°C	74%
25.	dureza Shore A	48.

El producto vulcanizado no cristaliza al ser estirado.



273863

E J E M P L O 2.

En el mismo utensilio que se empleó en el ejemplo 1, se introducen:

- 5. tolueno 150 cc
- Al(C₂H₅)₂Cl 0,5 cc
- butadieno 26 g
- pentadieno 4,1 g
- triacetilecetonato de vanadio 0,025 g.

10.

Después de polimerizar a -20°C durante 15 horas, se obtienen 6 g de un copolímero que es amorfo a la temperatura ambiente en el examen con los rayos X. Por análisis infrarrojo se comprueba en el copolímero un contenido de pentadieno de 26% en moles.

15.

El copolímero, después de vulcanización, da un elastómero de las características siguientes:

- resistencia a la tracción 110 kg/cm²
- 20. alargamiento de rotura 800%
- módulo a 300% 7,5 kg/cm².

El producto vulcanizado es amorfo a la temperatura ambiente, pero resulta cristalino en estiramiento.

25. E J E M P L O 3.

En el mismo utensilio descrito en el ejemplo 1 se colocan:

- tolueno 150 cc
- 30. Al(C₂H₅)₂Cl 0,5 cc



273863¹⁹

butadieno 24 g
pentadieno 4 g
triacetilacetato de vanadio 0,020 g.

5. Después de polimerizar a -20°C durante 15 horas, se obtienen 5,2 g de un copolímero que resulta amorfo en el examen con los rayos X y contiene 32% en moles de pentadieno.

El copolímero, después de vulcanización, da un elastómero de las características siguientes:

10.

resistencia a la tracción 180 kg/cm²
alargamiento de rotura 1350 %
módulo a 300% 7,5 kg/cm².

15.

El producto vulcanizado es amorfo en el estado sin estirar, pero cristaliza al ser estirado, mostrando la cristalinidad característica de la modificación cristalina del polibutadieno trans-1,4 estable por encima de $+70^{\circ}\text{C}$.

EJEMPLO 4.

20.

En 150 cc de tolueno se disuelven:

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 0,6 cc
butadieno 30 g
pentadieno 4,2 g
25. triacetilacetato de vanadio 0,025 g.

Se mantiene la mezcla a -20°C durante 15 horas y luego se coagula el polímero con metanol. Después de secar, se obtienen 6 g de un copolímero que por análisis infrarrojo

30.

demuestra contener alrededor de 28% en moles de pentadieno



273863

y que es amorfo en el examen con los rayos X.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$, en tolueno a 30°C es de $2 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ aproximadamente.

5. Después de la vulcanización, el copolímero da un elastómero de las características siguientes:

resistencia a la tracción	180 kg/cm ²
alargamiento de rotura	1100 %.

10. El estiramiento, el elastómero presenta la cristalinidad característica de la modificación del polibutadieno que es estable por encima de 70°C.

EJEMPLO 5.

15. Se emplean 150 cc de benceno, 0,40 cc de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 20 g de butadieno, 2,3 g de pentadieno y 0,016 g de triacetilacetato de vanadio.

20. Después de polimerizar a 0°C durante 4 horas, se obtienen 6,5 g de polímero que, examinado con los rayos X a temperatura ambiente, presenta una cristalinidad parcial, debida al polibutadieno trans-1,4. El punto de fusión (bajo el microscópio polarizador) es de $\sim 72^\circ\text{C}$.

EJEMPLO 6.

25. Se disuelven en 50 cc de benceno 0,15 cc de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 8 g de butadieno, 0,5 g de pentadieno y 0,04 g de triacetilacetato de vanadio.

30. Después de polimerizar a 0°C durante 2 horas, se obtienen 3,5 g de un copolímero que contiene alrededor de 9% en moles de pentadieno y que en el examen con los rayos X presenta la cristalinidad característica del polibutadieno trans-1,4. Punto de fusión, 106°C.



E J E M P L O 7.

Se efectuan tres ensayos de polimerización como en el ejemplo 3, pero empleando $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ respectivamente, en lugar de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; se obtiene de nuevo un copolímero con las características del obtenido en el ejemplo 1.

E J E M P L O 8.

Se efectua una serie de pruebas de polimerización como en el ejemplo 2, pero en vez de triacetilacetato de vanadio se emplea uno de los compuestos de vanadio siguientes $\text{VO}(\text{OR})_3$ (en que R es etilo, propilo o butilo); $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (en que $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ es tetrahidrofurano); $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{VBr} \cdot 3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; diacetilacetato de vanadilo, triestearato de vanadio y tribenzoato de vanadio.

Se obtienen copolímeros con las mismas características que el copolímero obtenido en el ejemplo 2.

E J E M P L O 9.

En un tubo de ensayo caudado de 100 cc, se introducen sucesivamente bajo atmósfera nitrógeno puro:

20.	tolueno anhidro	65 cc
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,3 cc
	butadieno	16 g
	1,3-hexadieno (al 96% trans)	0,7 g
25.	diacetilacetato de vanadilo (solución toluénica)	0,012 g.

La copolimerización se efectua a -20°C y se interrumpe al cabo de 5 horas con metanol.

2738619



Se obtienen 8 g de copolímero que es cristalino al examen con los rayos X y que en el examen infrarrojo muestra un contenido molar de hexadieno del 8%.

Punto de fusión: 105°C (determinado bajo el microscópio polarizador).

5.

EJEMPLO 10.

Con el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, se emplean los ingredientes siguientes:

- | | | |
|-----|------------------------------|----------|
| 10. | tolueno anhidro | 250 cc |
| | $Al(C_2H_5)_2Cl$ | 1,5 cc |
| | butadieno | 50 g |
| | 1,3-hexadieno (al 94% trans) | 4,8 g |
| | triacetilacetato de vanadio | 0,040 g. |

15.

La polimerización se efectúa durante 80 minutos a 0°C y a continuación se coagula el copolímero obtenido, primeramente con acetona y luego con metanol. Se obtienen 10,5 g de copolímero que en el espectro Geiger muestra una tenue cristalinidad, debida al polibutadieno trans-1,4, y que tiene un contenido molar de unidades hexadiénicas del 14% y una viscosidad intrínseca $[\eta]$, determinada en tolueno a 30°C, de $2,5 \times 10^{-3}$ cc/g.

20.

Después de vulcanización a 150°C durante 40 minutos con los ingredientes que a continuación se reseñan (referidos a 100 partes de copolímero):

25.

- | | |
|------------------------|------------------|
| fenil-beta-naftilamina | 1 parte en peso |
| ácido láurico | 2 partes en peso |
| óxido de zinc | 5 " " " |

30.

3 863

19 E



N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfonamida	1 parte en peso
disulfuro de morfolina	1 " " "

5. el copolímero cristaliza con el estiramiento y muestra las características siguientes:

resistencia a la tracción	210 kg/cm ²
alargamiento de rotura	1050 %
módulo a 300%	10 kg/cm ²
10. elasticidad de rebote	70%
dureza	52 GID (grado internacional de dureza).

15. Hemos examinado también el producto cargado que se obtiene vulcanizando a 150°C durante 40 minutos la mezcla siguiente:

copolímero	100 partes en peso
fenil-beta-naftilamina	1 " " "
ácido láurico	2 " " "
20. óxido de zinc	5 " " "
negro HAF	50 " " "
N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfonamida	1,6 " " "
disulfuro de morfolina	2,2 " " "

25. Las características mecánicas observadas son las siguientes:

resistencia a la tracción	250 kg/cm ²
30. alargamiento de rotura	620 %
módulo a 300 %	64 kg/cm ²



19 EIS
273863

elasticidad de rebote
dureza

63 %
75 GID.

EJEMPLO 11.

5. Con los mismos reactivos empleados en el ejemplo 10 y en las mismas condiciones, salvo que se emplean 5,4 gramos de 1,3-hexadieno (94% de isómero trans), se obtienen el cabo de 2 horas 12,1 gramos de copolímero, amorfo en el examen con los rayos X y que tiene (en el análisis infrarrojo) un contenido molar de unidades hexadiénicas del 19,5%.

10. El producto se ha vulcanizado en condiciones semejantes a las descritas en el ejemplo 10.

15. Empleando la misma mezcla indicada antes, se ha obtenido un producto vulcanizado que presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción	210 kg/cm ²
alargamiento de rotura	650 %
módulo a 300%	50 kg/cm ²
20. elasticidad de rebote	61 %
dureza	65,5 GID.

EJEMPLO 12.

25. Con el mismo procedimiento de los ejemplos precedentes se disolvieron sucesivamente en 60 cc de tolueno los ingredientes siguientes:

Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,3 cc
1,3-heptadieno	2,1 g
butadieno	14 g
30. complejo VCl ₃ -tetrahidrofurano	0,008 g.

273863

49 F



Después de copolimerizar a 0°C durante unas 8 horas, se obtienen 2 g de copolímero seco, que es amorfo en el examen con los rayos X y muestra en el examen infrarrojo un contenido de heptadieno de aproximadamente 27% en moles.

5. $[\eta]$, determinada en tolueno a 30°C = 1,20 x 100 cc/g.

EJEMPLO 13.

En el sencillo utensilio usual se introducen, a -15°C:

- | | | |
|-----|--|----------|
| 10. | heptano anhidro | 60 cc |
| | Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl | 0,2 cc |
| | butadieno | 16 g |
| | 1,3-octadieno | 1,6 g |
| | triacetilacetato de vanadio | 0,012 g. |

15.

Después de copolimerizar a -15°C durante 10 horas, se obtienen 4 g de copolímero que es muy poco cristalino en el examen con los rayos X y que tiene un contenido de octadieno del 17% en moles (análisis infrarrojo).

20. $[\eta]$ determinada en tolueno a 30°C = 1,23 x 100 cc/g.

EJEMPLO 14.

Se copolimerizan en las condiciones usuales butadieno, hexadieno y 5-fenil-1,3-pentadieno. Los ingredientes son los siguientes:

25.

- | | | |
|--|--|--------|
| | tolueno | 80 cc |
| | Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl | 0,5 cc |
| | butadieno | 15 g |
| | 1,3-hexadieno | 0,8 g |

30.



1951

273 863

5-fenil-1,3-pentadieno 1,2 g
triacetilacetato de vanadio 0,015 g.

5. Después de copolimerizar a -15°C durante 2 horas, se interrumpe el ensayo con metanol, y con el mismo disolvente, se coagula el producto obtenido (3,5 g).

10. El copolímero muestra, en el examen con los rayos X, una tenue cristalinidad, debida al trans-polibutadieno, y en el análisis infrarrojo muestra un contenido de butadieno, hexadieno y 5-fenil-1,3-pentadieno de alrededor al 75%, 15% y 10%, respectivamente.

E J E M P L O 15.

15. Se emplea el isómero cis del 1,3-hexadieno (94% de pureza) con el mismo procedimiento expuesto en el ejemplo 10.

20. Después de 60 minutos de polimerización a 0°C , el polímero insoluble obtenido se coagula en metanol. El análisis con los rayos X y con los rayos infrarrojos muestra que el polímero consta de un mero polibutadieno trans-1,4 cristalino.

E J E M P L O 16.

25. En 35 cc de tolueno anhidro se disuelven 0,2 c.c. de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 7 g de butadieno, 0,8 g de 6-metil-1,3-heptadieno y, por último, a -15°C , 0,5 cc de una solución toluénica al 1% del complejo $\text{VCl}_3/\text{tetrahidrofurano}$.

Se mantiene la mezcla a la temperatura antes mencionada, durante 10 horas; de la solución muy viscosa que se forma, se obtienen 2,3 g de copolímero después de añadir metanol y secar.

30. El examen del copolímero con los rayos X muestra



un alto grado de cristalinidad, debido al polubitadieno 1,4-trans, mientras que el contenido de unidades octadiénicas, según se determina con el examen infrarrojo, es aproximadamente del 8% en moles.

5. Viscosidad intrínseca $[\eta] = 3,0 \times 100 \text{ cc/g}$ (determinada en tolueno a 30°C). Punto de fusión, 108°C.

EJEMPLOS 17 a 19.

Se efectúan una serie de pruebas de polimerización con el mismo procedimiento expuesto en el ejemplo 10.

10. Se emplean tribenzoato de vanadio, triestearato de vanadio y tripropilato de vanadio en lugar del triacetilacetato de vanadio. Los dos primeros compuestos son prácticamente insolubles, incluso en disolventes aromáticos; sin embargo, pueden reaccionar, incluso en suspensión, con el $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, agregado en ausencia o en presencia del monómero, y forman una solución parda que tiene actividad catalítica.
- 15.

El polímero así obtenido muestra propiedades semejantes a las descritas en el ejemplo 10.

20. EJEMPLO 20.

Se emplea el complejo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/\text{tiofeno}$ (proporción molar, 1:1) en lugar de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

25. A una solución de 70 cc de benceno anhidro que tiene en disolución 0,74 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ y 0,48 g de tiofeno, se añaden:

butadieno 19 g
1,3-hexadieno 1,4 g
triacetilacetato de vanadio 0,008 g.

30.



273863

Se mantiene la mezcla a 0°C. La polimerización se interrumpe al cabo de 40 minutos y se obtienen 2,2 g de copolímero dotado de las características siguientes: amorfo en el examen con los rayos X; 15,8% de unidades hexadiénicas (análisis infrarrojo); $[\eta] = 2,7 \times 100 \text{ cc/g}$ (en tolueno a 30°C).

5.

= . =



NOTA

273863

Descrito el objeto del invento se declararan como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes italianas nº 948/61 del 20 de Enero de 1961, Nº Prov. 18.063 del 20 de Noviembre de 1961, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Un procedimiento para obtener copolímeros vulcanizables, lineales y de peso molecular elevado de butadieno con una o más diolefinas de la fórmula general $CH_2=CH-CH=CH.R$, en que R es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que la mezcla de monómeros se pone en contacto con un catalizador homogéneo constituido por el producto de reacción entre un compuesto de vanadio y un haluro alquílico de aluminio.

10.

2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se pone en contacto con un catalizador homogéneo constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de vanadio, provisto de valencia de 2 o más y soluble en hidrocarburo, y un haluro alquílico de aluminio.

15.

3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se pone en contacto con un catalizador homogéneo constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de vanadio insoluble en hidrocarburo y un haluro alquílico de aluminio.

20.

25.



4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se pone en contacto con un catalizador homogéneo constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de vanadio y un haluro alquílico de aluminio de la fórmula general $Al R'R''X$, en que R' y R'' son un grupo, igual o diferente, de alquilo, arilo o alicíclico y X es un haluro.

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se pone en contacto con un catalizador homogéneo constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de vanadio y un haluro alquílico de aluminio de la fórmula general $Al RX_2$, en que R es un grupo alquilo, arilo o alicíclico y X es un haluro.

6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el haluro alquílico de aluminio está formando complejo con un compuesto cesionario de electrones.

7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa a temperaturas entre -80 y $+50^{\circ}C$.

8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente hidrocarburo.

9. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que en concepto de disolventes se emplean hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos.

273863

1962



10. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que en concepto de disolvente se emplean los monómeros en estado líquido.
5. 11. Un procedimiento en conformidad con lo definido en una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las diolefinas mencionadas se eligen en el grupo constituido por el 1,3-pentadieno, el 1,3-hexadieno, el 1,3-heptadieno, el 1,3-octadieno, el 5-fenil-1,3-pentadieno y el 6-metil-1,3-heptadieno.
10. 12. Un procedimiento en conformidad con lo definido en una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la diolefina mencionada es el 1,3-pentadieno.
15. 13. Un procedimiento para obtener copolímeros vulcanizables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20.

Madrid a 19 de Enero de 1962

MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
p,a.

JAIMÉ ISERN ENRALLÉS
P.P.