



281653

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

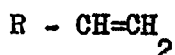
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS  
OLEFINICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI  
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,  
residente en MILANO (Italia), Largo G. Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros amorfos,  
lineales y de peso molecular elevado de polienos o alquil-  
polienos cíclicos no conjugados, con etileno y una o más alfa-  
olefinas alifáticas de la fórmula general

5.



donde R es un grupo alkilo que contiene de 1 a 6  
átomos de carbono.

281653



Este invento concierne en particular los copolímeros amorfos, lineales y de peso molecular elevado de los monómeros citados antes que contienen en cada macromolécula unidades monoméricas originadas de cada uno de los monómeros empleados.

5.

Este invento se refiere además a un procedimiento para la preparación de los copolímeros antes mencionados con empleo de catalizadores del tipo aniónico coordinado.

En patentes anteriores del peticionario se había señalado la posibilidad de preparar polímeros que contuvieran copolímeros insaturados por copolimerización de etileno y alfa-olefinas alifáticas con dienos no conjugados, provistos por lo menos de un enlace doble terminal.

10.

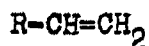
En cambio, hasta ahora no se había previsto ni sugerido la posibilidad de preparar copolímeros de etileno y de alfa-olefinas superiores con dienos y polienos cíclicos no conjugados.

15.

Ahora se ha descubierto, de modo sorprendente, que, empleando catalizadores que actúan con un mecanismo aniónico coordinado, particularmente catalizadores preparados a base de compuestos de vanadio y compuestos organometálicos o hidruros de metales de los grupos I, II o III o compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de metales de los grupos I y III, o mezclas de estos compuestos, es posible obtener copolímeros lineales amorfos, de peso molecular superior a 20.000, de polienos o alquilpolienos cíclicos no conjugados, con etileno y una o más alfa-olefinas de la fórmula general

20.

25.



30.

donde R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 áto-



281653

mos de carbono,

copolímeros que están constituidos por macromoléculas que contienen insaturaciones y se componen de unidades monoméricas originadas de cada uno de los monómeros empleados.

5.

Este resultado no era previsible, por cuanto los catalizadores aniónicos coordinados que se emplean para la copolimeración que constituye un objeto de este invento son inaptos para suscitar la homopolimeración de las cicloolefinas y de los polienos cíclicos no conjugados. De ello se desprende que, en los copolímeros que constituyen un objeto de este invento, nunca pueden enlazarse directamente entre sí dos unidades monoméricas originadas del dieno o el polieno cíclico.

10.

Las unidades monoméricas estarán, pues, bien distribuidas a lo largo de la cadena copolimérica, favoreciendo así la obtención de productos vulcanizados con buenas propiedades mecánicas.

15.

Los polienos cíclicos no conjugados siguientes pueden emplearse en el procedimiento de copolimerización de este invento:

20.

- cicloheptadieno 1-4,
- ciclooctadieno 1-5,
- ciclooctadieno 1-4,
- ciclodecadieno 1-6,
- ciclodecadieno 1-5,
- ciclododecadieno 1-7 y
- ciclododecatrieno 1-5-9.

25.

También pueden emplearse alquilociclopolienos, y en particular las alquilociclodiolefinas no conjugadas, como por ejemplo:

30.

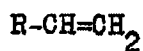
281653



- 5.
- el 1-metilciclooctadieno 1-5,
  - el 3-metilciclooctadieno 1-5,
  - el 3-4-dimetilciclooctadieno 1-5 y
  - el 3-7-dimetilciclooctadieno 1-5.

Las olefinas que pueden emplearse junto con el etileno en la preparación de los copolímeros de este invento están constituidas por las alfaolefinas de la fórmula general

10.



donde

R es un grupo alquilo que contiene de 1-6 átomos de carbono,

15.

particularmente el propileno y el buteno-1. En la preparación de copolímeros etilénicos se han logrado resultados particularmente interesantes con el propileno (o el buteno-1) y el ciclooctadieno 1-5.

20.

Por ejemplo, por copolimerización de una mezcla de etileno, propileno y ciclooctadieno 1-5, o de etileno, buteno-1 y ciclooctadieno 1-5, según las condiciones del procedimiento que aquí se reivindica, se obtiene un producto bruto de copolimerización que está constituido por cuatro moléculas, en cada una de las cuales están presentes unidades monoméricas formadas por etileno, propileno (o buteno-1) y ciclooctadieno 1-5.

25.

Cada una de las unidades monoméricas originadas en la polimerización de las ciclodiolefinas contiene todavía un enlace doble libre. Esto significa que los enlaces dobles que

30.



281653

se presentan en la ciclodiolefina se comportan de modo diferente o, mejor dicho, cuando uno de los enlaces dobles se utiliza en el proceso de propagación, el otro se vuelve inerte a la polimerización, de modo que el crecimiento de las macromoléculas no ocasiona subsiguientemente este enlace doble libre. Las macromoléculas obtenidas son así lineales en esencia y contienen grupos cíclicos insaturados.

5.

Este resultado sorprendente, que se obtiene efectuando la copolimerización según el procedimiento que constituye un objeto de este invento, debe atribuirse probablemente a una reordenación del núcleo de 8 átomos de carbono de la ciclodiolefina, cuando entra en contacto con uno de sus enlaces dobles en el proceso de polimerización.

10.

Los productos poliméricos de este invento son en esencia lineales, es decir, tienen un comportamiento viscosimétrico semejante al de los copolímeros lineales conocidos, por ejemplo, al de un copolímero lineal de etileno-propileno.

15.

Los productos de copolimerización que constituyen el objeto de este invento pueden definirse como una composición prácticamente homogénea. Una confirmación de la homogeneidad de esos copolímeros la da, por ejemplo, la facilidad de obtener productos bien vulcanizados empleando las mezclas y las técnicas que de ordinario se utilizan para la vulcanización de los cauchos insaturados, de preferencia con escaso contenido de insaturación, como por ejemplo el caucho butílico. Esto demuestra también que los enlaces insaturados están bien distribuidos a lo largo de la cadena.

20.

25.

Los productos vulcanizados así obtenidos, en contraste con los polímeros no vulcanizados que se manifiestan totalmente extraíbles con n-heptano hirviente, son insolubles por

30.

281653



completo en los disolventes orgánicos y pueden embeberse tan solo en grado ligero en algunos disolventes orgánicos, como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos.

5. Además, los cauchos vulcanizados así obtenidos manifiestan una resistencia mecánica muy buena y deformaciones residuales muy bajas después de la rotura.

10. Los sistemas catalíticos que pueden emplearse en el procedimiento que constituye el objeto de este invento se dispersan bien, o se dispersan en forma amorfa de modo coloidal, o se disuelven por completo, en los hidrocarburos que pueden emplearse como medio de copolimerización, como por ejemplo el n-heptano, el benceno o el tolueno o sus mezclas, y se preparan con compuestos organometálicos o hidruros de metales de los grupos I, II o III o con compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de metales de los grupos I y III  
15. o mezclas de dichos compuestos, y compuestos de vanadio.

Más prácticamente, en la preparación del catalizador según el procedimiento de este invento se emplean:

20. a) Trialkilos de aluminio, monohaluros dialkilicos de aluminio, monoalkildihaluros de aluminio, compuestos de alquenil-aluminio, compuestos de alkilen-aluminio, compuestos de dicloalkil-aluminio, compuestos de ciclo-alkilalkil-aluminio, compuestos de aril-aluminio, compuestos de alkilaril-aluminio, hidruros de alkil-aluminio, complejos de los compuestos  
25. orgánicos de aluminio antes citados con, de preferencia, bases Lewis de preferencia débiles, alkilos de litio, hidruros de litio, tetraalkilos de litio-aluminio, hidruros alkilicos de litio-aluminio, hidruros de litio-aluminio, dialkilos de berilio, alkilhaluros de berilio, diarilos de berilio, dialkilos de zinc, alkilhaluros de zinc, hidruros de zinc, hidruros de calcio, dial-  
30. kilos de cadmio, diarilos de cadmio, compuestos organometálicos



en los que el metal puede estar enlazado con valencias principales no sólo a los átomos de carbono y de halógeno, sino también a los átomos de oxígeno unidos a un grupo orgánico, tales como los dialkilalcoxidos de aluminio y los alquilalcoxihaluros de aluminio.

5.

b) Compuestos de vanadio.

En la preparación del catalizador se emplean de preferencia los compuestos de vanadio que son solubles en los hidrocarburos que cabe emplear como medio de copolimerización.

10.

Los siguientes compuestos que pueden emplearse para preparar los catalizadores, se citan como ejemplo no restrictivo:

- trietil-aluminio,
- tri-isobutil-aluminio,
- trihexil-aluminio,
- monocloruro dietílico de aluminio,
- monioduro dietílico de aluminio,
- monofluoruro dietílico de aluminio,
- monocloruro di-isobutílico de aluminio,
- dicloruro monoetilico de aluminio,

15.

- butenildietil-aluminio,
- isohexenildietil-aluminio,
- 2-metil-1-4-(diisobutil-aluminio)-butano,
- monocloruro diisobutílico de aluminio en complejo con anisol,

20.

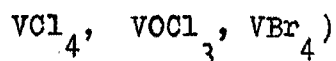
25.

- tri-(ciclopentilmetil)-aluminio,
- tri-(dimetil-ciclopentilmetil)-aluminio,
- trifenil-aluminio,
- monocloruro di-(ciclopentílico) de aluminio,
- tritolil-aluminio,



- monocloruro difenilico de aluminio,
- monohidruro dietilico de aluminio,
- monohidruro diisobutílico de aluminio,
- dihidruro monoctílico de aluminio,
- 5. - butil-litio,
- tetrabutíl-litio-aluminio, 281653
- tetrahexil-litio-aluminio,
- tetraoctil-litio-aluminio,
- dihidruro diisobutílico de litio-aluminio,
- 10. - dimetil-berilio,
- cloruro metílico de berilio,
- dietil-berilio,
- di-n-propil-berilio,
- di-isopropil-berilio,
- 15. - di-n-butil-berilio,
- di-tercibutil-berilio,
- difenil-berilio,
- dimetil-zinc,
- dietil-cadmio,
- 20. - di-n-propil-cadmio,
- di-n-butil-cadmio,
- di-iso-butil-cadmio,
- difenil-cadmio,
- monoóxido monocloromonoetilico de aluminio,
- 25. - propóxido dietilico de aluminio,
- amilóxidos dietilicos de aluminio,
- monopropóxido monocloromonopropílico de aluminio y
- metóxido monocloromonopropílico de aluminio.

30. Los compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos que pueden emplearse en la preparación de los catalizadores son los haluros y los oxihaluros (como por ejemplo



281653



5. y los compuestos en que una, por lo menos, de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (en particular, oxígeno o nitrógeno) ligado a un grupo orgánico (como por ejemplo: acetato de triacetilo, acetato de tribenzoilo (de vanadio); diacetilacetato de vanadilo y los haloacetilacetatos; trialcoholatos y haloalcoholatos de vanadilo; los tetrahidrofuranatos, los eteratos, los aminatos de tri- y tetracloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo, y los piridatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo. También pueden emplearse en la preparación del catalizador compuestos de vanadio, insolubles en los hidrocarburos, que se eligen entre las sales orgánicas, como por ejemplo el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.

10. Mientras con los haluros y oxiclорuros de vanadio pueden emplearse en la preparación del catalizador todos los compuestos antes mencionados, con los compuestos de vanadio en que una, por lo menos, de las valencias metálicas está saturada por un átomo de oxígeno o de nitrógeno ligado a un grupo orgánico, se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen empleando en la preparación del catalizador compuestos que contengan halógeno.

15. El procedimiento de copolimerización de este invento puede efectuarse a temperaturas del orden de  $-80^{\circ}\text{C}$ . a  $125^{\circ}\text{C}$ . Si se emplean catalizadores preparados a base de triacetilacetato de vanadio, diacetilacetato de vanadilo, haloacetilacetatos de vanadilo o, en general, de un compuesto de vanadio en presencia de monohaluros dialkílicos de aluminio, para obtener grandes producciones de copolímero por unidad de peso del catalizador empleado es provechoso efectuar tanto la preparación del catalizador como la polimerización a temperaturas

20.

25.

30.

281653



del orden de 0° C a -80° C, y de preferencia a -10° a 50° C.

Cuando se actúa en esas condiciones, los catalizadores despliegan una actividad mucho mayor que la de los mismos sistemas catalíticos preparados a temperaturas más elevadas. Además,

5. más, cuando se opera dentro del orden antes indicado de temperaturas bajas, la actividad de los catalizadores permanece prácticamente inalterada durante mucho tiempo.

Cuando se emplean catalizadores preparados a base de triacetilacetato de vanadio, trialcoholatos de vanadilo o haloalcoholatos de vanadilo y haluros alquílicos de aluminio a temperaturas del orden de 0° C a 125° C, para obtener grandes rendimientos de copolímero es provechoso actuar en presencia de

10. agentes particulares formadores de complejo, elegidos entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias o las fosfinas trisustituídas que contienen por lo menos un grupo alquilo ramificado o un núcleo aromático.

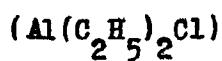
La cantidad de agente formador de complejo está comprendida, de preferencia, entre 0,05 y 1 por mol de haluro alquílico de aluminio. La actividad de los catalizadores empleado en el procedimiento que aquí se describe varía según la relación molar entre los compuestos empleados en la preparación del catalizador.

20. Según este invento, se ha comprobado que cuando se emplean por ejemplo trialquilos de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, es provechoso emplear catalizadores en los que la relación entre los moles de trialquil-aluminio y los moles de compuesto de vanadio esté comprendida entre 1 y 5, y de preferencia entre 2 y 4. Por el contrario, cuando se emplean monocloruro dietílico de aluminio

30.



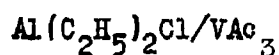
281653



y triacetil acetonato de vanadio

5.  $(\text{VAc}_3)$

los mejores resultados se obtienen con una proporción molar



10. comprendida entre 2 y 20, y de preferencia entre 4 y 10.

15. La copolimerización que constituye un objeto de este invento puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, como por ejemplo el butano, el pentano, el n-heptano, el tolueno o el xileno, o mezclas de éstos. Pueden lograrse rendimientos de copolímero particularmente elevados si se efectúa la copolimerización, en ausencia de disolventes inerte, empleando los propios monómeros en estado líquido, o sea, en presencia de una solución etilénica de la mezcla de alfa-olefina y de polieno cíclico que ha de polimerizarse, mantenida en estado líquido.

20. Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición es provechoso dejar que durante la copolimerización la relación entre las concentraciones de los monómeros que han de copolimerizarse, presentes en la fase reactiva líquida, se mantenga constante o, por lo menos, tan constante como sea posible. Con tal fin puede ser ventajoso efectuar la copolimerización de modo continuo, alimentando y descargando en continuidad una mezcla de monómeros de composición constante y actuando

25.

30.

281653



a grandes velocidades espaciales.

El sistema catalítico empleado puede prepararse en ausencia de los monómeros, o bien los componentes del catalizador pueden mezclarse entre sí en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse. Los componentes del catalizador pueden alimentarse de manera continua durante la polimerización.

5.

El peso molecular de los copolímeros de este invento puede regularse por medio de los métodos usuales, como por ejemplo con hidrógeno, haluros de alquilos, alquilo de cinc, etc.

10.

La composición de los copolímeros puede cambiarse dentro de diversos límites recurriendo a variar la composición de la mezcla de monómeros. Si se quieren obtener copolímeros amorfos de un polieno cíclico con etileno y propileno, será ventajoso mantener en la fase reactiva líquida una relación molar entre el etileno y el propileno que sea inferior, o a lo sumo igual, a 1:4; por el contrario, en el caso de que se emplee buteno en lugar de propileno, la relación entre el etileno y el buteno debe ser inferior, o a lo sumo igual, a 1:20.

15.

En estas circunstancias se obtienen copolímeros amorfos que contienen menos del 80% en moles de etileno. El límite inferior del contenido de etileno no es crítico, pero es preferible obtener copolímeros con 10% en moles, por lo menos, de etileno.

20.

Resulta en general provechoso introducir en el terpolímero una cantidad de polieno cíclico de 0,1 a 20% en moles. Este límite superior puede elevarse, pero, sobre todo por motivos económicos, no es conveniente introducir en el copolímero una cantidad de polieno superior al 20% en moles.

25.

Los copolímeros que constituyen el objeto de este invento muestran, como tales, las propiedades de los elastómeros sin vulcanizar, en el sentido de que manifiestan módulos elás-

30.



281653

5. ticos iniciales bajos y presentan alargamientos definitivos muy elevados. La presencia de enlaces dobles en las macromoléculas da por resultado que se los pueda vulcanizar por los métodos empleados normalmente para los cauchos insaturados, en particular para los que tienen escaso contenido de enlaces insaturados.

10. Los productos vulcanizados muestran alargamientos elásticos reversibles elevados y, en particular en el caso de emplearse en la mezcla cargas de rellenos, como negro de humo, manifiestan también gran resistencia a la rotura por la tracción.

Los ejemplos que siguen se facilitan para mejor ilustración de este invento, pero no implican ninguna restricción de su alcance.

15.

E J E M P L O 1

20. El aparato de la reacción está constituido por un cilindro de vidrio provisto de agitador y de tubos de admisión y descarga para los gases, inmerso en un baño termostático a  $-20^{\circ}\text{C}$ . El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del cilindro y termina con un diafragma poroso. En este reactor, mantenido en atmósfera de nitrógeno, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de ciclooctadieno 1-5. Por el  
25. tubo de admisión de gas se deja penetrar una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar 2:1, que se hace circular con una velocidad de 200 litros normales por hora. El catalizador se forma previamente en un matraz de  
30. 100 cc, a  $-20^{\circ}\text{C}$ , haciendo reaccionar, en 50 cc de n-heptano, 0,8 milimoles de tetracloruro de vanadio y 4 milimoles de mo-



# 281653

- noocloruro dietílico de aluminio. El catalizador así formado se introduce en el reactor con un sifón por medio de presión de nitrógeno. La reacción polimerizadora se inicia de inmediato, lo que se revela por el aumento de viscosidad de la masa reaccional. Se prosigue la alimentación y descarga de la mezcla de propileno y etileno a la velocidad de 400 litros normales por hora. Diez minutos después de empezada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica el polímero en un embudo separador y en atmósfera de nitrógeno por medio de tratamientos repetidos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua y se le coagula con acetona. Después de secar en vacío, se obtienen 13,5 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar, La viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C es de 2,35.
- 5.
- 10.
- 15.

- 100 partes en peso del polímero se mezclan, en una mezcladora de rodillos para laboratorio, con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de cinc, 1 parte de disulfuro de tetrametilthioureano y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol. La mezcla obtenida se cura en una prensa durante 30 minutos a 150° C. Se obtiene una pequeña placa vulcanizada, que presenta las características siguientes:
- 20.

25.	Resistencia de rotura a la tracción	26 Kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	500 %
	Módulo a 300% de alargamiento	12 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	8 %

Las características que siguen se obtienen cuando, además de los ingredientes antes mencionados, se añaden 50



partes en peso de negro de humo HAF y se cura la mezcla en las mismas condiciones:

5.	Resistencia a la rotura por tracción	210 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	540%
	Módulo a 300% de alargamiento	80 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	15%

EJEMPLO 2

10. La copolimerización se efectúa en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero empleando 50 cc de ciclo-octadieno 1-5 en lugar de 15 cc.

15. El catalizador se forma previamente como en el ejemplo anterior, pero empleando, en vez de monocloruro dietílico de aluminio, 2 milimoles de trihexil-aluminio. En 4 minutos de polimerización se obtienen 7,5 g de producto sólido, que se presenta amorfo en el examen con los rayos X y aparece como un elastómero sin vulcanizar. El producto se cura con una formulación como la que se ha expuesto antes. El producto vulcanizado manifiesta las características siguientes:

20.	Resistencia a la rotura por tracción	40,7 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	520%
25.	Módulo a 300% de alargamiento	14,2 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	4%

EJEMPLO 3

30. La copolimerización se efectúa como en el ejemplo 1, pero empleando en la preparación del catalizador, en lugar de



104853

monocloruro dietílico de aluminio, 2 milimoles de 2-metil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano. En 4 minutos de polimerización se obtienen 8,5 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar. Luego se cura con una formulación como la del ejemplo 1. El producto vulcanizado manifiesta las características siguientes:

5.

	Resistencia a la rotura por tracción	51,5 kg/cm <sup>2</sup>
10.	Alargamiento de rotura	540%
	Módulo a 300% de alargamiento	8,9 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	15%

E J E M P L O 4

15.

En el mismo aparato de reacción descrito en el ejemplo 1 y mantenido a -20° C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de ciclo-octadieno 1-5. Se hace pasar a 400 litros/hora una mezcla gaseosa que contiene propileno y etileno en la proporción molar 4:1. El catalizador se forma a -20° C disolviendo 1,4 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 30 cc de tolueno anhidro y añadiendo 7 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio a la solución así obtenida. El catalizador así formado se introduce en el reactor por medio de un sifón.

20. Se prosigue la alimentación y la descarga de la mezcla gaseosa a 400 litros/hora y, después de 9 minutos, se detiene la reacción.

25.

Se obtienen 7,5 g de producto sólido, amorfo, que aparece como un elastómero sin vulcanizar y se cura con la misma formulación del ejemplo 1, dando una plaquita vulcanizada que

30.



manifiesta las características siguientes:

	Resistencia a la rotura por tracción	25,7 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	600%
5.	Módulo a 300% de alargamiento	12 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	17%

E J E M P L O 5

10. La copolimerización se efectúa como en el ejemplo 1, pero la preparación del catalizador y la polimerización se realizan a 25° C. En el curso de 15 minutos se obtienen 4,5 g de producto sólido, amorfo, que aparece como un elastómero sin vulcanizar y se cura luego en la forma descrita en el ejemplo 1.

15. El producto vulcanizado tiene las características siguientes:

	Resistencia a la rotura por tracción	40 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	520%
	Módulo a 300% de alargamiento	15 kg/cm <sup>2</sup>
20.	Deformación permanente después de la rotura	10%

E J E M P L O 6

25. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1 y mantenido a -20° C se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de ciclo-octadieno 1-5 radiactivo. Se inicia la agitación y por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar 2:1, que se hace circular con un caudal de 200 litros normales por hora.

30. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc, a -20° C, haciendo reaccionar un milimol de tetracloru-



281053

ro de vanadio en 30 cc de n-heptano y 5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio. El catalizador así preparado se introduce en el reactor por un sifón mediante presión de nitrógeno. La alimentación de la descarga de la mezcla de propileno y etileno se prosigue con el caudal de 400 litros normales

5. por hora. Al cabo de 7 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El polímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de
10. secar en vacío, se obtienen 12,9 g de un producto sólido, que se presenta amorfo en el examen con los rayos X y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

El análisis radioquímico muestra la presencia de un contenido de ciclooctadieno de 1,86% en peso. La viscosidad intrínseca, determinada en tetralina a 135°C es de 1,05.

15.

La vulcanización del terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se efectúa empleando la mezcla (que contiene 50 partes de negro de humo HAF) y las modalidades del ejemplo 1. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

20.

Resistencia a la rotura por tracción	133 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	520 %
Módulo a 300% de alargamiento	74 kg/cm <sup>2</sup>
Deformación permanente después de la rotura	28 %

25.

E J E M P L O 7-10

Procediendo en las condiciones del ejemplo 6, se emplean cantidades crecientes de ciclooctadieno 1-5 reactivo.

En la tabla que sigue se expone el contenido de



281653

ciclooctadieno (determinado por análisis radioquímico) de los terpolímeros y las propiedades de los vulcanizados (las vulcanizaciones se efectuaron como en el ejemplo 6).

Tabla 1

Pruebas de terpolimerización con etileno, propileno y cantidades crecientes de ciclooctadieno.

Ejemplo.	Condiciones operativas		Producto		Propiedades de los vulcanizados			
	ciclooctadieno, en cc.	Tiempo, en minutos	g	% en peso de ciclooctadieno	Resistencia a la rotura por tracción, kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento de rotura, por %	Módulo a 300% en kg/cm <sup>2</sup>	Deformación permanente después de la rotura, en %
7	12.5	8	14	2.25	172	480	103	14
8 (+)	15	7	13.6	2.8	165	420	103	12
9 (++)	17.5	5.5	12.5	2.9	163	380	118	10
10 (+++)	20	7	11.5	3.18	194	320	170	4

(+)  $[\eta] = 1,2$

(++)  $[\eta] = 1,5$

(+++)  $[\eta] = 0,97$

281653



4 g del terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno del ejemplo 9 (que contiene 2,9% en peso del ciclooctadieno) se dejan empapar, a 30° C, en 100 cc de tetracloruro de carbono y luego se calienta la masa a 40-50° C con agitación mecánica.

5. La solución límpida obtenida se enfría hasta 30° C y luego se le añade metanol puro mientras se agita, hasta que se vuelve turbia.

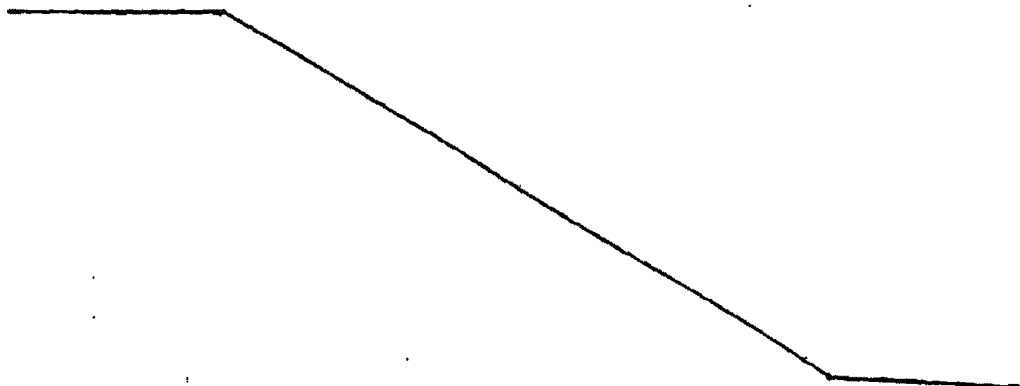
10. Se disuelve otra vez el precipitado calentando la solución a unos 40° C y luego se reduce despacio la temperatura hasta 30° C; el precipitado se deja que se separe en un baño termostático a 30° ± 0,1° C.

Después de la separación, se sifona la solución límpida; el gel se coagula con exceso de metanol, se seca en vacío en una estufa a unos 60° C y se pesa.

15. A la solución madre se añade otra vez metanol hasta que se vuelve turbia y luego, procediendo tal como se ha descrito antes, se separa una segunda fracción.

20. Repitiendo la operación varias veces, se obtienen 14 fracciones. El contenido de ciclooctadieno en peso de cada fracción se determina por análisis radioquímico.

Los resultados figuran en la tabla 2 que sigue.





281653

Tabla 2

Fracción nº	CH <sub>3</sub> OH cc	Polímero preci- pitado, en g	Ciclooctadieno, % en peso
1	172	0.1679	2.4
2	6	0.1243	2.8
3	5	0.0805	2.8
4	8	0.2804	2.9
5	8	0.1825	2.8
6	8.5	0.2723	2.9
7	11	0.2685	2.9
8	12	0.3232	2.7
9	13	0.2184	2.8
10	15	0.4082	2.8
11	20	0.2139	2.6
12	35	0.4691	2.6
13	50	0.3547	2.6
14	60	0.0850	2.4



281653

Por esta tabla puede verse que el ciclooctadieno contenido es casi constante en las diversas fracciones. Esto significa que el dieno está distribuido homogéneamente en todas las macromoléculas.

5.

EJEMPLO 11

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, mantenido a  $-20^{\circ}\text{C}$ , se introducen 20 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de ciclooctadieno 1-5. Se inicia la agitación y se introduce una mezcla gaseosa que contiene propileno y etileno en la proporción molar 3:1.

10.

El catalizador se forma previamente a  $-20^{\circ}\text{C}$ , bajo nitrógeno, haciendo reaccionar 2 milimoles de tricloruro de vanadilo y 10 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

15.

El catalizador así formado de antemano se sifona al reactor por medio de presión de nitrógeno. La alimentación y la descarga de la mezcla gaseosa se prosiguen al ritmo de 400 l/h. Después de 6 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

20.

El producto se purifica y aísla en la forma descrita en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 13,5 g de un producto sólido, amorfo, que aparece como un elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

25.

El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de enlaces dobles (banda a 6 micras). La proporción molar de etileno-propileno es de 1:1 aproximadamente.

El terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno

30.



281653

se vulcaniza empleando la misma formulación y las mismas modalidades que en el ejemplo 1.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

5.	Resistencia a la rotura por tracción	20,6 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	340%
	Módulo a 300% de alargamiento	15 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	4%

10.

EJEMPLO 12

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20° C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de ciclooctadieno 1-5. Se inicia la agitación y se introduce una mezcla gaseosa que contiene propileno y etileno en la proporción molar 2:1.

15.

El catalizador se forma de antemano a -20° C, bajo nitrógeno, haciendo reaccionar un milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro diisobutílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

20.

El catalizador así formado de antemano se sifona al reactor por medio de presión de nitrógeno. La alimentación y la descarga de la mezcla gaseosa se prosiguen con el caudal de 400 l/h. Al cabo de 7 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

25.

El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

30.

Después de secar en vacío, se obtienen 13 g de un pro-

31653



ducto sólido, amorfo, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviendo.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda a 6 micras). La proporción molar de etileno-propileno es aproximadamente de 1:1.

5.

El terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se vulcaniza utilizando la misma formulación y las mismas modalidades que en el ejemplo 1.

10.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

Resistencia a la rotura por tracción	23,0 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	350%
Módulo a 300% de alargamiento	14 kg/cm <sup>2</sup>
Deformación permanente después de la rotura	4%

15.

E J E M P L O 13

20.

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, mantenido a 20° C, se introducen 300 cc de n-heptano y 50 cc de ciclooctadieno 1-5.

Se inicia la agitación y se introduce una mezcla gaseosa que contiene propileno y etileno en la proporción molar 2:1 y que se hace circular con un caudal de 200 litros normales por hora.

25.

El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc, a -20° C, bajo nitrógeno, haciendo reaccionar 0,8 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2 milimoles de tri-(3-metil-butil)-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se sifona al reactor por medio de presión de nitrógeno. Se prosiguen la alimentación y la descarga

30.



281353

de la mezcla de propileno y etileno a un caudal de 400 litros normales por hora. Después de 5 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftil-amina. El polímero se purifica y aisla de la manera descrita en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 8 g de un producto sólido, amorfo, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

5.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda a 6 micras). El terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se vulcaniza usando la misma formulación y las mismas modalidades que en el ejemplo 1.

10.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.

Resistencia a la rotura por tracción	35 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	450%
Módulo a 300%	13 kg/cm <sup>2</sup>
Deformación permanente después de la rotura	5%

20.

E J E M P L O 14

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20° C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 25 cc de ciclooctadieno 1-5.

25.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar de 4:1, y se la hace circular con un caudal de 200 litros normales por hora.

30.

El catalizador se forma de antemano en un matraz de 100 cc, a -20° C, haciendo reaccionar 2,8 milimoles de piridinato

281653



de tricloruro de vanadio y 14 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de tolueno anhidro. El catalizador así obtenido se mantiene a  $-10^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos y luego se sifona al reactor por medio de presión de nitrógeno.

5. La alimentación y la descarga de la mezcla de propileno y etileno se prosiguen al ritmo de 400 litros normales por hora. Al cabo de 30 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-naftil-amina.

10. Se purifica y aísla el polímero de la manera descrita en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 7,4 g de un producto sólido, amorfo, completamente soluble en n-heptano hirviente y que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

15. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda en 6 micras). La proporción molar de etileno-propileno es de 1:1 aproximadamente.

El terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se vulcaniza empleando la misma formulación y las mismas modalidades que en el ejemplo 1.

20.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

Resistencia a la rotura por tracción	40 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	620%
Módulo a 300% de alargamiento	8,5 kg/cm <sup>2</sup>

25.

E J E M P L O 15

30. El aparato de reacción es semejante al descrito en el ejemplo 1, pero tiene un diámetro de 7,5 cm y una capacidad de



281653

1000 cc.

En este aparato, mantenido a  $-20^{\circ}\text{C}$ , se introducen 700 cc de n-heptano anhidro y 50 cc de ciclooctadieno 1-5.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de etileno/propileno en la proporción molar de 1:2, que se hace circular al ritmo de 500 litros normales por hora.

10. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc, a  $-20^{\circ}\text{C}$ , bajo nitrógeno, haciendo reaccionar 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado previamente se sifona al reactor bajo presión de nitrógeno.

15. La mezcla de etileno-propileno se alimenta y descarga continuamente al ritmo de 500 litros normales por hora. Al cabo de 20 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

20. Después de secar en vacío, se obtienen 40 g de un producto sólido, amorfo en el examen con los rayos X, completamente soluble en n-heptano hirviente y que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado. Su viscosidad Mooney ML (1+4) es de 54.

25. En una mezcladora de rodillos para laboratorio se mezclan 100 partes en peso del terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno con 50 partes de negro de humo HAF, 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de cinc, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercapto-benzo-tiazol.

30. La mezcla se vulcaniza en una prensa a  $150^{\circ}\text{C}$  por tiempos diferentes. Las propiedades del vulcanizado como función del



281653

tiempo de polimerización se exponen en la tabla 3.

5.

Tabla 3

10.

15.	Tiempo de vulcanización, en minutos	Resistencia a rotura por tracción, en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento de rotura en %	Módulo a 300% en kg/cm <sup>2</sup>	Deformación permanente después de la rotura (+), en %
	30	230	420	149	7
	60	234	420	150	6.25
	120	208	340	174	5.25

20.

(+) Después de 1 hora bajo estiraje a 200% de alargamiento, a 20° C; lectura al cabo de 1 minuto.

25.

EJEMPLO 16

Se efectúa la polimerización como en el ejemplo 15, pero con la mezcla reaccional se hace circular también hidrógeno puro, alimentado separadamente al ritmo de 25 litros normales por hora.

30.



281653

El tiempo de polimerización es de 20 minutos. Se obtienen 40 g de un producto que tiene una viscosidad Mooney ML (1+4) de 20.

5. El terpolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se vulcaniza a 150° C por varios tiempos empleando la misma formulación que en el ejemplo precedente.

Las propiedades de los vulcanizados figuran en la tabla 4.

10.

Tabla 4

15.

Tiempo de vulcanización, en minutos	Resistencia a rotura por tracción, en kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento de rotura en %	Módulo a 300% en kg/cm <sup>2</sup>	Deformación permanente después de la rotura (+), en %
30	203	520	116	9
60	208	460	124	7.5
120	203	460	133	8

20.

25.

(+) Después de 1 hora bajo estiraje en 200% de alargamiento, a 20° C; lectura al cabo de 1 minuto.



281653

EJEMPLO 17

5. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, mantenido a  $-10^{\circ}\text{C}$ , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de ciclooctadieno 1-5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de etileno-buteno-1 en la relación molar 1:3, que se hace circular con un caudal de 200 litros normales por hora.

10. El catalizador se forma en un matraz de 100 cc a  $-20^{\circ}\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno, haciendo reaccionar en 30 cc de n-heptano anhidro un milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio.

15. El catalizador así preparado se sifona al reactor por medio de presión de nitrógeno. La alimentación y la descarga de la mezcla gaseosa de etileno-buteno-1 se prosiguen al ritmo de 400 litros normales por hora. Al cabo de 5 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

20. El polímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Después de secar en vacío se obtienen 12 g de un producto sólido, amorfo en el examen con los rayos X, y que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

25. El examen infrarrojo de este producto muestra la presencia de insaturaciones (banda en 6 micras) y de secuencias metilénicas de diferente longitud (bandas comprendidas entre 13 y 13,8 micras).

30. El terpolímero de etileno-buteno-ciclooctadieno se vulcaniza mediante la misma formulación y las mismas modalidades que en el ejemplo 1. Se obtiene una lámina vulcanizada de



281653

las características siguientes:

Resistencia a la rotura por tracción	34 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	450%
Módulo a 300% de alargamiento	12 kg/cm <sup>2</sup>
Deformación permanente después de la rotura	28%

E J E M P L O 18

10. Se emplea una autoclave de 20 litros, provista de agitador de peine, camisa de refrigeración externa con circuito de amoníaco y válvula esférica de 1" para descargar el polímero por el fondo.

15. En el reactor, limpiado perfectamente con una solución al 3% de  $AlEt_2Cl$  en n-heptano y evacuado, se introducen 4500 cc de ciclooctadieno 1,5 y 7500 cc de propileno.

Se disminuye la temperatura hasta  $-10^{\circ}C$  y se presiona el reactor con etileno hasta 0,55 atmósferas, lo que corresponde a una concentración de etileno, en la fase líquida, de 4%.

20. Luego se introducen en la autoclave los ingredientes siguientes: 2,3 g de  $AlEt_2Cl$  en n-heptano (concentración 10%), 0,72 g de  $VCl_4$  en n-heptano (concentración 2%), como componentes catalizadores, y 1,2 g de  $ZnEt_2$  en n-heptano (concentración, 10%), como regulador del peso molecular.

25. La reacción se inicia inmediatamente, como lo demuestra un aumento de temperatura y una disminución de la concentración de etileno, que es alimentado continuamente durante la reacción.

30. En el curso de la polimerización, que dura 90 minutos, se vuelve a introducir, en etapas sucesivas espaciadas 20 minutos una de otra, una cantidad total de 2,3 g de  $AlEt_2Cl$  y



281853

0,72 g de  $VC1_4$ .

De la autoclave se descargan 630 g de un producto de las características siguientes:

5.

ML (100°C 1+4) = 30

$C_3$  % mol = 45

10. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del polímero con 50 partes de negro de humo HAF, 1 parte de fenil-beta-naftilemina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de cinc, 1 parte de disulfuro de tetrametil-diuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

15. La mezcla se cura en una prensa durante 30 minutos a 150°C.

Se obtiene un producto vulcanizado de las características siguientes:

20.	Resistencia a la rotura por tracción	200 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	460%
	Módulo a 300% de alargamiento	100 kg/cm <sup>2</sup>
	Deformación permanente después de la rotura	9,5%

EJEMPLO 19

25. Este ensayo de polimerización se efectúa en las mismas condiciones del ejemplo 18, con la salvedad de que se utiliza  $H_2$  en lugar de  $ZnEt_2$  como regulador del peso molecular.

El  $H_2$  se alimenta junto con el etileno, en el que está contenido con una concentración del 2%.

30. Al cabo de 90 minutos se obtienen 670 g de polímero



281653

que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

El producto presenta las características siguientes:

5. ML 100°C (1+4) = 16  
C<sub>3</sub> % mol = 50

Este producto se vulcaniza con la misma formulación utilizada en el ejemplo precedente. El producto vulcanizado tiene las características siguientes:

10. Resistencia a la rotura por tracción 210 kg/cm<sup>2</sup>  
Alargamiento de rotura 440%  
Módulo a 300% 110 kg/cm<sup>2</sup>  
15. Deformación permanente después de la rotura 8%

EJEMPLO 20

20. El aparato de reacción se compone de un cilindro de vidrio que tiene un diámetro de 5,5 cm y una capacidad de 750 cm<sup>3</sup>, provisto de agitador y tubos para admisión y salida de gas e inmerso en un baño termostático que se mantiene a -20° C. El tubo de admisión de gas llega al fondo del cilindro y termina por un diafragma poroso (diámetro, 3,5 cm).

25. En el reactor, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno, se introducen 350 cm<sup>3</sup> de n-heptano anhidro y 50 cm<sup>3</sup> de ciclooctadieno 1-5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar de 2:1, que se hace circular con la velocidad de 200 litros normales por hora.

30. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno, se forma previamente el catalizador, a -20° C,



281653

por reacción, en 30 cc de n-heptano anhidro, de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 3,75 milimoles de dietil-berilio.

5. El catalizador así formado de antemano se introduce en el reactor por un sifón mediante presión de nitrógeno. La reacción polimerizadora se inicia inmediatamente, como lo demuestra el aumento de viscosidad de la masa reaccional.

La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a velocidad de 400 litros normales por hora.

10. Al cabo de 4 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. El polímero se purifica en un embudo separador, bajo atmósfera de nitrógeno, mediante varios tratamientos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua y se coagula con acetona.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 9 g de producto sólido, amorfo a los rayos X, completamente soluble en n-heptano hirviente y que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado. El examen espectrográfico infrarrojo demuestra la presencia de enlaces dobles (banda en 6 micras).

20. La proporción molar de etileno/propileno es aproximadamente igual a 1.

25. En una mezcladora de rodillos para laboratorio se mezclan 100 partes en peso de copolímero con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de cinc, 2 partes de ácido láurico, 1 parte de disulfuro de tetrametilurea y 0,5 partes de mercapto-benzo-tiazol. La mezcla obtenida se vulcaniza en una prensa durante 30 minutos a 150° C. Se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:



281653

Resistencia a la rotura por tracción	36 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	540 %
Módulo a 300 %	13 kg/cm <sup>2</sup>
Deformación permanente después de la rotura	8 %

5.

EJEMPLO 21

10. En el mismo aparato que se ha descrito en el Ejemplo 20, y que se mantiene a -20° C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 60 cc de ciclo-octadieno 1,5.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en proporción molar 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

15. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno, se forma previamente el catalizador a -20° C por reacción, en 30 cc de n-heptano anhidro, de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 3,75 milimoles de di-n-propil-berilio. El catalizador así formado de antemano se envía al reactor por medio de un sifón, bajo presión de nitrógeno. La mezcla de propileno y etileno se alimenta y se descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

20. Al cabo de 7 minutos de iniciarse la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El copolímero se purifica y se aísla como se ha descrito en el Ejemplo 20. Después de secar en vacío, se obtienen 12 g de producto sólido, amorfo en el examen con los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es completamente extraíble

25.  
30.



291653

con n-heptano hirviente. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la banda de las insaturaciones (banda en 6 micras).

El copolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se vulcaniza con la misma mezcla y las mismas condiciones

5. que en el Ejemplo 20. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

Resistencia a la rotura por tracción 34 kg/cm<sup>2</sup>

Alargamiento de rotura 480 %

Módulo a 300 % 12 kg/cm<sup>2</sup>

10.

Deformación permanente después de la rotura 6 %

Cuando, además de los ingredientes antes mencionados, se introducen 50 partes en peso de negro de humo HAF

y la vulcanización se efectúa tal como se ha descrito, se obtiene una placa vulcanizada de las características si-

15.

guientes:

Resistencia a la rotura por tracción 253 kg/cm<sup>2</sup>

Alargamiento de rotura 520 %

Módulo a 300 % 123 kg/cm<sup>2</sup>

20.

Deformación permanente después de la rotura 10 %

#### EJEMPLO 22

25. En el mismo aparato de reacción descrito en el Ejemplo 20 y que se mantiene a -20° C se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 50 cc de ciclooctadieno 1-5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

30.

En un matraz de 100 cc se forma previamente el



281653

catalizador, a  $-20^{\circ}$  C y bajo atmósfera de nitrógeno, por reacción, en 30 cc de n-heptano anhidro, de 6 milimoles de tetracloruro de vanadio y 15 milimoles de butil-litio.

5. El catalizador así formado de antemano se envía al reactor por medio de un sifón, bajo presión de nitrógeno. La mezcla de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10. Al cabo de 1 hora de iniciada la reacción se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

15. El copolímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 20. Después de secar en vacío, se obtienen 2,8 g de producto, amorfo en el examen con los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente. El espectro infrarrojo revela la presencia de bandas de insaturaciones (banda a 6 micras). La proporción molar etileno-propileno es aproximadamente de 1.

20. El copolímero de etileno-propileno-ciclooctadieno se vulcaniza con la misma mezcla y las mismas condiciones que en el Ejemplo 20. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

25.	Resistencia a la rotura por tracción	50 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento de rotura	630 %
	Módulo a 300 %	15 kg/cm <sup>2</sup>

E J E M P L O 23

30. En el aparato descrito en el Ejemplo 20, mantenido a  $-20^{\circ}$  C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y

281653



30 cc de ciclooctadieno 1-5.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de etileno y propileno en la proporción molar 1:2, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

5.

En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, a  $-20^{\circ}\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno, por reacción, en 50 cc de tolueno anhidro, de 5 milimoles de trihexilo de aluminio-litio y 2 milimoles de tetracloruro de vanadio. El catalizador así formado de antemano se introduce en el reactor por un sifón, mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10.

15.

Al cabo de 1 hora de iniciada la reacción se la detiene por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El copolímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 20.

20.

Después de secar en vacío, se obtienen 3,2 g de producto sólido, amorfo en el examen con los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente. Se le vulcaniza con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 20.

25.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

Resistencia a la rotura por tracción	52 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento de rotura	660 %
Módulo a 300 %	15 kg/cm <sup>2</sup>

30.



353

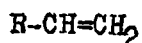
5. En los Ejemplos que anteceden se ha descrito la preparación de terpolímeros que contienen, en las macromoléculas, unidades monoméricas de ciclo-octadieno 1-5, etileno y propileno o buteno. Sin embargo, es obvio que estos Ejemplos no limitan el alcance del invento aquí expuesto. ya que, con el mismo procedimiento y en las mismas condiciones operatorias, pueden obtenerse copolímeros a partir de monómeros distintos a los empleados en los Ejemplos.

10. El lugar de ciclo-octadieno 1-5 pueden emplearse otros polienos, o bien alquilpolienos cíclicos no conjugados, como por ejemplo ciclo-heptadieno 1-4, ciclo-octadieno 1-4, ciclo-decadieno 1-6, ciclo-decadieno 1-5, ciclo-dodecadieno 1-7 y ciclo-dodecatrieno 1-5-9.

15. También pueden emplearse alquilociclopolienos, y en particular alquilociclodiolefinas no conjugadas, como por ejemplo:

20. 1-metilciclo-octadieno 1-5,  
3-metilciclo-octadieno 1-5,  
3-4 dimetil-ciclooctadieno 1-5,  
3,7 dimetilciclooctadieno 1-5.

25. Asimismo puede emplearse en la copolimerización, en vez de propileno y buteno-1, cualquier alfa-olefina que tenga la fórmula general



donde R es un radical alquilo con 2 a 6 átomos de carbono.



294953

E J E M P L O 24.

5. En el mismo aparato que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a  $-20^{\circ}\text{C}$ , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de ciclooctadieno-1,5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, con una proporción molecular de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc se forma previamente, a  $-20^{\circ}\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno, el catalizador, por reacción en 30 cc de n-heptano anhidro de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monohidruro dietílico de aluminio. El catalizador así formado de antemano se introduce en el reactor por un sifón, valiéndose de presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de propileno y etileno se alimenta y se descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10. A los 6 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El copolímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

20. Después de secar en vacío, se obtienen 9 g de producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es completamente extraíble con n-heptano hirviente.

25. El copolímero se vulcaniza con la misma mezcla y en las mismas condiciones del ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada que muestra las características siguientes:

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| - resistencia a la rotura por tracción | 25 kg/cm <sup>2</sup> |
| - alargamiento de rotura               | 460 %                 |
- 30.



921853

- módulo a 300%

10 kg/cm<sup>2</sup>

- deformación permanente después de la rotura 6 %

E J E M P L O 25.

5. En el mismo aparato que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20°C, se depositan 200 cc de n-heptano anhidro y 30 cc de ciclooctadieno-1,5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, con la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc se forma previamente, a -20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, el catalizador, por reacción en 50 cc de tolueno anhidro de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de dihidruro diisobutílico de litio-aluminio. El catalizador así formado previamente se introduce en el reactor por un sifón, valiéndose de presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

15. Al cabo de 1 hora de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El copolímero se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 3 g de producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es totalmente soluble en n-heptano hirviendo.

20. Este copolímero se vulcaniza con la misma mezcla y en las mismas condiciones del ejemplo 1.

25. Se obtiene una lámina vulcanizada que manifiesta las características siguientes:

= 42 =



281653

- resistencia a la rotura por tracción 48 kg/cm<sup>2</sup>
- alargamiento de rotura 620 %
- módulo a 300 % 16 kg/cm<sup>2</sup>.



281653

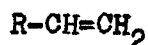
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes italianas nº 18.834/61 del 18.10.61 y nº provisional 23.741 del 24.5.62, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros olefínicos, amorfos, lineales, de peso molecular elevado y vulcanizables con azufre, de etileno, una o más alfa-olefinas de la fórmula general

10.



15.

donde R es un grupo alkilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,

con polienos o alkilpolienos cíclicos no conjugados, caracterizado por el hecho de que comprende el polimerizar en fase líquida la mezcla de monómeros en presencia de un catalizador obtenido a base de:

20.

a) compuestos de vanadio

b) compuestos organometálicos o hidruros de metales de los grupos I, II o III o compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de metales de los grupos I y III.

25.

281653



2. Procedimiento para preparar los copolímeros a que se refiere la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende polimerizar en la fase líquida la mezcla de monómeros en presencia de un catalizador obtenido a partir de compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos.
- 5.
3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de haluros u oxihaluros de vanadio.
- 10.
4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio elegidos entre: el tetracloruro de vanadio, el tricloruro de vanadilo y el tetrabromuro de vanadio.
- 15.
5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio en que una valencia metálica, por lo menos, está saturada por un heteroátomo, en particular oxígeno o nitrógeno, ligado a un grupo orgánico.
- 20.
6. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio elegidos entre: el triacetilacetato y el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato y los haloacetilacetatos de vanadilo, los trialcoholatos y los haloalcoholatos de vanadilo; los tetrahidrofuranatos, los éteratos y los aminatos de tri- y tetracloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo, y los piridinatos
- 25.
- 30.



281353

de tri-ytetra-cloruro de vanadio y de tricoloruro de vanadilo.

5. 7. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio que son insolubles en los hidrocarburos, elegidos entre las sales orgánicas, de preferencia entre el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.

10. 8. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos organometálicos elegidos entre: los trialkilos de aluminio, los monohaluros dialquílicos de aluminio, los dihaluros monoalkílicos de aluminio, los compuestos alkilénicos de aluminio, los compuestos alquénílicos de aluminio, los compuestos cicloalkílicos de aluminio, los compuestos cicloalkilalkílicos de aluminio, los compuestos arílicos de aluminio, los compuestos alkilarílicos de aluminio, los hidruros de alkil-aluminio, los complejos de los mencionados compuestos orgánicos de aluminio con bases Lewis, de preferencia débiles, los alkilos de litio, los hidruros de litio, los tetraalkilos de litio-aluminio, los hidruros alkílicos de litio-aluminio, los hidruros de litio-aluminio, los dialkilos de berilio, los haluros alkílicos de berilio, los diarilos de berilio, los dialkilos de zinc, los haluros alkílicos de zinc, los hidruros de zinc, los hidruros de calcio, los dialkilos de cadmio, los diarilos de cadmio, los compuestos organometálicos en que el metal está unido también a átomos de oxígeno enlazados al grupo inorgánico, de preferencia alcóxidos dialkílicos de aluminio y haluros alkilalcóxidos de aluminio.

25. 9. Procedimiento conforme a lo definido en las reivin-



2813

- dicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de aluminio elegidos entre: el trietil-aluminio, el triisobutil-aluminio, el trihexil-aluminio, el monocloruro dietílico de aluminio, el monocloruro dietílico de aluminio, el monofluoruro dietílico de aluminio, el monocloruro diisobutílico de aluminio, el dicloruro monoetilico de aluminio, el butenil-dietil-aluminio, el isohexenildietil-aluminio, el 2-
5. -metil-1,4-di(diisobutil-aluminio)-butano, el monocloruro diisobutílico de aluminio en complejo con anisol, el tri-(ciclopentilmetil)-aluminio, el tri-(dimetil-ciclopentilmetil)-aluminio, el
10. trifenil-aluminio, el tritotil-aluminio, el monocloruro di-(ciclopentílico) de aluminio, el monocloruro difenílico de aluminio, el monohidruro dietílico de aluminio, el monohidruro diisobutílico de aluminio, el dihidruro monoetilico de aluminio, el butillitio, el tetra-butillitio-aluminio, el tetrahexillitio-aluminio, el tetraoctillitio-aluminio, el dihidruro diisobutílico de litio-aluminio, el dimetil-berilio, el cloruro metálico de berilio, el dietil-berilio, el di-n-propil-berilio, el diisopropilberilio, el di-n-butillitio, el di-tercibutil-berilio, el difenilberilio, el dimetil-zinc, el dietil-cadmio, el di-n-propil-
15. -cadmio, el di-n-butillitio, el diisobutil-cadmio, el difenil-cadmio, el monoóxido monocloromonoetilico de aluminio, el propóxido dietílico de aluminio, el amilóxido dietílico de aluminio, el monopropóxido monocloromonopropílico de aluminio y
20. el monometóxido monocloromonopropílico de aluminio.
- 25.

10. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de:

- a) compuestos de vanadio en que, una, por lo menos
30. de las valencias metálicas está saturada con un átomo de oxí-



281353

- geno o nitrógeno enlazado con un grupo orgánico, o haluros u oxihaluros de vanadio;
- b) compuestos que contienen halógeno.
5. 11. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de:
- a) un compuesto elegido entre el triacetilacetato de vanadio, el diacetilacetato de vanadilo, los halobacetilacetatos de vanadilo, el tetracloruro de vanadio y el tricloruro de vanadilo;
10. b) un compuesto organometálico que contenga halógeno.
12. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de
15. a) tetracloruro de vanadio;
- b) un cloruro dialkilico de aluminio.
20. 13. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el efectuar la polimerización a temperaturas del orden de  $-80^{\circ}$  a  $+125^{\circ}$  C.
25. 14. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 11 y 13, caracterizado por el hecho de que comprende el efectuar tanto la preparación del catalizador como la poli-



281653

merización a temperaturas del orden de 0° a -80°C.

5. 15. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 11 y 14, caracterizado por el hecho de que comprende el efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas del orden de -10° a -50°C.
10. 16. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el empleo de catalizadores obtenidos a partir de triacetilacetato de vanadio, trialcoholato de vanadilo, haloalcoholatos de vanadilo y haluros alquilicos de aluminio, actuando a temperaturas del orden de 0° a 125°C, en presencia de un agente formador de complejo, por lo menos, elegido entre los ésteres, los tioéteres, las aminas terciarias o las fosfinas trisustituidas que contienen por lo menos un grupo alquilo ramificado o un grupo aromático.
15. 17. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que la cantidad de agente formador de complejo está comprendida entre 0,05 y 1 mol por mol de haluro alquilo de aluminio.
20. 18. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el empleo de catalizadores obtenidos a partir de trialkilos de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, con una relación entre los moles de trialkil-aluminio y los moles de compuesto de vanadio comprendida entre 1 y 5, y de preferencia entre 2 y 4.
- 25.

281653



5. 19. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el empleo de un catalizador obtenido a partir del monocloruro dietílico de aluminio y el triacetilacetato de vanadio, con una relación entre los moles de monocloruro dietílico de aluminio y los moles de triacetilacetato de vanadio comprendida entre 2 y 20, y de preferencia entre 4 y 10.
10. 20. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de monómeros en estado líquido y en ausencia de disolvente inerte.
15. 21. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de un disolvente inerte.
20. 22. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 21, caracterizado por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de un disolvente inerte elegido entre el butano, el pentano, el n-heptano, el tolueno o el xileno o mezclas de éstos.
25. 23. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua.
24. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo de manera continua, por adición periódica o con-

281653



tinua de los componentes del catalizador al sistema, y manteniendo constante la relación de las concentraciones de los monómeros en la fase líquida.

5. 25. Procedimiento según lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para preparar un copolímero de un polieno cíclico no conjugado con etileno o propileno, la relación molar entre el etileno y el propileno en la fase líquida reactiva es inferior a 1:4 o, a lo sumo, igual a 1:4.
10. 26. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que para preparar un copolímero de un polieno cíclico no conjugado con etileno o buteno-1, la relación molar entre el etileno y el buteno-1 en la fase líquida reactiva es inferior a 1:25 o, a lo sumo, igual a 1:25.
15. 27. Procedimiento para la preparación de copolímeros olefínicos.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 50 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Octubre de 1962

MONTECATINI, Società Generale per  
l'Industria Mineraria e Chimica

25.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

R.P.

