



281654

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N°
por PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS
OLEFÍNICOS", a favor de la razón social italiana MONTECATINI
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, resi-
dente en MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros de peso
molecular elevado, lineales e insaturados, de polienos o
alquilpolienos cíclicos no conjugados, con etileno o una
alfa-olefina superior.

5. En la solicitud principal de patente, depositada
el , se ha descrito una nueva clase de copolímeros
insaturados obtenidos por polimerización de etileno con una
o más alfa-olefinas y con un alquilpolieno cíclico no con-
jugado.

10.



281654

En la misma solicitud de patente se ha descrito también un procedimiento para la preparación de estos copolímeros por medio de catalizadores particulares que actúan en virtud de un mecanismo aniónico de tipo coordinado, particularmente por medio de catalizadores obtenidos a base de compuestos de vanadio y compuestos organometálicos o hidruros de metales de los grupos I, II y III.

5.

Ahora hemos descubierto, conforme al invento que aquí se expone, que usando el mismo sistema catalítico mencionado en la solicitud principal de patente anterior, es posible lograr copolímeros de etileno o de una alfa-olefina con un polieno o alquilpolieno cíclico no conjugado.

10.

Como se sabe, los polienos y los alquilpolienos cíclicos no conjugados no manifiestan ninguna tendencia a homopolimerizarse en presencia de catalizadores que actúan en virtud de un mecanismo aniónico coordinado. Sin embargo, muestran gran capacidad de copolimerizarse, en presencia de los mismos sistemas catalíticos, como se ha probado conforme al invento aquí expuesto, con el etileno o una alfa-olefina.

15.

De esta probada incapacidad de dichos polienos cíclicos a homopolimerizarse se deduce, como consecuencia directa, que en los copolímeros en que están presentes nunca pueden enlazarse directamente dos unidades monoméricas de polieno. Se dispersan entonces a lo largo de las cadenas poliméricas. En efecto, hemos observado de manera evidente que, por baja que sea la relación entre los moles de olefina y de polieno cíclico presentes en la fase líquida donde se desarrolla la polimerización, nunca se han obtenido copolímeros que contenga más del 50% en moles de unidades monoméricas poliénicas.

20.

25.

30.



281654

En el caso de que el copolímero contenga 50% en moles de unidades poliénicas y 50% en moles de unidades olefínicas, se tendrá necesariamente una cadena polimérica formada por una sucesión regular de unidades olefínicas individuales, alternadas con unidades individuales del polieno usado en la copolimerización.

5.

Cada unidad monomérica originada en la polimerización del dieno o del polieno cíclico contiene todavía una o más insaturaciones libres.

10.

Esto significa que los enlaces dobles presentes en el dieno (o el polieno) se comportan de manera diferente o, mejor dicho, que cuando se usa un enlace doble en el proceso de propagación, el otro se vuelve inerte a la polimerización; así, pues, el crecimiento macromolecular no concierne sucesivamente a este enlace doble libre.

15.

Las macromoléculas obtenidas son por lo tanto esencialmente lineales y contienen grupos cíclicos insaturados.

20.

Polienos o alquilpolienos cíclicos no conjugados que pueden usarse, junto con las olefinas, en el proceso de copolimerización a que se refiere este invento son, por ejemplo:

25.

- el 1-4-cicloheptadieno, el 1-5-ciclooctadieno, el 1-4-ciclooctadieno, el 1-6-ciclododecadieno, el 1-7-ciclododecadieno, el 1-5-9-ciclododecatrieno, el 1-metil-1-5-ciclooctadieno, el 3-metil-1-5-ciclooctadieno y el 3-4-dimetilciclooctadieno.

30.

La olefina que puede copolimerizarse conforme a este invento se elige de preferencia entre las que tienen

281654



la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y de preferencia en el grupo constituido por el etileno, el propileno y el buteno-1.

5. Los copolímeros mencionados en este invento pueden ser amorfos o cristalinos según el contenido en moles de etileno presente en la cadena polimérica.

Manifiestan una cristalinidad de tipo polietilénico cuando el contenido de etileno es superior, o por lo menos igual, a 70% en moles aproximadamente; mientras que para porcentajes molares inferiores de unidades etilénicas, son completamente amorfos a los rayos X; además, estos copolímeros son completamente solubles en heptano hirviente.

15. Los copolímeros amorfos son particularmente interesantes porque pueden dar, por vulcanización con mezclas que contengan azufre, elastómeros dotados de buenas propiedades mecánicas.

Estos copolímeros manifiestan claramente, en el examen infrarrojo, bandas de absorción a unas 6 micras, debidas a la presencia de insaturaciones.

Para la preparación de los copolímeros incluidos en este invento se usan el mismo sistema catalítico y las mismas condiciones operatorias que se han descrito en la solicitud antes mencionada de patente principal.

Por consiguiente, los sistemas catalíticos se basan en el producto de la reacción entre:

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



181654

- Más precisamente, en la preparación del catalizador pueden emplearse, junto con compuestos de vanadio,
- trialquilos de aluminio, monohaluros dialquílicos de aluminio, dihaluros monoetílicos de aluminio, alquenos de aluminio, alquenos de aluminio, cicloalquilos de aluminio, cicloalquil-alquilos de aluminio, arilos de aluminio, alquil-arilos de aluminio, hidruros de alquil-aluminio, complejos de los compuestos orgánicos de aluminio antes mencionados con bases Lewis débiles: alquilos de litio, hidruros de litio,
5. tetraalquilos de litio-aluminio, hidruros alquílicos de litio-aluminio, hidruros de litio-aluminio, dialquilos de berilio, haluros alquílicos de berilio, diarilos de berilio, dialquilos de zinc, haluros alquílicos de zinc, hidruros de zinc, hidruros de calcio, dialquilos de cadmio, diarilos de cadmio y compuestos
10. organometálicos en que el metal puede estar enlazado con valencias principales no solamente a átomos de carbono y de halógeno, sino también a átomos de oxígeno unidos a un grupo orgánico, tales como los alcóxidos dialquílicos de aluminio y los haluros alquilalcoxílicos de aluminio.
15. Entre los compuestos de vanadio, se eligen de preferencia como medios de polimerización para la preparación del catalizador los solubles en los hidrocarburos.
- Como ejemplo no restrictivo de los compuestos metalorgánicos o hidruros usados en la preparación de los
20. catalizadores, cabe mencionar los siguientes:
25. trietilo de aluminio, triisobutilo de aluminio, trihexilo de aluminio, monocloruro dietílico de aluminio, monoyoduro dietílico de aluminio, monofluoruro dietílico de aluminio, monocloruro diisobutílico de aluminio, dicloruro monoetílico de aluminio, butenildietilo de aluminio, isohexenildietilo de aluminio, 2-metil-1-4-(diisobutil-aluminio)-butano,
- 30.

281654



- monocloruro diisobutílico de aluminio en complejo con anisol, tri-(ciclopentilmetilo) de aluminio, tri-(dimetilciclopentilmetilo) de aluminio, trifenilo de aluminio, tritolilo de aluminio, monocloruro di-(ciclopentílico) de aluminio,
5. monocloruro difenílico de aluminio, monohidruro dietílico de aluminio, monohidruro diisobutilico de aluminio, dihidruro monoetilico de aluminio, butil-litio, tetrabutilo de litio-aluminio, tetrahexilo de litio-aluminio, tetraoctilo de litio-aluminio, dihidruros diisobutílicos de litio-aluminio, dimetilo de berilio, cloruro metílico de berilio, dietil-berilio, di-n-propil-berilio, diisopropil-berilio, di-n-butil-berilio, di-tercibutil-berilio, difenil-berilio, dimetil-zinc, di-isobutil-cádmio, difenil-cádmio, monoóxido monocloromonoetilico de aluminio, propóxido dietílico de aluminio, amidóxidos dietílicos de aluminio, monopropóxido monocloromonopropílico de aluminio y metóxido monocloromonopropílico de aluminio.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos que se usan en la preparación de los catalizadores son los haluros y oxihaluros (tales como VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) y los compuestos en que una por lo menos de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (oxígeno o nitrógeno en particular) enlazado a un grupo orgánico (tales como el triacetilacetato y el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato y los halogenacetilacetatos, trialcoholatos y haloalcoholatos de vanadilo; los tetrahidrofuranatos, ésteratos y aminatos de tri-tetracloruro de vanadio y tricloruro de vanadilo; y los piridinatos de tri-tetracloruro de vanadio y tricloruro de vanadilo.
- 20.
- 25.

- También pueden usarse compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos, elegidos entre las sales orgánicas, tales como por ejemplo el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.
- 30.



281654

Para la preparación del catalizador pueden emplearse todos los compuestos orgánicos de aluminio antes mencionados cuando se utilizan haluros u oxihaluros de vanadio.

5. Los compuestos de vanadio en que una valencia metálica, por lo menos, está saturada por un átomo de oxígeno o nitrógeno enlazado a un grupo orgánico, dan mejores resultados cuando se utilizan para la preparación del catalizador compuestos orgánicos de aluminio que contienen halógeno.

10. El procedimiento de copolimerización de este invento puede realizarse a temperaturas entre -80°C y 125°C . En el caso de que se usen catalizadores obtenidos a base de triacetilacetato de vanadio, diacetilacetato y halogenacetilacetatos de vanadilo o, en general, a base de un compuesto de vanadio en presencia de monohaluros dialquílicos de aluminio, para obtener gran rendimiento de copolímero por unidad de peso del catalizador empleado, es conveniente efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas entre 0° y -80°C , y de preferencia entre -10° y -50°C .

15. Procediendo en estas condiciones, los catalizadores manifiestan actividad mucho más elevada que la de los sistemas catalíticos preparados a mayores temperaturas. Además, procediendo en la escala de temperaturas bajas que se ha mencionado antes, la actividad de los catalizadores se mantiene prácticamente inalterada con el tiempo.

20. Si se usan a temperaturas entre 0° y 125°C catalizadores preparados a base de haluros alquílicos de aluminio y a base de triacetilacetato de vanadio y

25. Si se usan a temperaturas entre 0° y 125°C catalizadores preparados a base de haluros alquílicos de aluminio y a base de triacetilacetato de vanadio y

30. Si se usan a temperaturas entre 0° y 125°C catalizadores preparados a base de haluros alquílicos de aluminio y a base de triacetilacetato de vanadio y



281654

5. trialcoholatos o halcoalcoholatos de vanádilo, es conveniente actuar en presencia de agentes particulares formadores de complejo, elegidos entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias o la fosfina trisustituida que contiene por lo menos un grupo alquilo ramificado o un grupo aromático, a fin de obtener un rendimiento elevado de copolímero.

10. La cantidad de agente formador de complejo debe ser, de preferencia, de 0,05 a 1 mol por mol de haluro alquílico de aluminio.

La actividad de los catalizadores utilizados en el procedimiento que aquí se describe varia según la relación molar entre los compuestos en la preparación de los catalizadores.

15. Conforme a este invento, hemos hallado que, empleando haluros u oxihaluros de trialquil-aluminio y de vanadio, es conveniente emplear catalizadores en los que la relación molar entre el trialquil-aluminio y el compuesto de vanadio sea de 1 a 5, y de preferencia de 2 a 4. Por el contrario, cuando se usan monocloruro dietílico de aluminio $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y triacetilacetato de vanadio (VAc_3), los mejores resultados se obtienen con una relación molar $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ entre 2 y 20, y de preferencia entre 4 y 10.

25. La copolimerización que constituye el objeto de este invento puede realizarse en presencia de un disolvente hidrocarburo, tal como por ejemplo butano, pentano, n-heptano, tolueno y xileno o sus mezclas.

30. Como disolventes pueden usarse también hidrocarburos halogenados inertes al catalizador durante las con-



281654

diciones de polimerización, tales como el cloroformo, el tricloroetileno, el tetracloroetileno, los clorobencenos, etc.

5. Pueden obtenerse rendimientos de copolímero particularmente elevados si se realiza la copolimerización en ausencia de un disolvente inerte, empleando los monómeros en su estado líquido, o sea en presencia de una solución etilénica en el polieno cíclico que ha de polimerizarse, mantenido en estado líquido.
10. Para obtener copolímeros dotados de gran homogeneidad de composición, es conveniente mantener tan constante como sea posible, durante la copolimerización, la relación entre las concentraciones de los monómeros que han de copolimerizarse, presentes en la fase reactiva líquida.
15. El sistema catalítico empleado puede prepararse en ausencia de los monómeros, o bien pueden mezclarse entre sí los componentes del catalizador en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse.
20. Los componentes del catalizador pueden alimentarse continuamente durante la polimerización.
25. Los copolímeros objeto de este invento manifiestan, cuando son amorfos, por ejemplo cuando contienen, en el caso del copolímero de etileno-polieno, menos del 70% en moles de etileno, las propiedades de los elástomeros no vulcanizados. En efecto, presentan módulos elásticos iniciales bajos y alargamiento muy grande a la rotura.
30. La presencia de insaturaciones en las macromoléculas que forman estos copolímeros permite su vulcanización por medio de los métodos y las mezclas que generalmente se usan para los cauchos insaturados, particularmente para los tipos de insaturación baja.



281654

Un copolímero de etileno-polieno que contenga de 70 a 80% en moles de etileno manifiesta ligera cristalinidad de tipo polietilénico. Sin embargo, el grado de cristalinidad es tan bajo que desaparece después de la vulcanización. 5. Esta cristalinidad, no obstante, puede volver a surgir con el estiraje, ocasionando así resistencias elevadas a la tracción y propiedades dinámicas muy buenas.

Los ejemplos que siguen son meramente ilustrativos y no implican limitación de este invento.

10.

EJEMPLO 1.

El aparato reaccional está constituido por un matraz en forma de pera y con tres cuellos, provisto de agitador y tubos para admisión y escape de gas, inmerso en un baño termostático de -20°C y mantenido bajo nitrógeno. 15.

En este reactor se introducen 50 cc de 1-5-ciclo-octadieno. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla que contiene etileno radiactivo y nitrógeno en la relación de 1 a 85 y se la hace circular a la velocidad de 30 litros normales por hora. 20.

En un matraz de 50 cc se prepara catalizador actuando a -20°C bajo atmósfera de nitrógeno y haciendo reaccionar 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 10 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro. 25.

El catalizador así preparado se pasa al reactor por medio de presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y nitrógeno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 30 litros normales por hora. Al cabo de 6 horas, se 30.



281654

interrampe la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

El producto se purifica en un embudo separador mediante varios tratamientos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua y se coagula en acetona.

5.

Después de secar en vacío, se obtienen 1,1 g de producto sólido, completamente soluble en n-heptano hirviente.

10.

El análisis radioquímico revela la presencia de una cantidad de etileno equivalente al 24% en peso, lo que corresponde a 55% en moles. El examen por espectrografía infrarroja muestra la presencia de insaturaciones (banda de 6 micras). El examen con los rayos X revela que el producto es amorfo y que el pico de difracción corresponde a un ángulo distinto del supuesto para un polietileno amorfo.

15.

Esto prueba que el producto es realmente un copolímero de ciclooctadieno-etileno.

EJEMPLO 2.

20.

En el mismo aparato reaccional descrito en el ejemplo 1, puesto en baño termostático a -20°C , se introducen 50 cc de 1-5-ciclooctadieno.

25.

Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla que contiene etileno radiactivo y nitrógeno en la proporción molar 1 a 50 y se la hace circular a la velocidad de 30 litros normales por hora.

30.

En un matraz de 50 cc se prepara el catalizador procediendo a -20°C , bajo atmósfera de nitrógeno, y haciendo reaccionar 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro.



281654

El catalizador así obtenido se envía al reactor mediante presión de nitrógeno.

La mezcla gaseosa de etileno-nitrógeno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de unos 30 litros normales por hora. Al cabo de 7 horas se detiene la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica y se separa el producto como en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 1,2 g de producto sólido, amorfo a los rayos X y completamente solubles en n-heptano hirviente.

El análisis radioquímico manifiesta la presencia de una cantidad de etileno equivalente al 20% en peso (lo que corresponde a 60% en moles).

Los exámenes por espectrografía infrarroja muestran la presencia de insaturaciones (bandas de 6 micras).

EJEMPLO 3.

El aparato de copolimerización se compone de un reactor cilíndrico de vidrio, de 200 cc de capacidad y provisto de tubo lateral con grifo para la alimentación de etileno. El reactor se inmerge en un baño termostático, enfriado a -30°C , y se coloca bajo nitrógeno.

Se le mantiene en agitación por medio de una agitadora sacudidora (50 sacudidas por minuto). En el aparato se introducen 10 g (0,083 moles) de 1-5-ciclooctadieno, previamente dejado sobre sulfato sódico y rectificado en una columna. Se añade una mezcla catalítica compuesta de 37 cc de n-heptano anhidro, 3,6 milimoles de tetracloruro de vanadio y 9,0 milimoles de solución de tri-n-hexil-aluminio.



281654

Esta solución se prepara de antemano mezclando, con agitación, los reactivos anteriores, por su orden, en un matraz enfriado a -30°C y en atmósfera de nitrógeno.

5. En el recipiente de copolimerización se instaura luego, por medio de nitrógeno, una presión absoluta de 750 Torr. Después de iniciar la agitación del aparato de copolimerización, se conecta este con un recipiente de etileno radiactivo que tiene una actividad específica conocida, aplicando, por medio de un burbujeador lleno de ftalato de butilo, una presión parcial de etileno de 10. 50 Torr.

15. La presión absoluta total en el aparato de copolimerización se eleva así a 800 Torr. Entonces se pone el aparato en agitación durante 7 horas, en las mismas condiciones. Transcurrido dicho tiempo, se vierte el producto reaccional en un exceso de metanol (500 cc) que contiene 5 cc de ácido clorhídrico concentrado. Después de unas horas, se filtra el copolímero precipitado, se le lava con metanol hirviente y se le seca a presión reducida y temperatura de 10. 20. 100°C .

Se obtienen así 0,630 g de un copolímero blanco, pulverulento.

25. Este copolímero resulta soluble en algunos disolventes hidrocarburos hirvientes (tales como el m-xileno o el tetrahidronaftaleno), pero es insoluble, por ejemplo, en metanol, acetona y metiletilcetona. El éter etílico hirviente disuelve alrededor del 20% del copolímero total.

30. El contenido de etileno del copolímero, determinado por análisis radioquímico, es de 68% en peso (89% en moles). El examen del espectro de absorción infrarroja



281654

5. del copolímero muestra la presencia de enlaces dobles. La cantidad de esos enlaces dobles corresponde a un contenido de 30 a 35% en unidades resultantes del ciclooctadieno. Esto confirma que uno de los dos enlaces dobles contenidos en el ciclooctadieno se ha utilizado para la copolimerización de este monómero, mientras que el otro se halla en el copolímero.

10. El examen del copolímero con los rayos X muestra la presencia de bandas de cristalinidad, características de secuencias del tipo polietilénico. La desviación desde la posición de absorción amplia, normalmente ocasionada por el polietileno amorfo, hacia ángulos menores (2θ para radiaciones $\text{CuK}\alpha$, a unos 16-18), junto con la aparición de un segundo tipo de absorción amplia, ocasionado por una fase amorfa, revela también la presencia de un copolímero amorfo.

15. La viscosidad intrínseca del copolímero, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, es de 2,8.

20. EJEMPLO 4.

25. Se emplea el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 3 y los mismos reactivos en las mismas condiciones; pero toda la operación de copolimerización se efectúa a -50°C en lugar de -30°C.

30. Se obtienen así 0,560 g de un copolímero blanco, pulverulento. Su contenido en unidades derivadas del etileno, determinado por análisis radioquímico, es de 72% en peso (91% en moles). El resto está formado por unidades derivadas del ciclooctadieno, donde cada unidad monomérica



281654

5. ha mantenido en el copolímero un enlace doble, según resulta del examen del espectro de absorción infrarrojo. El copolímero manifiesta, en el examen con los rayos X, además de una fase amorfa debida a los segmentos amorfos del copolímero, bandas de cristalinidad características de secuencias de tipo polietilénico.

Su viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, es de 3,6. Sus propiedades son análogas a las de la muestra del ejemplo 3.

10.

EJEMPLO 5.

15. Se utiliza el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 3, pero, como mezcla catalítica preparada de antemano, se usa el producto de la reacción entre 30 cc de tolueno, 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio. Esa mezcla catalítica se prepara en la forma que se ha descrito en el ejemplo 3.

20. La copolimerización y la purificación del copolímero obtenido se realizan exactamente tal como se ha descrito en el ejemplo 3.

25. Se aíslan así 0,490 g de un copolímero blanco, plástico. El análisis cuantitativo de esta composición, efectuado en la forma descrita en el ejemplo 3, muestra que el copolímero está constituido por 60% en peso (85% en moles) de unidades derivadas del etileno y por 40% en peso de unidades derivadas del ciclooctadieno.

30. Cada unidad monomérica de ciclooctadieno ha mantenido un enlace doble en el copolímero.



281654

5. El examen del copolímero con los rayos X muestra, además de una banda de difracción débil, característica de las secuencias de tipo polietilénico, una absorción amplia debida a la fase amorfa. La posición de esa absorción amplia está en la escala de 2θ (radiaciones $\text{CuK}\alpha$ de 16-17°).

El copolímero presenta una viscosidad, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,2.

10. La solubilidad de este copolímero en disolventes orgánicos es mayor que en los casos descritos en los ejemplos 3 y 4. Así, el 48% aproximadamente del copolímero total resulta soluble en éter dietílico hirviente.

EJEMPLO 6.

15. Se utiliza el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, con los mismos reactivos y las mismas condiciones, aparte del hecho de que se usan 10 g (0,062) de 1,5,9-ciclododecatrieno, en lugar de 10 g de ciclooctadieno, como comonomero del etileno.

20. Se obtienen así 0,260 g de un copolímero blanco, pulverulento. Está constituido por 94% en peso (99% en moles) de unidades derivadas del etileno y por 6% en peso de unidades derivadas del ciclododecatrieno. Este último ha mantenido en el copolímero dos enlaces dobles por unidad monomérica, como resulta del examen del espectro de absorción infrarroja.

25. El examen con los rayos X manifiesta, además de una amplia absorción debida a una fase amorfa, intensas bandas de cristalinidad, característica de las secuencias de tipo polietilénico.



281654

La viscosidad intrínseca del copolímero, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, es de 4,6.

= . =



NOTA

291054

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes italianas N° Prov. 22.967 del 30 de abril de 1962, y N° Prov. 23.741 del 24 de mayo de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal n° por "Procedimiento para la preparación de copolímeros olefínicos, caracterizadas por el hecho de que la mezcla de monómeros se polimeriza en la fase líquida en presencia de un catalizador obtenido a base de:

10.

- 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.

15.

2. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos.

20.

3. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que el catalizador

281654



5. se obtiene a base de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos elegidos entre: los haluros, los oxihaluros y los compuestos en que una valencia metálica, por lo menos, está saturada por un heteroátomo, en particular oxígeno y nitrógeno, enlazado a un grupo orgánico.

10. 4. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizadas por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos elegidos entre: el tetracloruro y el tetrabromuro de vanadio, el tricloruro de vanadilo, el triacetilacetato de vanadio, tribenzoilacetato de vanadio, diacetilacetato de vanadilo, halogenacetilacetatos, trialcacohelatos y halogenalcacohelatos, tetrahidrofuranatos, ésteratos y aminatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y tricloruro de vanadilo.

20. 5. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos.

25. 6. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos y elegidos entre las sales orgánicas y de preferencia en el grupo formado por el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.



281654

7. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos organometálicos o hidruros elegidos en el grupo constituido por: los trialquilos de aluminio, los monohaluros dialquílicos de aluminio, los dihaluros monoalquílicos de aluminio, los alquenos de aluminio, los alquilenos de aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los cicloalquilalquilos de aluminio, los arilos de aluminio, los alquilarilos de aluminio, los hidruros alquílicos de aluminio,
5. los complejos de los mencionados compuestos orgánicos de aluminio de preferencia con bases Lewis débiles, alquilos de litio, hidruros de litio, tetraalquilos de litio-aluminio, hidruros alquílicos de litio-aluminio, hidruros de litio-aluminio, dialquilos de berilio, haluros alquílicos de berilio, diarilos de berilio, dialquilos de zinc, haluros alquílicos de zinc, hidruros de zinc e hidruros de calcio, dialquilos de cadmio, diarilos de cadmio y compuestos organometálicos en los que el metal puede estar también enlazado con valencias principales a átomos de oxígeno unidos a un grupo orgánico.
10. 15.
20. 8. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el catalizador está constituido por el producto de la reacción entre:
- a) compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos en que una valencia metálica, por lo menos, está saturada por un átomo de oxígeno o nitrógeno unido a un grupo orgánico;
25. b) compuestos metaloorgánicos que contienen halógeno.
9. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa a temperaturas entre -80 y 125°C.
- 30.



281654

10^ª Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 8, caracterizadas por el hecho de que tanto la preparación del catalizador como la polimerización se efectúan a temperaturas entre 0 y -80°C.

5^ª

11^ª Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 8, caracterizadas por el hecho de que se usan catalizadores obtenidos a partir de haluros alquílicos de aluminio y de triacetilacetonato de vanadio, trialcoholatos de vanadilo y halogenalcoholatos de vanadilo, actuando a temperaturas entre 0 y 125°C, en presencia de un agente formador de complejo por lo menos, elegido entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias o las fosfinas trisubstituidas que contiene un grupo alquílico ramificado o un grupo aromático.

10^ª

15^ª

12^ª Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 11, caracterizadas por el hecho de que la cantidad de agente formador de complejo es de 0,05 a 1 mol por mol de haluro alquílico de aluminio.

20^ª

13^ª Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el uso de catalizadores obtenidos a base de trialquiles de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, siendo la relación entre el trialquilo de aluminio y el compuesto de vanadio de 1 a 5 moles, y de preferencia de 2 a 4 moles.

25^ª

14^ª Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el uso de un catalizador

30^ª



281354

obtenido a partir de monocloruro dietílico de aluminio y triacetilacetato de vanadio, siendo la relación entre el monocloruro dietílico de aluminio y el triacetilacetato de vanadio de 2 a 20 moles, y de preferencia de 4 a 10 moles.

5.

15. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de monómeros en estado líquido y en ausencia de disolvente inerte.

10.

16. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte, elegido entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

15.

17. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte, elegido entre el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el cicloheptano, el tolueno, el xileno o sus mezclas.

20.

18. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de un disolvente hidrocarburo halogenado, inerte por lo que atañe al catalizador en las condiciones de polimerización.

25.

30.



281654

5. 19. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 18, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se desarrolla en presencia de un disolvente hidrocarburo halogenado, elegido entre el cloroformo, el tricloroetileno, el tetracloroetileno y los clorobencenos.
10. 20. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua, con adición periódica o continua de componentes del catalizador al sistema y manteniendo constante la relación de las concentraciones de los monómeros en la fase líquida.
15. 21. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 20 en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros insaturados, fundamentalmente lineales y con peso molecular elevado, de polienos o alquilpolienos cíclicos no conjugados con etileno o con una alfa-olefina superior.
20. 22. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 20, en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros insaturados, fundamentalmente lineales, de peso molecular elevado y que no manifiestan ninguna cristalinidad de tipo polietilénico, de polienos o alquil-polienos cíclicos no conjugados con etileno y que contienen menos del 70% en moles de unidades etilénicas.
25. 23. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 2, en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros insaturados, fundamentalmente lineales y de peso molecular
- 30.



281654

5.º elevado, de polienos o alquil-polienos cíclicos, no conjugados, con etileno o con una alfa-olefina, que contienen 50% en moles de unidades olefínicas; estos copolímeros están constituidos por macromoléculas que muestran, a lo largo de las cadenas poliméricas, secuencias de unidades individuales de regularidad olefínica, alternadas con unidades individuales de polienos o alquil-polienos cíclicos no conjugados.

10.º 24.º Mejoras según las reivindicaciones 21 a 23, en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros de etileno con un polieno o alquil-polieno cíclico no conjugado, elegidos en el grupo constituido por: 1,4-cicloheptadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,4-ciclooctadieno, 15.º 1,6-ciclodecadieno, 1,7-ciclododecadieno, 1,5,9-ciclo-dodecatrieno, 1-metil-1,5-ciclooctadieno, 3-metil-1,5-ciclooctadieno y 3,4-dimetilciclooctadieno.

20.º 25.º Mejoras según la reivindicación 24, en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros de etileno y 1,5-ciclooctadieno.

25.º 26.º Mejoras según la reivindicación 24, en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros de etileno y 1,5,9-ciclo-dodecatrieno.

30.º 27.º Mejoras según una o más de las reivindicaciones 1 a 20, en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros fundamentalmente lineales, con peso molecular

281654



elevado, de etileno o de una alfa-olefina con polienos o alquilpolienos cíclicos no conjugados.

5. 28. Mejoras según una o más de las reivindicaciones 1 a 20 en las que en el proceso de elaboración se obtienen copolímeros amorfos, fundamentalmente lineales, con peso molecular elevado, de etileno o de una alfa-olefina con polienos o alquilpolienos cíclicos no conjugados que contienen menos de 70% en moles de etileno.

10.

29. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº per "precedimiento para la preparación de copolímeros olefínicos".

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de octubre de 1962.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER

INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p. a.

JAIIME ISEPN MIRALLES

P.P.

