



283101

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS VULCANIZABLES",
a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO
(Italia), Largo G. Donegani 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
preparar copolímeros de uno o más monómeros, elegidos entre
el etileno y las alfa-olefinas superiores, con una diole-
fina conjugada.

5. En las patentes anteriores de la peticionaria se
describía la preparación de copolímeros de alfa-olefinas
con diolefinas por medio del empleo de catalizadores prepa-
rados a partir de compuestos de metales de transición y
compuestos alkilo-metálicos, más particularmente alkilos
10. de aluminio.



283101.4 D

5. Los productos así obtenidos constan de copolímeros y no de mezclas mecánicas de homopolímeros; no obstante, dan por vulcanización elastómeros con propiedades que no son siempre satisfactorias para todos los diversos usos tecnológicos, más particularmente cuando se requieren valores bajos de deformación permanente después de la rotura y de módulo elástico.

10. Los productos obtenidos manifiestan en general una deformación permanente después de la rotura superior al 50% y un módulo bastante elevado a 300% de alargamiento.

Estas propiedades insatisfactorias de los productos vulcanizados se deben probablemente a una mala distribución de las insaturaciones a lo largo de las macromoléculas del copolímero.

15. En efecto, puede asumirse que algunas macromoléculas que forman los copolímeros obtenidos por los procedimientos antes mencionados son particularmente ricas en insaturaciones, con respecto a la composición media del producto bruto obtenido, mientras que otras macromoléculas tienen un contenido muy bajo de enlaces dobles.

20. Ahora se ha descubierto, conforme al invento que aquí se expone, que empleando sistemas catalíticos constituidos por el producto de la reacción entre compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos y compuestos orgánicos de aluminio particulares, en la polimerización de diolefinas con etileno y/o una, por lo menos, alfa-olefina superior, es posible obtener copolímeros que, por vulcanización, dan elastómeros con características mecánicas mejoradas.

25. Los productos de copolimerización obtenidos por el procedimiento de este invento pueden definirse como
30. copolímeros de composición homogénea.



283101

Esto significa que manifiestan una distribución homogénea de las insaturaciones a lo largo de las cadenas poliméricas, sin las concentraciones o rarefacciones que se presentan en los copolímeros análogos obtenidos según la práctica anterior.

5.

Una confirmación de la homogeneidad del copolímero la da de hecho la facilidad de obtener productos bien vulcanizados, que se caracterizan particularmente por valores muy bajos de deformación permanente a la rotura y de módulo elástico.

10.

En la práctica se ha comprobado que, vulcanizando por ejemplo copolímeros de butadieno/etileno/propileno obtenidos por el procedimiento de este invento, se obtienen elastómeros con deformación permanente a la rotura, después del primer ciclo (determinada según la norma ASTM D 412/51 T), inferior al 30% y un módulo a 300% inferior a 30 kg/cm².

15.

Estos resultados sorprendentes y ventajosos se obtienen según el invento aquí expuesto por el uso, en la copolimerización, de un sistema catalítico constituido por el producto de la reacción entre compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos y compuestos orgánicos de aluminio en los que todas las valencias del metal, o por lo menos una parte de ellas, están saturadas con grupos orgánicos que contienen una insaturación.

20.

Se logran resultados particularmente ventajosos cuando estos grupos insaturados contienen de 2 a 10 átomos de carbono.

25.

El grupo de los compuestos metaloorgánicos de aluminio antes mencionados comprende, por ejemplo: el trivinilo de aluminio, el triálilo de aluminio, el tributenilo de aluminio, el dialkil-monovinilo de alumi-

30.

283101



- nio, el dialkil-(4-metilpentenilo) de aluminio, el dialkil-butenilo de aluminio, el dialkil-octenilo de aluminio, el dialkil-beta-fenilvinilo de aluminio y el dialkil-hexenilo de aluminio. A esta clase de compuestos pertenecen en particular los siguientes derivados
5. metalcoorgánicos de aluminio: el dietil-monovinilo de aluminio, el diisobutil-(4-metil-pentenilo) de aluminio, el dietil-butenilo de aluminio, el dihexil-octenilo de aluminio, el di-isobutil-beta-fenilvinilo de aluminio, el dietil-hexenilo de aluminio y el di-iso-butil-hexenilo de
10. aluminio.

- Pueden emplearse también los monohaluros de los alquenos de aluminio antes mencionados, como por ejemplo: el monocloruro dialílico de aluminio, el monocloruro
15. alkil-(4-metil-pentenílico) de aluminio y el monocloruro alkil-butenílico de aluminio. Más particularmente pueden usarse el monocloruro isobutil-(4-metil-pentenílico) de aluminio y el monocloruro etil-butenílico de aluminio.

- En la preparación del catalizador que ha de emplearse en el procedimiento de este invento se usan
20. compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos, de preferencia haluros y oxihaluros de vanadio, como por ejemplo el tetracloruro de vanadio, el tricloruro de vanadilo y el tetrabromuro de vanadio.

- Asimismo pueden emplearse los ortovanadatos de alkilo, los acilacetatos de vanadio o vanadilo, tales como por ejemplo los ortovanadatos de etilo, propilo, butilo, butilo terciario o 2-etil-hexilo, el triacetilacetato de vanadio y el diacetilacetato de vanadilo.
- 25.

- Si se usan compuestos de este último tipo en la
- 30.



preparación del catalizador, el alkenilo de aluminio debe contener un halógeno.

También pueden usarse en la preparación del catalizadores haluros de alcoxi-vanadilo y haluros de acilacetatos de vanadilo.

5.

En este caso, en la preparación del catalizador puede emplearse cualquier compuesto metaloorgánico de aluminio, halogenado o no, que pertenezca a la clase antes mencionada.

10.

La proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadio puede variar entre 3 y 30, y de preferencia entre 4 y 20, cuando se usa un compuesto de vanadio sin halógeno. En cambio, si se usan compuestos de vanadio halogenados, la proporción aluminio/vanadio está comprendida entre 1 y 10, y de preferencia entre 2 y 5.

15.

Las olefinas que pueden copolimerizarse junto con las diolefinas según el invento aquí expuesto, se eligen entre las que tienen la fórmula general CH_2-CRR , en la que R es hidrógeno o un grupo alkilo con 1 a 6 átomos de carbono.

20.

Las diolefinas para usar en la copolimerización se eligen de preferencia en el grupo constituido por el butadieno, el isopreno, el pentadieno-1,3 y el hexadieno-1,3. Se obtienen resultados particularmente ventajosos en la preparación de copolímeros de etileno con propileno y/o buteno-1 y con butadieno.

25.

El procedimiento de copolimerización que es objeto de este invento pueden llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre $-80^{\circ}C$ y $+125^{\circ}C$.

30.

Los mejores resultados, desde el punto de vista



203101

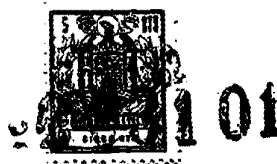
de las propiedades del copolímero obtenido, se obtienen sin embargo cuando la copolimerización se efectúa a temperaturas inferiores a la ambiente, y de preferencia a temperaturas comprendidas entre 0° y -50°C.

5. La copolimerización que constituye el objeto de este invento puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático o aromático, por ejemplo butano, pentano, n-heptano, tolueno o xileno o mezclas de ellos. También pueden usarse como disolvente de la polimerización los hidrocarburos halogenados, como por ejemplo el cloroformo, el trifluoroetileno, el tetracloroetileno, los clorobencenos, etc.

10. Pueden obtenerse producciones de copolímero particularmente elevadas si la copolimerización se lleva a cabo en ausencia de disolventes inertes, empleando los monómeros en estado líquido, es decir, en el caso de la preparación de terpolímeros, en presencia de una solución de etileno en la mezcla de alfa-olefina y diolefina conjugada que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido.

15. Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición, la proporción entre la concentración de los monómeros que han de copolimerizarse, presentes en la fase líquida reaccional, es conveniente que se mantenga constante, o lo más constante posible, durante la copolimerización.

20. Con tal fin, puede ser conveniente efectuar la copolimerización de manera continua, por alimentación y descarga continua de la mezcla monomérica con una composición constante y actuando con grandes velocidades
- 25.
- 30.



espaciales.

El componente catalítico, o el catalizador ya formado previamente, puede alimentarse de manera continua durante la polimerización.

5. El sistema catalítico puede prepararse en ausencia de los monómeros o, cuando se actúa de manera continua, en presencia de todos los monómeros.

10. En cambio, si la copolimerización se efectúa por partidas y el catalizador se prepara en presencia de los monómeros, deben excluirse de ellos las diolefinas, es decir, el catalizador, debe prepararse en presencia de los monómeros olefínicos solamente.

15. Variando la composición de la mezcla de monómeros, puede variarse la composición de los copolímeros dentro de límites anchísimos. Cuando se obtienen terpolímeros, es conveniente introducir en las cadenas poliméricas cantidades de dieno inferiores al 20% en moles.

20. Cuando se desean copolímeros amorfos de una diolefina con etileno y propileno, debe mantenerse en la fase líquida reaccional una proporción, entre las concentraciones molares de etileno y de propileno, inferior o a lo sumo igual a 1:4; en cambio, si se usa buteno en lugar de propileno, la proporción etileno/buteno debe ser inferior o a lo sumo igual a 1:20.

25. Los copolímeros obtenidos en estas condiciones aparecen completamente amorfos en el examen con los rayos X. Por examen infrarrojo, en el caso de los copolímeros con butadieno, se observa la banda de absorción a 10,35 micras, debida al encadenamiento trans-1,4 del butadieno. También
30. aparecen pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo

283101



vinílico y de insaturaciones debidas al encadenamiento cis-1,4 de las unidades monoméricas de butadieno.

5. En el caso de prepararse copolímeros de etileno/diolefina, es necesario, para obtener productos amorfos, que el contenido de etileno en la macromolécula sea inferior al 70% en moles. Si el contenido de etileno es superior a 70% en moles, puede aparecer en el examen con los rayos X una cristalinidad de tipo polietilénico.

10. Los copolímeros brutos obtenidos por el procedimiento a que se refiere este invento pueden vulcanizarse con los métodos empleados normalmente para los cauchos insaturados y conservan las características de gran resistencia al envejecimiento y a la oxidación que son peculiares de los elastómeros constituidos por copolímeros saturados en su mayor parte.

15. Con el uso del procedimiento que es objeto de este invento resulta posible, por lo tanto, producir nuevos copolímeros brutos que tienen propiedades elásticas muy interesantes y que pueden vulcanizarse con los métodos empleados normalmente en la industria del caucho.

20. Los elastómeros obtenidos por vulcanización de los copolímeros a que se refiere este invento pueden utilizarse ventajosamente, por sus características mecánicas, en la preparación de diversos artículos, tales como productos moldeados, tubos, etc.

25. EJEMPLO 1.

30. El aparato de reacción está constituido por un cilindro de vidrio de 750 cc, con un diámetro de 5,5 cm y provisto de agitador y de tubos de admisión y de descarga para los gases. El tubo de admisión de gas llega al fondo del cilindro y termina por un diafragma poroso. La descar-



28316

ga de gas se produce a través de un serpentín refrigerador, enfriado a -35°C por medio de una mezcla de metanol y CO_2 .

5. El aparato se mantiene a -20°C y en él se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 0,175 moles (15 cc) de 1,3-butadieno. Luego se satura el disolvente por introducción de una mezcla gaseosa de propileno/etileno (proporción molar, 3:1) a la velocidad de 100 litros normales por hora.

10. El catalizador se forma previamente a -20°C por adición de 12 milimoles de diisobutil-(4-metil-penten-1-ilo) de aluminio a una solución que contiene 4 milimoles de tetracloruro de vanadio en 30 cc de n-heptano anhidro.

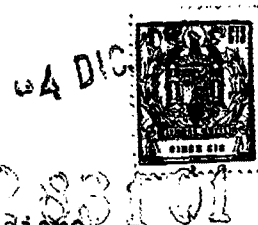
15. El catalizador así preparado se introduce por sifonación en el reactor mediante contrapresión de nitrógeno. Luego se alimenta continuamente la mezcla gaseosa a la velocidad espacial de 100 litros normales por hora.

20. 10 minutos después de la adición del catalizador, se detiene la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (2-metil-betanaftil-amina).

25. Se purifica el producto en un lavado sucesivo, bajo nitrógeno, mediante tres lavados repetidos con ácido clorhídrico diluido y con agua, y por último se le coagula en un exceso de acetona.

Después de secar en vacío, se obtienen 5 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y se asemeja a un elastomero no vulcanizado.

30. En el espectro infrarrojo del producto aparecen las bandas debidas a la presencia de enlaces dobles inter-



nos, atribuibles a unidades monoméricas de butadieno polimerizadas con encadenamiento 1,4. También se observan cantidades bajas de insaturaciones de tipo vinílico (banda a 11 micras).

5. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso de copolímeros de etileno/propileno/butadieno con 1 parte de fenilbetanaftilamina, 2 partes de ácido láurico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

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

15.	resistencia a la tracción	60 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	300%
	módulo a 300%	17 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	20%.

20. Las características del copolímero vulcanizado en este ejemplo y en los siguientes se determinaron según la norma ASTM D 412/51 T a 25°C.

E J E M P L O 2.

25. La polimerización se efectúa como en el ejemplo 1, pero empleando como alkenilo de aluminio 12 milimoles de dietil-buten-1-ilo de aluminio.

30. Después de polimerizar durante 10 minutos, se obtienen 3,9 g de producto sólido, que aparece amorfo con el examen con los rayos X y se asemeja a un elastómero no vulcanizado.



El análisis infrarrojo demuestra la presencia de unidades butadiénicas con encadenamiento trans-1,4.

La vulcanización del producto se efectúa como en el ejemplo 1.

5. El producto vulcanizado presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción 51 kg/cm²

alargamiento de rotura 750%

módulo a 300% 13 kg/cm²

10. deformación permanente a la rotura 24%.

E J E M P L O 3.

15. Se efectúa la polimerización procediendo como en el ejemplo 1, pero empleando 12 milimoles de di-n-hexil-n-octen-1-ilo de aluminio como alkenilo de aluminio, en lugar del diisobutil-4-metilpenten-1-ilo de aluminio.

20. La polimerización se efectúa durante 11 minutos y se obtienen 4,5 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y se asemeja a un elastómero no vulcanizado. El análisis infrarrojo demuestra la presencia de unidades butadiénicas con encadenamiento trans-1,4.

25. La vulcanización se efectúa tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

El producto vulcanizado presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción 47 kg/cm²

alargamiento de rotura 820%

módulo a 300% 11 kg/cm²

30. deformación permanente a la rotura 26%.



283101

E J E M P L O 4.

Se efectúa la polimerización procediendo en las condiciones del ejemplo 1, pero usando diisobutil-hexen-3-ilo de aluminio en lugar de diisobutil-4-metilpenten-1-ilo de aluminio en la preparación del catalizador.

5.

En el aparato reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 3:1, se introducen 0,175 moles (15 cc) de 1,3-butadieno.

10.

Se prepara el catalizador a -20°C mediante la mezcla de una solución de 4 milimoles de oxiclورو de vanadio en 30 cc de n-heptano con 12 milimoles de di-isobutil-hexen-3-ilo de aluminio.

15.

Se introduce el catalizador en el aparato reaccional un minuto aproximadamente después de su preparación.

La mezcla de etileno/propileno se alimenta con un causal de paso de 100 litros normales por hora.

20.

Doce minutos después de la introducción del catalizador, se interrumpe la reacción mediante la adición de 20 cc de metanol que contienen 0,4 g de antioxidante (fenil-naftil-amina).

25.

El producto, aislado y purificado en la forma descrita en el ejemplo 1, asciende a 5,5 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece amorfo en el examen con los rayos X.

Tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,1 y es completamente extraíble con n-hexano hirviente.

30.

En el espectro infrarrojo de este producto está



283101

presente la banda de insaturación a 10,35 micras, debida al encadenamiento trans-1,4 de las unidades butadiénicas.

5. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso de terpolímero de etileno/propileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido láurico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

10. Luego se vulcaniza esta mezcla en una prensa, a 150°C, durante 30 minutos; de la hoja vulcanizada se preparan probetas para la prueba según la norma ASTM D 412-51 T, en la que se obtienen los valores siguientes (determinados a 25°C):

15.	resistencia a la tracción	45 kg/cm ³
	alargamiento de rotura	550%
	módulo a 300% de alargamiento	12,5 kg/cm ²
	deformación permanente después de la rotura	16%.

E J E M P L O 5.

20. El aparato de la reacción está constituido por un cilindro de vidrio de 750 cc, con 5,5 cm de diámetro y provisto de tubo de admisión para los gases, de agitador mecánico y de camisa termométrica.

25. La descarga del gas se efectúa a través de un serpentín refrigerador enfriado a -35°C por medio de una mezcla de metanol y CO₂.

El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del cilindro y termina por un diafragma poroso.

30. Se mantiene el aparato a -20°C y se introducen en él 140 cc de n-heptano anhidro y 90 cc de 1,3-Butadieno líquido.



28

Por el tubo de admisión de gas se introduce una corriente lenta de una mezcla equimolar gaseosa de etileno radiactivo y nitrógeno, que se hace circular a la velocidad de unos 30 litros normales por hora.

5. Se forma previamente el catalizador a -20°C por mezcla de una solución que contiene 2 milimoles de tetracloruro de vanadio, en 30 cc de n-heptano, con 5 milimoles de diisobutil-(4-metil-penten-1-ilo) de aluminio.

10. El catalizador así preparado se introduce en el reactor un minuto aproximadamente después de su preparación. La mezcla gaseosa de etileno y nitrógeno se alimenta luego de manera continua a la velocidad de unos 30 litros normales por hora.

15. Cuarenta minutos después de la adición del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

20. Se purifica el producto por medio de tratamientos repetidos con ácido clorhídrico diluido y con agua y por último se le coagula en un exceso de mezcla de acetona y metanol. Después de secar en vacío, se obtienen 11 g de un producto sólido blanco, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene aspecto cauchoso.

25. El análisis radioquímico muestra un contenido de etileno de 40% en moles.

30. En el espectro infrarrojo del producto aparecen las bandas debidas a la presencia de enlaces dobles internos, atribuibles a unidades monoméricas de butadieno polimerizadas con encadenamiento 1,4, así como bandas entre 13,0 y 13,8 micras, debidas a la presencia de secuencias



DIC 1950
3101

metilénicas. Existen también pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo vinílico (banda a 11 micras).

5. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso de copolímero de etileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido láurico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfito de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

10. La mezcla así obtenida se vulcaniza en una prensa a 150°C, durante 30 minutos, y da una lámina vulcanizada que tiene las características siguientes (determinadas según la norma ASTM D 412/51 T);

	resistencia a la tracción	46 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	410%
15.	módulo a 300% de alargamiento	13 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	16%.

EJEMPLO 6.

20. En el aparato descrito en el ejemplo 5, mantenido a -20°C, se introducen 140 cc de n-heptano anhidro y 90 cc de butadieno líquido.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una corriente de etileno radiactivo, que se hace circular a la velocidad de unos 60 litros normales por hora.

25. El catalizador se prepara aparte bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura de -20°C por mezcla de una solución de 2 milimoles de VCl₄, en 30 cc de n-heptano, con 5 milimoles de dietil-buten-1-ilo de aluminio. El catalizador se introduce en el aparato de la reacción al cabo de 1 minuto de su preparación. Se alimenta de manera continua etileno con una velocidad de paso de unos 60 litros normales por hora. Treinta minutos después de la intro-

30.



283101

ducción del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

5. El producto se purifica y se aísla tal como se ha expuesto en el ejemplo 5.

Después de secar en vacío, asciende a 18 g y es un sólido blanco.

El análisis radioquímico revela un contenido de etileno de 84% en moles.

10. El examen con los rayos X demuestra la presencia de bandas de cristalinidad debidas a largas secuencias metilénicas. En el espectro infrarrojo del producto aparecen las bandas debidas a la presencia de enlaces dobles internos, atribuibles a unidades monoméricas de butadieno polimerizadas con encañamiento 1,4, y bandas entre 13,0 y 13,8 micras, debidas a la presencia de secuencias metilénicas. También existen pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo vinílico (banda a 11 micras).

15.

EJEMPLO 7.

20. En una autoclave de 600 cc, de la que previamente se extrae el aire, se introducen 80 g de butadieno y se lleva la presión a 8 atmósferas con etileno.

25. En un matraz de 100 cc, se prepara el catalizador bajo nitrógeno por mezcla de una solución de 4 milimoles de tetracloruro de vanadio, en 20 cc de n-heptano anhidro, con una solución de 10 milimoles de dietil-buten-1-ilo de aluminio en 20 cc de n-heptano anhidro.

30. El catalizador así formado previamente se aspira al interior de un frasco y desde allí se inyecta en la autoclave por medio de presión de nitrógeno.



283101

La presión en la autoclave alcanza las 14 atmósferas y la temperatura empieza a aumentar despacio. Se deja que la presión baje a 13 atmósferas y luego se la mantiene a este nivel por introducción de etileno.

5. La temperatura asciende despacio y cuando llega a los 60°C se detiene la reacción mediante la introducción de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. Se descargan los gases y se abre la autoclave; el polímero se purifica en un embudo separador, bajo
10. nitrógeno, mediante tratamiento repetido con ácido clorhídrico diluido y con agua y luego se coagula en un exceso de acetona.

Después de secar en vacío, se obtienen 15 g de un producto sólido blanco.

15. El examen infrarrojo muestra bandas debidas a la presencia de enlaces dobles internos, atribuibles a unidades butadiénicas polimerizadas con encadenamiento 1,4, y bandas entre las 13,4 y las 13,8 micras, debidas a la presencia de secuencias metilénicas.

20. EJEMPLO 8.

- En el aparato descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a -20°C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 40 cc de isopreno. Por el tubo de admisión de gas, se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno en una
25. proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc por mezcla, a -20°C, bajo atmósfera de nitrógeno y en 30 cc de n-heptano anhidro, de 4 milimoles de tetracloruro de vanadio y
30. 12 milimoles de dietil-buten-1-ilo de aluminio. El catalizador así preparado se sifona al interior del reactor



283101

mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno/propileno se alimenta y descarga luego continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

Veinte minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe mediante la 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. Después de secar en vacío, se obtienen 4,4 g de producto

5.

sólido que aparece amorfo en el examen con los rayos X,

10.

es completamente soluble en n-heptano hirviente y se asemeja a un elastomero no vulcanizado. El examen infrarrojo demuestra la presencia de 1% aproximadamente de isopreno, polimerizado con encadenamiento 3,4 (banda a 11,2 micras).

El terpolimero de etileno/propileno/isopreno se vulcaniza con el mismo procedimiento y la misma mezcla que se han expuesto en el ejemplo. Se obtiene una hoja vulcanizada de las características siguientes:

15.

resistencia a la tracción	37 kg/cm ²
alargamiento de rotura	900%
módulo a 300%	8 kg/cm ² .

20.

E J E M P L O 9.

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introduce 350 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de butadieno. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno en una proporción molar de 4:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc, mantenido a -20°C, haciendo reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno, en 30 cc de tolueno

25.



101

anhidro, 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de cloruro de etil-buteno-1-ilo-aluminio.

5. El catalizador así preparado se sifona al interior del reactor mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno/propileno se alimenta y descarga luego continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora. Una hora después de iniciada la reacción, se interrumpe ésta por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se
10. purifica y se aísla, con lo que se obtienen 4 g de producto sólido que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviendo y se asemeja a un elastómero no vulcanizado.

15. El examen infrarrojo demuestra la presencia de 2% de butadieno, polimerizado con encadenamiento 1,4. La proporción molar de etileno/propileno es aproximadamente de 1:1.



N O T A

01

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas nº 21.887/61 del 5 de Diciembre de 1961, y nº 3355/62 del 20 de febrero de 1962, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables, de peso molecular elevado y prácticamente lineales, de una diolefina conjugada con un monómero, por lo menos, elegido entre el etileno y las alfa-olefinas superiores, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un sistema catalítico constituido por el producto de la reacción entre un compuesto de vanadio, soluble en los hidrocarburos, y un compuesto metaloorgánico de aluminio en el que una, por lo menos, de las valencias del aluminio está saturada con un grupo hidrocarburo que contiene una insaturación, al mismo tiempo que una, por lo menos, de las valencias del vanadio y/o las valencias restantes del aluminio están saturadas con un átomo de halógeno.
- 10.
- 15.
20. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se emplean derivados metaloorgánicos de aluminio en los que todas las valencias del aluminio están saturadas con grupos hidrocarburos que contienen una insaturación.
25. 3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se emplean derivados metaloorgánicos



283 01

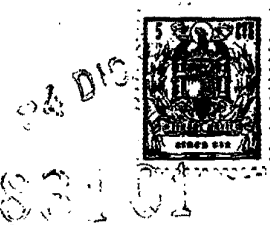
de aluminio en los que dos valencias del aluminio están saturadas con grupos hidrocarburos que contienen una insaturación y la tercera valencia está saturada con un halógeno.

5. 4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se emplean derivados metaloorgánicos de aluminio en los que una, por lo menos, de las valencias del aluminio está saturada con grupos hidrocarburos que contienen una insaturación y las otras valencias están saturadas con un grupo hidrocarburo saturado y/o con átomos de halógeno.

15. 5. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico de aluminio se alige en el grupo constituido por el trivinil-aluminio, el trialil-aluminio, el tributenil-aluminio, el dialkil-monovinil-aluminio, el dialkil-(4-metil-pentenil)-aluminio, el dialkil-butenil-aluminio, el octenil-aluminio, el dialkil-beta-fenil-fenilvinil-aluminio y el dialkil-hexenil-aluminio.

20. 6. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico de aluminio se elige en el grupo constituido por el trivinil-aluminio, el trialil-aluminio, el tributenil-aluminio, el dietil-monovinil-aluminio, el diisobutil-(4-metil-pentenil)-aluminio, el dietil-butenil-aluminio, el dihexil-octenil-aluminio, el dietil-hexenil-aluminio y el diisobutil-hexenil-aluminio.

30. 7. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico de aluminio se elige en el grupo constituido por el monocloruro de dialil-aluminio,



el monocloruro de alquil-(4-metil-pentenil)-aluminio y el monocloruro de alquil-butenil-aluminio.

5. 8. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el compuesto metaloorgánico de aluminio se elige en el grupo constituido por el monocloruro de dialil-aluminio, el monocloruro de isobutil-(4-metil-pentenil)-aluminio y el monocloruro de etil-butenil-aluminio.
10. 9. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de vanadio se elige en el grupo constituido por los haluros y los oxihaluros de vanadio, los ortovanadatos de alquilo, los acilacetatos de vanadio y vanadilo, los alcóxidos de halogen-vanadilo y los acilacetatos de halogen-vanadilo.
15. 10. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el compuesto de vanadio se elige en el grupo constituido por el tetracloruro de vanadio, el tetrabromuro de vanadio, el tricloruro de vanadilo, los ortovanadatos de etilo, propilo, butilo, butilo terciario o 2-etil-alkilo, el triacetil-acetato de vanadio, el diacetil-acetato de vanadilo, los alcóxidos de halogen-vanadilo y los acetil-acetatos de halogen-vanadilo.
20. 11. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se usan compuestos de vanadio, solubles en los hidrocarburos, que se ligan en la clase constituida por los ortovanadatos de alquilo, los acilacetatos de vanadio y los acilacetatos de vanadilo.
25. 30.



12. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadio varía entre 3 y 30, y de preferencia entre 4 y 20.
5. 13. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se usan compuestos de vanadio, solubles en los hidrocarburos, que se eligen en la clase constituida por los haluros y los oxihaluros de vanadio, los alcóxidos de halogen-vanadilo y los acilacetatos de halogen-vanadilo.
10. 14. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadio está comprendida entre 1 y 10, y de preferencia entre 2 y 5.
15. 15. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre -80°C y $+125^{\circ}\text{C}$.
20. 16. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa a temperatura comprendida entre 0°C y -50°C .
25. 17. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de disolventes hidrocarburos, elegidos en la clase constituida por los hidrocarburos aromáticos y alifáticos y los hidrocarburos halogenados, o sus mezclas.
- 30.



18. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 17, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de disolventes hidrocarburos, elegidos en la clase constituida por el butano, el n-heptano, el tolueno, el xileno, el cloroformo, los clorobencenos, el tricloroetileno, el tetracloroetileno o sus mezclas.
- 5.
19. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en ausencia de disolventes inertes, empleando los monómeros en estado líquido.
- 10.
20. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico se prepara en ausencia de los monómeros que han de polimerizarse.
- 15.
21. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico se prepara en presencia de los monómeros olefínicos.
- 20.
22. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua, por adición periódica o continua de los componentes catalíticos al sistema y manteniendo constante la proporción molar entre las concentraciones en la fase líquida.
- 25.
23. Procedimiento conforme a lo definido en una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se polimeriza una mezcla monomérica constituida por etileno, propileno y 1,3-butadieno o isopreno.
- 30.



283101

24. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que la proporción entre las concentraciones molares del etileno y el propileno en la fase líquida de la reacción es inferior o a lo sumo igual a 1:4.

5.

25. Procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables.

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

10.

Madrid, a 4 de Diciembre de 1962

p.a.

JAIÑE ISEÑN MIRALES

P.F.