



283397

CERTIFICADO
DE
ADICION

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 271.969,
por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS ELASTOMERICOS
LINEALES AMORFOS Y DE PESO MOLECULAR ELEVADO", a favor de la
firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo
Guido Donegani 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la anterior solicitud de patente n° 271.969
depositada el 13 de noviembre de 1.961 a nombre de la peti-
cionaria, se ha descrito un procedimiento para la prepa-
racion de copolimeros lineales, amorfos y de peso molecular
5. elevado de monómeros olefinicos con diolefinas no conjuga-
das, y particularmente copolimeros en los que las unidades
monoméricas de las macromoléculas se originan de la poli-
merizacion de monómeros del tipo siguiente: etileno,
alfa-olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es
10. un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,



283397

y diolefinas no conjugadas que contiene por lo menos una insaturación terminal.

5. Los productos poliméricos así obtenidos constan de macromoléculas amorfas, que tienen insaturación únicamente en los grupos laterales, en cada uno de los cuales existen unidades monoméricas de todos los monómeros usados.

10. Estos polímeros pueden definirse como homogéneos, a causa de que las insaturaciones están distribuidas uniformemente a lo largo de las cadenas poliméricas y no se presenta acúmulo ni rarefacción indeseables.

15. Esto puede demostrarse, por ejemplo, por el hecho de que dichos polímeros pueden vulcanizarse empleando las mezclas y las técnicas que se usan generalmente en la vulcanización de los cauchos insaturados, y en particular de los cauchos que tienen bajo grado de insaturación, como por ejemplo el caucho de butilo.

20. En la solicitud principal de patente se ha descrito además un procedimiento para preparar dichos copolímeros empleando sistemas catalíticos solubles en el medio de polimerización, preparados a partir de compuestos de vanadio en que una, por lo menos, de las valencias del metal está saturada por un átomo de oxígeno ligado a un grupo orgánico y a partir de monohaluros dialquílicos de aluminio, haluros alquílicos de berilio o sus mezclas.

25. A la clase antes especificada de los compuestos de vanadio pertenecen, por ejemplo, el triacetilacetato de vanadio, el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato y los haloacetilacetatos de vanadio, los trialcoholatos y los haloalcoholatos de vanadilo, los tetrahidrofuranatos y los esteratos del tri- o tetra-cloruro de vanadio o del tricloruro
- 30.



283397

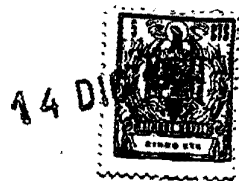
de vanadilo.

- La peticionaria ha descubierto ahora, conforme al invento que aquí se expone, que los mismos resultados que se obtienen conforme al procedimiento descrito en la solicitud principal de patente pueden lograrse usando, para la preparación del catalizador, junto con los haluros alquílicos de aluminio, los haluros alquílicos de berilio o sus mezclas, y en lugar de los compuestos de vanadio que se han mencionado antes, compuestos de vanadio en que una por lo menos, de las valencias del metal está saturada por un heteroátomo distinto del oxígeno, en particular por un átomo de nitrógeno, ligado a un grupo orgánico. La peticionaria ha observado también que, para obtener grandes rendimientos de copolímero por unidad en peso del catalizador utilizado, es necesario efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas comprendidas entre 0° y -80°C, y de preferencia entre -10° y -50°C. Actuando en estas condiciones, los catalizadores tienen una actividad superior a la de los mismos sistemas catalíticos preparados a temperaturas mayores.

Además, actuando dentro de la escala de temperatura antes mencionada, la actividad del catalizador se mantiene prácticamente inalterada con el tiempo.

- Entre los compuestos de vanadilo pertenecientes a la clase antes mencionada, son particularmente ventajosos para realizar el procedimiento de este invento los piridinato, los aminatos (tales como, por ejemplo, el trimetil- el trietil- y el dimetiletilaminato) y los quinolatos del tri- y tetra-cloruro de vanadio y del tricloruro de vanadilo.

283397



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

5. La peticionaria ha descubierto, conforme a este invento, que es conveniente que la relación molar entre el compuesto organometálico de aluminio o berilio y el compuesto de vanadio está comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 4 y 20. La polimerización de este invento, puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático o aromático, constituido por ejemplo por butano, pentano, n-heptano, tolueno, xileno o sus mezclas.

10. Pueden obtenerse rendimientos de copolímero particularmente grandes en el caso de que la copolimerización se efectúe en ausencia de disolvente inerte, empleando los monómeros de estado líquido, principalmente en presencia de una solución de etileno en la mezcla de alfa-olefinas y de diolefina no conjugada que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido.

15. Para obtener copolímeros con una composición muy homogénea, es conveniente actuar en condiciones tales que la relación entre los monómeros que han de polimerizarse y que se hallan presentes en la fase líquida reactiva sea constante, o por lo menos lo más posiblemente constante durante la reacción de copolimerización.

20. Con tal fin puede ser aconsejable efectuar la polimerización de manera continua, por alimentación y descarga continuas de una mezcla de monómeros de composición constante y actuando con coeficientes espaciales elevados.
25. El sistema catalítico empleado puede prepararse en ausen-
- 30.



283397

cia de los monómeros. Los componentes del catalizador pueden también mezclarse entre sí en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse. Los componentes del catalizador pueden alimentarse continuamente durante la copolimerización.

5.

Las diolefinas no conjugadas que pueden utilizarse junto con el etileno y/o las alfa-olefinas superiores en el procedimiento de este invento se eligen de preferencia en el grupo constituido por:

10.

- el pentadieno-1,4
- el 2-metil-1,4-pentadieno
- el 1,5-hexadieno
- el 2-metil-1,5-hexadieno
- el 2-fenil-1,5-hexadieno

15.

- el 1,4-hexadieno
- el 1,4-heptadieno
- el 1,5-heptadieno
- el 2-metil-1,6-heptadieno
- el 1,6-heptadieno

20.

- el 1,5-octadieno
- el 2,6-dimetil-1,7-octadieno
- el 3,5-dimetil-1,7-octadieno y
- el 3,7-dimetil-1,6-octadieno.

Se ha comprobado que, en la práctica, cuando en la preparación de los copolímeros aquí descrito se emplean catalizadores que se han preparado a partir de haluros de metil de transición, tales como por ejemplo el tetracloruro de vanadio y el tetracloruro de titanio, y a partir de trialquilos de aluminio, las diolefinas no conjugadas que antes se han mencionado tienden a formar compuestos cíclicos durante la copolimerización y a producir copolímeros

30.

- 6 - 283397



que constan prevalentemente de moléculas insaturadas, en las que las unidades diénicas tienen forma cíclica.

Este hecho es un notable inconveniente porque el producto copolimerizado tiene en la molécula, en vez de las insaturaciones necesarias para la vulcanización, núcleos del tipo cicloalifático, principalmente núcleos saturados, que son un elemento inerte respecto a la vulcanización y por lo tanto un elemento indeseado.

El catalizador utilizado en el procedimiento del invento que aquí se expone polimeriza los dienos según un mecanismo diferente, que no conduce en esencia a una ciclización de los dienos o, en el caso de que la ciclización ocurra, queda esta siempre limitada en tal grado que no impide una buena vulcanización.

Variando la composición de la mezcla de los monómeros es posible variar dentro de amplios límites la composición de los copolímeros. En el caso de que los copolímeros se produzcan a partir de etileno y un dieno no conjugado, tal como el 2-metil-1,4-pentadieno, es necesario, para obtener materiales amorfos que manifiesten propiedades elastoméricas, regular la mezcla de los monómeros de tal modo que se obtengan copolímeros con un contenido relativamente alto de dienos, de preferencia superior a 20% en moles.

Por el contrario, en el caso de que los copolímeros se produzcan a partir de tres monómeros, uno de los cuales sea el etileno, como por ejemplo los copolímeros de etileno, propileno y 2-metil-1,4-pentadieno, o de etileno-buteno-1 y 2-metil-1,5-hexadieno, puede ser conveniente introducir en las cadenas poliméricas cantidades de dieno



14 D

283397

5. inferiores a 20% en moles. Además, en el caso de los copolímeros de una diolefina con etileno y propileno o con etileno y buteno-1, es aconsejable mantener en la fase líquida reactiva, para lograr copolímeros amorfos, una relación molar entre el etileno y el propileno, o entre el etileno y el buteno-1, inferior, o a lo sumo igual, a 1:4 y 1:25, respectivamente.

10. Los copolímeros así obtenidos tienen las mismas características que los que se han descrito en la solicitud de patente principal. Constan de macromoléculas que contienen insaturación exclusivamente en los grupos laterales y están formadas todas ellas de unidades monoméricas derivadas de la polimerización de todos los monómeros usados. La estructura de los productos poliméricos se determina por un análisis con los rayos infrarrojos. El espectro infrarrojo, en efecto, muestra (en el caso de una alfa-omega-diolefina) bandas de absorción que indican la presencia de enlaces de vinilo o de enlaces de vinilideno, los cuales están pendientes de las cadenas y revelan la existencia de unidades diénicas no ciclizadas.

15. Por ejemplo, en los terpolímeros de etileno, propileno y dialilo preparados según el procedimiento del invento que aquí se expone, resultan claramente visibles en el espectro infrarrojo tanto una banda de absorción debida a una insaturación en 6 micras aproximadamente como una banda de absorción en todas las micras, que puede atribuirse a enlaces dobles del tipo vinilo.

20. Este hecho demuestra que el dialilo se ha polimerizado en su mayor parte con un encadenamiento 1,2 y que las insaturaciones están contenidas en los grupos laterales.

25. Este hecho demuestra que el dialilo se ha polimerizado en su mayor parte con un encadenamiento 1,2 y que las insaturaciones están contenidas en los grupos laterales.

30. Este hecho demuestra que el dialilo se ha polimerizado en su mayor parte con un encadenamiento 1,2 y que las insaturaciones están contenidas en los grupos laterales.



- 8 - 283397

les.

5. De igual manera, en el espectro infrarrojo de los terpolímeros que contienen 2-metil-hexadieno-1,5 o 2-metil-pentadieno-1,4 resulta claramente visible una absorción en 11,2 micras aproximadamente, atribuible a enlaces dobles del tipo del vinilidano.

10. Todos los copolímeros resultan, además, amorfos en el examen con los rayos X. Los copolímeros obtenidos según el procedimiento de este invento pueden definirse como homogéneos, ya que las insaturaciones están distribuidas uniformemente a lo largo de las cadena poliméricas. En efecto, se los puede vulcanizar fácilmente empleando las mezclas y las técnicas usadas generalmente para vulcanizar los cauchos insaturados, en particular los cauchos
15. con escaso contenido de insaturaciones, y dan, después de la vulcanización, elastómeros de buenas propiedades mecánicas.

20. Por otra parte, los copolímeros vulcanizados conservan todavía las características de gran resistencia al envejecimiento y a la oxidación que son típicas de los elastómeros constituidos por copolímeros prácticamente saturados.

25. Los productos vulcanizados pueden emplearse con ventaja para preparar artículos manufacturados de varios tipos, tales como, por ejemplo, láminas, bandas para tubos, tubos internos para neumáticos, etc. El invento se expone a continuación con mayor amplitud, por medio de los ejemplos que siguen, los cuales sin embargo se exponen únicamente con fin ilustrativo y no implican limitación para
30. el invento.



EJEMPLO 1.

283397

El aparato para la reacción consiste en un cilindro de vidrio de 750 cc, con un diámetro interno de 5,5 cm y provisto de tubo para la introducción y la descarga de los gases, de agitador mecánico y de camisa con termómetro. El tubo para la introducción de los gases llega al fondo del cilindro reaccional y termina en un diafragma poroso (de 3,5 cm de diámetro). El aparato se mantiene la temperatura constante de -20°C ; se introducen en él 200 cc de n-heptano anhidro y luego se satura este disolvente, a -20°C , pasando por él una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 4:1, con una velocidad de paso de 250 litros normales por hora.

Después se introducen 0,084 moles (10 cc) de 1,5-hexadieno (dialilo). Mientras tanto se prepara el catalizador, a la temperatura de -20°C , por mezcla de una solución de 7 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 20 cc de tolueno anhidro con una solución de di-(trimetilaminato) de tricloruro de vanadio ($\text{VCl}_3 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2$) en 20 cc de tolueno. El catalizador se introduce en el aparato reaccional alrededor de 1 minuto después de su preparación. La mezcla de etileno y propileno se alimenta continuamente con una velocidad de paso de 250 litros normales por hora. Veinte minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de un anti-oxidante (fenil-beta-naftilamina). Se purifica el producto por tratamientos sucesivos, bajo nitrógeno, con ácido clorhídrico acuoso y agua. Luego se coagula completamente el producto con un exceso de una mezcla de acetona

- 10 - 283397

14 D10



5. y metanol. El producto, secado en vacío, asciende a 9 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece completamente amorfo en el examen con los rayos X. Tiene una viscosidad intrínseca, medida en tolueno a 30°C, de 2,13 y es completamente extraíble con n-hexano hirviente. Examinando el espectro infrarrojo de este producto, es posible ver las bandas de las insaturaciones alrededor de 6,08 micras y bandas en 10 y 11 micras que demuestran la presencia de enlaces dobles del tipo del vinilo. Por el examen del espectro infrarrojo es posible concluir que este copolímero contiene alrededor del 5% en peso de 1,5-hexadieno.

15. 100 partes en peso del terpolímero etileno/propileno/hexadieno-1,5 se mezclan, en una mezcladora de rodillos para laboratorio, con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiourano y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

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

25.	resistencia a la tracción	34 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	510%
	módulo a 300% de alargamiento	15,6 kg/cm ²
	deformación permanente en la rotura	8%.

E J E M P L O 2.

30. Se efectúa la prueba en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero usando como comonomero el 2-metil-1,4-pentadieno en lugar del hexadieno-1,5.



14 D

283397

En el aparato reaccional, que contiene 200 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno y etileno en una proporción molar 4:1, se introducen 10 cc de 2-metil-1,4-pentadieno. El catalizador se prepara por el procedimiento que se ha descrito en el

5. Ejemplo 1.

20 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción mediante la adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina). El producto, purificado y separado como en el

10. Ejemplo 1, asciende a 11 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece amorfo en el examen con los rayos X. Tiene un viscosidad intrínseca, medida en tolueno a 30°C , 2,26 y es completamente extraíble con n-hexano hirviente.

15. En el espectro infrarrojo de este producto se ven bandas en 11,20 micras, que demuestran la presencia de enlaces dobles del tipo del vinilideno. Por el examen infrarrojo es posible concluir que este copolímero contiene al rededor de 4,2% en peso de 2-metil-1,4-pentadieno.

20. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno se mezclan, en una mezcladora de rodillos para laboratorio, con una parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 0,5 partes de mercaptobenzotiazol, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuramo y 2 partes de azufre.

25.

Se vulcaniza la mezcla en una prensa durante 30 minutos, a 150°C , y se obtiene una placa vulcanizada que presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción	24 kg/cm ²
alargamiento de rotura	465%

30.

14 D



- 12 - 283397

módulo a 300% de alargamiento

11,8 kg/cm²

deformación permanente en la rotura

10%.

E J E M P L O 3.

5. Se efectúa esta prueba en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, pero empleando monofluoruro de dietil-aluminio, en lugar de monocloruro de dietil-aluminio, en la preparación del catalizador. En el aparato reaccional, que contiene 200 cc de n-heptano saturados a -20°C con una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar 4:1, se introducen 10 cc de 2-metil-1,4-pentadieno.

10. El catalizador se prepara a la temperatura de -20°C mediante la mezcla de una solución de 21 milimoles de monofluoruro de dietil-aluminio, en 20 cc de tolueno anhidro, con una solución de 1,4 milimoles de di(tri-metilaminato) de tricloruro de vanadio, en 20 cc de tolueno, y se introduce en el aparato reaccional 30 segundos después de su preparación. Al cabo de 25 minutos de la introducción del catalizador, se detiene la reacción mediante la adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

15. Se purifica y separa el producto tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen así 10 g del terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno. El producto es un sólido de aspecto cauchoso y que se presenta amorfo en el examen por los rayos X.

20. En el espectro infrarrojo de este producto son claramente visibles las bandas de insaturación, del tipo del vinilideno, en 11,2 micras.

25. El terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno así obtenido se vulcaniza en la forma descrita

30.



14 D

283397

en el ejemplo 1 y da de este modo una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	33 kg/cm ²
alargamiento de rotura	450%
5. módulo a 300% de alargamiento	15,2 kg/cm ²
deformación permanente en la rotura	8%.

EJEMPLO 4.

En el aparato reaccional descrito en el ejemplo 1, que previamente se ha desaireado y que se mantiene a la temperatura constante de -20°C, se introducen bajo nitrógeno 350 cc de n-heptano. Luego se satura este disolvente a -20°C mediante el paso por él de una mezcla gaseosa de propileno y etileno en una proporción molar de 4:1, con una velocidad de paso de 250 litros normales por hora.

15. Se añaden luego 0,168 moles (20 cc) de 1,5-hexadieno.

Entretanto se prepara el catalizador, a -20°C, por mezcla de una solución de 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio, en 20 cc de tolueno anhidro, con una solución de 2,8 milimoles de tripiridinato de tricloruro de vanadio ($\text{VOCl}_3 \cdot \sqrt[3]{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}_3$) en 20 cc de tolueno.

20. El catalizador se introduce en el aparato de la reacción un minuto aproximadamente después de su preparación. La mezcla de etileno y propileno se alimenta continuamente con una velocidad de paso de 250 litros normales por hora.

25. 15 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción mediante la adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

30. El producto, purificado y separado como en el ejemplo 1, asciende a 20 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece amorfo, en el examen con los rayos X. Tiene

-1A- 283397

14 DIC



una viscosidad intrínseca, medida en tolueno a 30°C, de 1,8 y es completamente extraíble con n-hexano hirviente.

En el espectro infrarrojo de este producto están presentes las bandas de las insaturaciones del tipo del vinilo.

5.

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

10.

Se vulcaniza la mezcla en una prensa durante 30 minutos, a 150°C; de la lámina vulcanizada se toman las probetas para la prueba ASTM D 412-51T y se obtienen los valores siguientes:

15.

resistencia a la tracción	38 kg/cm ²
alargamiento de rotura	620%
módulo a 300% de alargamiento	14 kg/cm ²
deformación permanente en la rotura	11%.

20.

EJEMPLO 5.

La prueba se efectúa en las mismas condiciones del Ejemplo 4, pero empleando como comonomero 2-metil-1,5-hexadieno en lugar de hexadieno-1,5.

25.

En el aparato reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a -20°C con una mezcla gaseosa de etileno y propileno en una proporción de 4:1, se introducen 20 cc de 2-metil-1,5-hexadieno. Se prepara el catalizador en la forma descrita en el Ejemplo 4. 20 minutos después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen

30.



14 DIC

283397

0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina). El producto, purificado y separado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, asciende a 15 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que se presenta amorfo en el examen con los rayos X.

5.

En el espectro infrarrojo de este producto son visibles bandas a 11,20 micras, las que demuestran la presencia de enlaces dobles del tipo de vinilideno.

10.

El terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,5-hexadieno se vulcaniza de la manera descrita en el Ejemplo 4 y da una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.

resistencia a la tracción	46 kg/cm ²
alargamiento de rotura	620%
módulo a 300% de alargamiento	11 kg/cm ²
deformación permanente en la rotura	14%.

E J E M P L O 6.

20.

La prueba se efectúa en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, pero en la preparación del catalizador se usa tripiridinato de tricloruro de vanadio ($\text{VOCl}_3 \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_3$) en lugar de di(tri-metilaminato) de tricloruro de vanadio ($\text{VOCl}_3 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2$). Al cabo de 30 minutos se obtienen 9 g de terpolímero de etileno/propileno/2-metil-1,4-pentadieno, que es un sólido de aspecto cauchoso y que aparece amorfo en el examen con los rayos X.

25.

En el espectro infrarrojo de este producto son claramente visibles las bandas correspondientes a insaturaciones del tipo de vinilideno, en 11,2 micras.

E J E M P L O 7.

30.

La prueba se efectúa en las mismas condiciones



- 16 - 233397
que la del Ejemplo 5, pero tanto la preparaci3n del cata-
lizador como la polimerizaci3n se realizan a la tempera-
tura de 25°C en lugar de -20°C.

- En el aparato reaccional, mantenido a la tempe-
ratura constante de 25°C, se introducen 350 cc de
5. n-heptano y luego se satura este disolvente, a 25°C,
pasando por 3l una mezcla que contiene etileno y propileno
en una proporci3n molar de 1:4, con una velocidad de paso
de 250 litros normales por hora. A continuaci3n se intro-
ducen 20 cc de metil-1,5-pentadieno. Entretanto se prepara
10. a 25°C el catalizador por mezcla de una soluci3n de
14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio, en 20 cc
de tolueno anhidro, con una soluci3n de 2,8 milimoles
del tripiridinato de tricloruro de vanadio ($VCl_3 [C_5H_5N]_3$)
15. en 20 cc de tolueno anhidro.

- El catalizador se introduce en el aparato reac-
cional tan pronto como est3 preparado. La mezcla de
etileno y propileno se alimenta continuamente con una
velocidad de paso de 250 litros normales por hora. 27 mi-
20. nutos despu3s de la introducci3n, se a3ade una cantidad
de catalizador igual a la cantidad inicial y preparada
seg3n las modalidades ya indicadas. Al cabo de 1 hora,
se detiene la reacci3n por medio de la adici3n de 20 cc
de metanol que contienen 0,2 g de antioxidante (fenil-
25. -beta-naftilamina). El producto se purifica y se separa
como en el Ejemplo 1.

- Se obtienen 0,4 g de un producto de peso mole-
cular bajo, que tiene aspecto oleoso. El producto as3
obtenido no posee las propiedades de un elast3mero.

30.



14 210

283397

EJEMPLO 8.

En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1 y que se mantiene a -20°C , se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de 2-metil-pentadieno-1,4.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno, en la relación molar de 4:1, y se la hace circular a una velocidad de paso de 200 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, a -20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, se prepara el catalizador por reacción,
10. en 30 cc de tolueno anhidro, de 1 milimol de bis-piridinato de tetracloruro de vanadio, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\cdot\text{VCl}_4$, y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio. El catalizador así preparado se mantiene a -20°C durante 5 minutos y luego se introduce en el reactor por medio de presión de nitrógeno.
15. La mezcla de etileno y propileno se introduce y descarga de manera continua a la velocidad de 400 litros normales por hora. Diez minutos después del inicio de la reacción, se interrumpe ésta añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica
20. y se aísla de la manera que se ha expuesto en el ejemplo 1. Después de secar en vacío se obtienen 11 g de producto sólido, que es amorfo en el examen con los rayos X, tiene el aspecto de un elástomero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviente. El examen infrarrojo demuestra la presencia de enlaces dobles del tipo vini-
25. lidénico (banda en las 11,2 micras).

El terpolímero de etileno/propileno/metilpentadieno se vulcaniza tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

30.

14



283397

El producto vulcanizado tiene las características siguientes:

5.	resistencia a la tracción	28 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	380%
	módulo a 300%	13 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	6%

= . =

283397 14 DIC 1961



NOTA

283397

Descrito el objeto se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 22577/61, depositada en 15 de Diciembre de 1.961:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 271.969, por "Un procedimiento para preparar copolímeros elastoméricos lineales amorfos y de peso molecular elevado, las cuales para la preparación de copolímeros vulcanizables, amorfos, de diolefinas conjugadas, provistas de una insaturación terminal por lo menos, con etileno y/o alfa-olefinas dotadas de 3 a 8 átomos de carbono, se caracterizan por el hecho de que la mezcla de los monómeros se polimeriza en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre haluros alquílicos de aluminio o berilio, o sus mezclas, y compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos en los que una por lo menos de las valencias del metal está saturada por un átomo de nitrógeno, ligado a un grupo orgánico, efectuándose la preparación del catalizador y la polimerización a temperaturas comprendidas entre 0° y -80°C.
- 10.
- 15.
20. 2. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que tanto la preparación del catalizador como la polimerización se efectúan a temperaturas comprendidas entre -10° y -50°C.
25. 3. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que tanto la preparación del catalizador como la polimerización se efectúan a temperaturas comprendidas entre -10° y -50°C.



- 210 - 283397

ción 1, caracterizadas por el hecho de que el compuesto de vanadio se elige en el grupo constituido por los piridinas, los aminatos y los quinolinatos del tri- y del tetra-cloruro de vanadio y del tricloruro de vanadilo.

5. 4. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 3, caracterizadas por el hecho de que la proporción molecular entre el compuesto organometálico y el compuesto de vanadio está comprendida entre 2 y 30.

10. 5. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que la proporción molecular entre el compuesto organometálico y el compuesto de vanadio está comprendida entre 4 y 20.

15. 6. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático o aromático.

20. 7. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 6, caracterizadas por el hecho de que el disolvente se elige en el grupo constituido por el butano, el pentano, el n-heptano, el tolueno, el xileno o sus mezclas.

8. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 6, caracterizadas por el hecho de que se usa como disolvente la mezcla de los monómeros en estado líquido.

25. 9. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua.

30. 10. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua, por adición periódica o continua de los componentes del catalizador



283397

al sistema y manteniendo constante la proporción entre las concentraciones de los monómeros en fase líquida.

5. 11. Mejoras conforme a lo definido en una o más de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque los copolímeros constituidos están formados por macromoléculas que contienen la insaturación únicamente en los grupos laterales, en cada uno de los cuales están contenidas unidades monoméricas derivadas de todos los monómeros empleados.

10. 12. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 11, caracterizadas porque los copolímeros están constituidos por macromoléculas que contienen unidades monoméricas que se derivan del etileno, de una alfa-olefina superior y de una diolefina no conjugada.

15. 13. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 12, caracterizadas porque los copolímeros están constituidos por macromoléculas que contienen unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y de una diolefina no conjugada.

20. 14. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 13, caracterizadas porque los copolímeros están constituidos por macromoléculas que contienen unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y de una diolefina no conjugada elegida en el grupo formado por el 1,5-hexadieno, el 2-metil-1,4-pentadieno y el 2-metil-1,5-hexadieno.

25. 15. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 271.969, por un procedimiento para preparar copolímeros elástoméricos lineales amorfos y de peso molecular elevado.

30. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintidos páginas, foliadas y escritas a máquina



283397

por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de diciembre de 1.962.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIÑE ISEÑN SERRALLES

P. P.

