



285 503

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 Nº 271.491",  
por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS AMORFOS LINEA-  
LES Y DE PESO MOLECULAR ELEVADO DE ETILENO Y ALFA-OLEFINAS",  
a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Milan (Italia),  
Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

Este invento se refiere a un procedimiento para  
la preparación de copolímeros de peso molecular elevado,  
lineales y amorfos, del etileno y una o más alfa-olefinas  
superiores. Más particularmente, este invento se refiere  
5. a un procedimiento para la preparación de copolímeros de  
etileno/propileno o etileno/buteno-1.

En la solicitud básica de patente de la solici-  
tante Nº 271.491, se ha descrito un procedimiento para  
la preparación de copolímeros lineales y amorfos de  
10. alfa-olefinas superiores y etileno mediante el uso de un



285503

5. catalizador constituido por el producto de la reacción entre un haluro de dialkil-aluminio y un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos, en el que una, por lo menos, de las valencias del metal está satisfecha por un grupo orgánico. Más particularmente, estos compuestos se eligen en el grupo constituido por el triacetilacetato de vanadio, el acetilacetato de vanadilo y los halo-acetilacetatos de vanadilo. Además, tanto la preparación del catalizador como la polimerización se desarrollan a temperatura entre 0 y  $-80^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia entre  $-10$  y  $-50^{\circ}\text{C}$ .

10. Actuando con estos sistemas catalíticos y en las condiciones antes definidas, se obtienen rendimientos de copolímero muy elevados en relación con el catalizador utilizado.

15. Por ejemplo, cuando la copolimerización se realiza en ausencia de un disolvente orgánico inerte, es posible obtener rendimientos de copolímero del orden de 1000 partes en peso por 1 parte en peso del catalizador que se usa.

20. Ahora se ha descubierto, conforme a este invento, que los mismos resultados pueden obtenerse si para la preparación del catalizador se usan, junto con haluros de dialkil-aluminio, los productos de adición de los haluros de vanadio con una base Lewis, en lugar de los compuestos de vanadio antes definidos.

25. Se ha descubierto además, como se observó de manera semejante en el caso de los catalizadores descritos en la solicitud básica de patente, que es necesario tanto preparar el catalizador como efectuar la copolimerización a temperatura entre 0 y  $-80^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia entre  $-10$  y  $-50^{\circ}\text{C}$ , para obtener rendimientos elevados de copolímero por unidad de peso del catalizador utilizado.

30.



1303

28554

Procediendo en estas condiciones, los catalizadores muestran, inesperadamente, una actividad mucho mayor que la que presentan los mismos catalizadores cuando se preparan a temperaturas superiores.

5. Se ha descubierto además que, actuando dentro de la gama de temperaturas antes definidas, la actividad del catalizador se mantiene prácticamente constante.

10. Ejemplos, no restrictivos del alcance, de los compuestos de vanadio que pueden emplearse para la preparación del catalizador a que se refiere este invento, son los productos de adición de un haluro de vanadio, tal como el tetra- y el tri-cloruro de vanadio y el tricloruro de vanadilo, con:

15. a) éteres alifáticos, tales como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dietoxietano, etc.
- b) éteres cíclicos, tales como el tetrahidrofurano, el dioxano, etc.
- c) aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la metildietilamina, etc.
20. d) bases de nitrógeno heterocíclicas, tales como la piridina, la quinolina, etc.

25. La actividad de los catalizadores empleados en el procedimiento que aquí se describe varía según la proporción molar de los compuestos que se emplean para la preparación del catalizador.

Se ha descubierto que es ventajoso utilizar un catalizador en el que la proporción molar de monohaluro de



285503 26 FEB

diaalkil-aluminio a compuesto de vanadio esté comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 4 y 20.

5. El catalizador puede prepararse en ausencia de los monómeros que han de polimerizarse; un haluro de alquil-aluminio disuelto en un disolvente puede mezclarse con la solución de un compuesto de vanadio y luego puede ponerse la mezcla en contacto con los monómeros que han de copolimerizarse.

10. No obstante, la preparación del catalizador se efectúa, de preferencia, en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse.

15. La polimerización puede llevarse a cabo en un proceso continuo, alimentando periódica o continuamente catalizador adicional al sistema y manteniendo constante la proporción de la concentración de los monómeros en la fase líquida en que se desarrolla la copolimerización.

Este resultado puede obtenerse alimentando continuamente una mezcla de monómeros de composición constante.

20. Si se actúa en ausencia de disolvente, el etileno puede alimentarse también continuamente en un exceso de propileno, mientras se mantienen constantes la presión y la temperatura.

25. La copolimerización puede efectuarse en presencia de disolventes inertes constituidos por hidrocarburos alifáticos tales como el n-heptano o el isooctano, o por hidrocarburos aromáticos, como el benceno y el tolueno, o por hidrocarburos halogenados, como el cloroformo, el tricloroetileno, el tetracloroetileno, el clorobenceno, etc.

30. Se obtienen copolímeros completamente amorfos de etileno/alfa-olefinas superiores, especialmente propileno o



285503

buteno-1, si el contenido molar de etileno en el copolímero bruto es inferior al 75%.

Para obtener este resultado, precisa mantener la composición de los monómeros de la mezcla dentro de cierta proporción durante toda la copolimerización.

5.

Si ha de obtenerse un copolímero amorfo de etileno/propileno, es ventajoso actuar, durante toda la copolimerización, con una proporción molar de propileno a etileno, en la fase líquida reactiva, igual o superior a 4.

10.

Si ha de prepararse un copolímero amorfo de etileno/buteno-1, es ventajoso tener, durante toda la copolimerización, una proporción molar de buteno a etileno, en la fase líquida reactiva, igual o superior a 20.

15.

Teniendo esto en cuenta, es sin embargo posible modificar dentro de amplios límites la composición del copolímero variando la proporción molar de los monómeros presentes en la fase líquida.

20.

Los copolímeros amorfos obtenidos conforme al procedimiento de este invento son muy aptos para una serie de usos en el campo de los cauchos sintéticos; si se los vulcaniza, proporcionan elastómeros con buenas características mecánicas.

25.

Los ejemplos que siguen tienen por fin ilustrar complementariamente el invento, sin restringir no obstante su alcance en ningún sentido.

#### E J E M P L O 1.

30.

El aparato para la reacción consiste en un gran tubo de vidrio para ensayo, de 750 cc de capacidad y 5,5 cm de diámetro, provisto de tubo para la admisión y la salida de gas, de agitador mecánico y de una camisa termo-

285503



5. métrica. El tubo para la admisión de gas baja hasta el fondo del recipiente y termina por un disco poroso (de 3,5 cm de diámetro). El aparato está ajustado termostáticamente a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Se introducen en él 350 cc de n-heptano anhidro y luego se satura este disolvente a temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  haciendo pasar por él una mezcla que contiene propileno y etileno en la proporción molar 4:1, a la velocidad de 250 litros normales por hora.

10. Mientras tanto se prepara el catalizador a la temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  mezclando 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio, en 20 cc de tolueno anhidro, con 2,8 milimoles de tetrahidrofuranato de tricloruro de vanadio en 20 cc de tolueno anhidro.

15. El catalizador así preparado se introduce en el aparato de la reacción un minuto después de su preparación. La alimentación de la mezcla de los dos monómeros se prosigue a la velocidad de 400 litros normales por hora. Diez minutos después de introducido el catalizador, se añaden 20 cc de metanol para interrumpir la reacción.

20. El producto así obtenido se exime de impurezas inorgánicas sometándolo a un tratamiento repetido con ácido clorhídrico acuoso y separando las dos fases que se forman.

25. La fase heptánica se lava luego con agua hasta que se vuelve neutra, y el copolímero se coagula tratándolo con un exceso de una mezcla de acetona/metanol.

El producto, secado en vacío, asciende a 15 g de un sólido blanco y cauchoso, que aparece completamente amorfo en el examen con los rayos X.

30. Contiene alrededor de 40% en moles de etileno,



285503

según se determina por examen radioquímico, y tiene una viscosidad intrínseca, según se determina en tetralina a 135°C, igual a 2,4.

El promedio de copolimerización es de:

5.

$$296 \frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x mol (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

10. Procediendo en las mismas condiciones que se han descrito antes, pero preparando el catalizador y efectuando la polimerización a 25°C en lugar de -20°C, se obtienen en 20 minutos 2,2 g de un copolímero de etileno/propileno, de lo cual se determina un promedio de:

15.

$$75,5 \frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x mol (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

EJEMPLO 2.

20. Se procede en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, salvo que se usa para la preparación del catalizador el piridinato de VCl<sub>3</sub> en lugar del tetrahidrofurano de VCl<sub>3</sub>.

25. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, que previamente se ha desaireado y ajustado termostáticamente a -20°C, se introducen bajo nitrógeno 350 cc de n-heptano y luego se satura este disolvente haciendo pasar por él una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar 4:1, a la velocidad de 200 litros normales por hora.

30.



285503

Mientras tanto se prepara el catalizador a temperatura de -20°C mezclando 1,4- milimoles de tripiridinato de tricloruro de vanadio



en 25 cc de tolueno anhidro, con 7 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 25 cc de tolueno anhidro.

10. Un minuto después de preparado, el catalizador se pasa al aparato de la reacción por sifonación bajo nitrógeno.

15. La alimentación de los dos monómeros se prosigue durante 10 minutos a la velocidad de 400 litros normales por hora, agitando.

20. Se introducen 30 cc de metanol para detener la reacción y el copolímero obtenido se purifica tratándolo repetidamente con ácido clorhídrico acuoso. Luego se le coagula con acetona y metanol. Se obtienen 4 g de un copolímero de etileno/propileno que contiene alrededor del 48%, en moles, de etileno. El promedio de copolimerización es de:

25. 
$$\frac{159 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x mol } (C_2H_4 + C_3H_6)}$$

30. Procediendo en las mismas condiciones, pero efectuando tanto la polimerización como la preparación del catalizador a temperatura de 25°C, en lugar de -20°C, se



obtienen en 25 minutos 0,3 g de un copolímero de etileno/pro-  
pileno, lo que corresponde a un promedio de copolimerización  
de:

$$5. \quad \frac{16,6 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x mol (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

E J E M P L O 3.

10. En el aparato de reacción descrito en el ejem-  
plo 1, que se ajusta termostáticamente a  $-20^{\circ}\text{C}$ , se introdu-  
cen 350 cc de n-hpetano anhidro. Se satura este disolvente  
a temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  haciendo pasar por él una mezcla de  
propileno/etileno a la velocidad de 250 litros normales  
por hora.

15. El catalizador se prepara bajo nitrógeno, a tempe-  
ratura de  $-20^{\circ}\text{C}$ , mezclando 14 milimoles de monocloruro de  
dietyl-aluminio, en 20 cc de tolueno anhidro, con 2,8 milimo-  
les del complejo formado por el tricloruro de vanadio con  
el dietoxietano simétrico, en 20 cc de tolueno anhidro.

20. El catalizador así preparado se introduce en el  
aparato un minuto después de su preparación. La alimenta-  
ción de la mezcla de los dos monómeros se prosigue a la  
velocidad de 400 litros normales por hora. 20 minutos  
después de la introducción del catalizador, se detiene la  
reacción por adición de 20 cc de metanol. El producto se  
25. purifica y se separa tal como se ha descrito en el ejemplo 1.  
Después de secar en vacío, se obtienen 20 cc de un sólido  
blanco y cauchoso, que aparece amorfo a los rayos X. Contie-  
ne 45%, en moles, de etileno, según se determina por examen  
radioquímico.

30. El promedio de copolimerización es de:



283

172. 
$$\frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x mol (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

Procediendo en las mismas condiciones, pero preparando el catalizador y efectuando la polimerización a 25°C, en lugar de -20°C, se obtienen en 20 minutos 0,3 g de un copolímero de etileno/propileno, de lo que se determina un promedio de:

5. 
$$\frac{10,5 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x mol (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

E J E M P L O 4.

15. Una autoclave de 6 litros, provista de agitador y de camisa para la circulación de un fluido refrigerante, se carga con 4 litros de propileno líquido a -10°C, que luego se satura hasta equilibrio con etileno bajo una presión total de 5 atmósferas absolutas.

20. Luego se introducen 1,24 g de tripiridinato de tricloruro de vanadio (3,2 moles) y 4,64 g de monocloruro de dietil-aluminio (38,5 moles).

25. La copolimerización se efectúa a -10°C y durante 1½ horas, manteniendo mientras tanto constante la presión por alimentación continua de etileno, con el fin de mantener la composición de la fase líquida a una constante de 97%, en moles, de propileno. Terminada la reacción, se obtienen 495 g de copolímero, con un rendimiento de 1000 g por gramo de tricloruro de vanadio. El producto seco tiene las carac-



terísticas siguientes:

- Viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C 100
- Temperatura de rebote elástico mínimo -38°C.

5.

El producto vulcanizado, preparado según la fórmula:

	copolímero	100 partes
10.	negro de humo (HAF) 40	50 partes
	peróxido de dicumilo	2 partes
	azufre	0,24 partes

y que se calienta en una prensa a 165°C durante 30 minutos, tiene las características siguientes:

15.

- resistencia definitiva a la tracción 241 kg/cm<sup>2</sup>
- alargamiento en el punto de rotura a la tracción 475 %
- módulo elástico a 300% 113 kg/cm<sup>2</sup>
- deformación residual 6,5 %
- 20. - resistencia al desgarró 42 kg/cm<sup>2</sup>

E J E M P L O 5.

25.

En el mismo aparato de reacción, ajustado termotáticamente a -20°C, que se ha descrito en el ejemplo 1, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro. Por el tubo de admisión de gas se hace pasar a la velocidad de 200 litros normales por hora, una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc haciendo reaccionar en



30 cc de tolueno anhidro, a -20°C y bajo nitrógeno, 1 milimol de dipiridinato de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio. El catalizador así preparado se mantiene durante 1 minuto a -20°C y luego se pasa por sifonación al reactor mediante presión de nitrógeno.

5.

La circulación de la mezcla de etileno/propileno se prosigue a la velocidad de 400 litros normales por hora. Después de 10 minutos de la introducción del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo metanol. El producto se purifica y se recupera del modo que se ha descrito en el Ejemplo 1.

10.

Después de secar en vacío se obtienen 4 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto de elastómero no vulcanizado y completamente soluble en n-heptano hirviente.

15.

El promedio de copolimerización corresponde a:

$$222 \frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x moles (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

20.

Procediendo en las mismas condiciones descritas antes, pero preparando el catalizador y efectuando la polimerización a 25°C, en lugar de -20°C, se obtiene en 20 minutos 1 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a un promedio de:

25.

$$98 \frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x moles (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

30.



3333

EJEMPLO 6.

5. En el mismo aparato de reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, ajustado termostáticamente a -20°C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro. Por el tubo de admisión de gas se hace pasar a la velocidad de 200 litros normales por hora una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc haciendo reaccionar en 30 cc de tolueno anhidro, a -20°C y bajo nitrógeno, 1 milimol del complejo  $VCl_3$ /óxido de piridina y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio. El catalizador así preparado se mantiene durante 1 minuto a -20°C y luego se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La alimentación y la descarga de la mezcla de etileno/propileno se prosiguen a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10. Al cabo de 8 minutos de iniciada la reacción, se detiene ésta por adición de metanol. El producto se purifica y se recupera del modo que se ha descrito en el Ejemplo 1.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 5 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, completamente soluble en n-heptano hirviente y con el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

20. El promedio de copolimerización corresponde a:

25. 
$$277 \frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x moles } (C_2H_4 + C_3H_6)}$$

30. Procediendo en las mismas condiciones que se han descrito antes, pero preparando el catalizador y efectuando

= 14 =



200303

26 FEB

la polimerización a 25°C, en lugar de -20°C, se obtienen en 20 minutos 1,1 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a:

5.

108  $\frac{\text{g de copolímero x litro}}{\text{g de vanadio x h x moles (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6\text{)}}.$



285503

N O T A

Descrito el objeto del invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 3979/62 del 27 de febrero de 1962.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 271.491, por "Un procedimiento para preparar copolímeros amorfos lineales y de peso molecular elevado de etileno y alfa-olefinas", en presencia de un catalizador obtenido
10. mezclando un compuesto de vanadio, soluble en los hidrocarburos, y un haluro de dialquil-aluminio, caracterizadas por el hecho de que los compuestos de vanadio se eligen entre los complejos de adición de haluros de vanadio con una base Lewis y por efectuarse la preparación del catalizador y la polimerización a temperatura comprendida entre 0 y -80°C, y de
15. preferencia entre -10 y -50°C.
20. 2. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que los compuestos de vanadio se eligen entre los complejos de adición de haluros de vanadio con un miembro del grupo constituido por los éteres alifáticos, los éteres cíclicos, las aminas terciarias y las bases de nitrógeno heterocíclicas.
25. 3. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por el hecho de que los compuestos de vanadio se eligen entre los complejos de adición de los haluros de vanadio con un miembro del grupo



285503

26 FEB.

que comprende el éter dietílico, el éter dipropílico, el dietoxietano, el tetrahidrofurano, el dióxano, la trimetilamina, la metil-dietilamina, la piridina, el óxido de piridina y la quinolina.

5. 4. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que los haluros de vanadio se eligen en el grupo constituido por el tetracloruro y el tricloruro de vanadio y el tricloruro de vanadilo.
10. 5. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por el hecho de que la proporción molar de monohaluro de dialquil-aluminio respecto al vanadio está comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 4 y 20.
15. 6. Mejoras conformes 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, halogenado o no halogenado.
20. 7. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 6, caracterizadas por el hecho de que se usa como disolvente la mezcla de monómeros en fase líquida.
25. 8. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa en una operación continua, con adiciones periódicas o continuas de los componentes del catalizador al sistema, y la proporción molar de los monómeros en la fase líquida se mantiene constante.

285503

26



9. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 271.491, por «Un procedimiento para preparar copolimeros amorfos lineales y de peso molecular elevado de etileno y alfa-olefinas».

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

Madrid, a 26 de febrero de 1.963.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

10.

p. a.

JANIE ISERN MIRALLES