

10 MAY. 1963



P. 24.255
1507 S

285630

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 1 de Marzo de 1.963, con el nº 285.630

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE ETILENO CON AL MENOS OTRO ALQUENO Y AL MENOS UN COMPUESTO ENDOCICLICO POLIINSATURADO".

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con otro alqueno, por lo menos, y un compuesto endocíclico poli-insaturado, por lo menos, poniendo en contacto una mezcla de estos monómeros con un catalizador de coordinación que contenga un compuesto orgánico de aluminio como componente catalítico en una zona de polimerización en la que existe un agente de distribución líquido.

Un procedimiento de este tipo está descrito en la patente británica nº 880.904 y en la patente americana



nº 3.000.866, mencionándose en la patente francesa nº 1.196.897, copolímeros de un compuesto endocíclico poliinsaturado exclusivamente con etileno. En todos los ejemplos descritos en estas tres patentes, se emplea como componente de aluminio un aluminio-trialcoholo, por ejemplo, aluminio-tri-isobutilo o litio-aluminio-tetraheptilo. Este tipo de compuesto se prefiere a todos los otros compuestos orgánicos o a los hidruros de metales de los grupos 1-4 del Sistema Periódico de Mendelejeff, mientras que la patente americana nº 3.000.866 menciona además un monohaluro de dialcoil-aluminio como componente de aluminio adecuado.

Preferiblemente, se usa biciclopentadieno como hidrocarburo endocíclico (anillo puenteado). Una ventaja de esta sustancia es que contiene dos dobles enlaces no equivalentes, uno de los cuales efectúa fácilmente la polimerización cuando se expone a la acción de un catalizador de coordinación, mientras que el otro no lo hace pero da lugar fácilmente a enlace cruzado durante la vulcanización con azufre. De este modo, se obtiene un copolímero que, después de vulcanización con azufre (sin peróxido), posee propiedades mecánicas que se acercan a las del caucho natural vulcanizado. Algunas propiedades, particularmente la resistencia a la tracción, la deformación permanente después de elongación, y las denominadas propiedades de baja temperatura, no son, sin embargo, todavía completamente satisfactorias.

El objeto del invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de copolímeros que, por vulcanización con azufre, puedan convertirse en productos de buenas propiedades mecánicas, particularmente una alta resis-



tencia a la tracción y, en especial, una pequeña deformación permanente después de elongación, y/o una buena trabajabilidad y/o una gran elongación en la rotura. Más adelante se tratará de otras ventajas.

5

El procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de copolímeros de etileno con otro alqueno, por lo menos, y un compuesto endocíclico poliinsaturado, por lo menos, poniendo en contacto una mezcla de estos monómeros con un catalizador de coordinación que contenga un

10

compuesto de aluminio orgánico como componente catalítico en una zona de polimerización en la que existe un agente de distribución líquido, se caracteriza porque dicho componente contiene por término medio menos de dos radicales hidrocarbonados por átomo de aluminio.

15

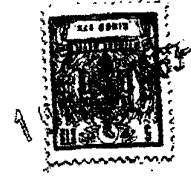
Son alquenos adecuados, aparte del etileno, el propileno, el butileno-1, el penteno-1, el hexeno-1, el hepteno-1, etc, o los isómeros ramificados o no ramificados de estas sustancias. También se puede emplear, por ejemplo, una mezcla de etileno y estireno y/o alfa-metilestireno. Es particularmente adecuada una mezcla de etileno con propileno y/o butileno-1, siendo el contenido de etileno de dicha mezcla preferiblemente tan alto que el copolímero resultante contenga 20-90 moles por ciento de etileno.

20

25

Al aludir anteriormente a catalizadores de coordinación, debe entenderse que se trata de catalizadores formados por la combinación de un compuesto no complejo, por lo menos, de un metal de un sub-grupo de los grupos 4-6 o del grupo 8 del Sistema Periódico de Mendelejeff (el denominado "componente de metal pesado") con el componente aluminico arriba mencionado, en presencia, si se desea, de otras sustan-

30



4
5
10
15
20
25
30

cias, tal como pequeñas cantidades de oxígeno, agua, alcohol o sustancias con pares de electrones libres, por ejemplo, fosfinas, aminas, éteres, sulfóxidos, tioéteres o alcoholatos. Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja particular de que no se necesita la adición de estas "bases de Lewis". En el procedimiento de acuerdo con el invento, se emplea preferiblemente un componente de metal pesado conteniendo halógeno que es soluble en el agente de distribución, por ejemplo VCl_4 y particularmente $VOCl_3$, en unión, si se desea, de $TiCl_4$, ya que estos compuestos dan buenos resultados cuando se emplean en el procedimiento de acuerdo con el invento y son fáciles de preparar.

15
20
25
30

Como se ha indicado arriba, el componente aluminico tiene que contener menos de dos radicales hidrocarbonados por cada átomo de aluminio. Estos radicales hidrocarbonados pueden ser grupos arilo, aralcohilo o alcariilo, pero preferiblemente grupos alcohilo, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, hexilo normal y el grupo octilo normal. Se consiguen muy buenos resultados si el radical hidrocarbonado es un grupo etilo.

25
30

Por consiguiente, el componente aluminico contiene además, por término medio, más de un radical no hidrocarbonado, que puede ser, por ejemplo, un átomo de halógeno (fluor, cloro, bromo o yodo), o un grupo alcoxi, o grupo ariloxi, o el radical de una amina secundaria, una amida de ácido, un mercaptano, un tiofenol, un ácido carboxílico o un ácido sulfónico.

30

Otra posibilidad es unir tres grupos diferentes al átomo de aluminio, por ejemplo, monocloruro de

283535



metil-etoxi-aluminio, o monocloruro de etil-butoxi-aluminio. Puede emplearse también una mezcla de varios compuestos de aluminio, por ejemplo, una mezcla de monocloruro de diisobutil-aluminio y dicloruro de monoetil-aluminio. Se consiguen muy buenos resultados con sesquicloruro de etil-aluminio y particularmente con dicloruro de monoetil-aluminio que contenga a lo sumo 15 moles % de monocloruro de dietil-aluminio.

Es notable que los componentes aluminicos arriba mencionados, si se emplean en la polimerización de uno o más monoalquenos, dan generalmente lugar a la formación de polímeros de un peso molecular excesivamente bajo (una viscosidad inherente excesivamente baja), por lo cual no es interesante la aplicación de dichos componentes. La mencionada característica es particularmente evidente en los terpolímeros arriba mencionados, especialmente en terpolímeros de dicitlopentadieno.

Sin embargo, en este caso, esto no constituye ningún inconveniente porque, según ha encontrado con sorpresa la solicitante, los terpoliméros de peso molecular considerablemente menor poseen ya las propiedades necesarias para la buena trabajabilidad (alta plasticidad Hoekstra) y también las propiedades mecánicas apropiadas después de vulcanización (gran resistencia a la tracción). Probablemente, la explicación debe buscarse en el hecho de que el mencionado componente aluminico, y particularmente el dicloruro de monoetil-aluminio, efectúa una distribución más uniforme del dieno en la cadena polímera. Como resultado, el peso molecular bajo del polímero constituye en realidad una gran ventaja, puesto que la viscosidad de la solución, a una concentración dada de polímero, es menor. Esto permite emplear, cuando se aplica



el procedimiento de acuerdo con el invento, mayores concentraciones de polímero en el reactor.

La relación molar entre el componente aluminico y el componente de metal pesado puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, una de las ventajas del presente invento es la posibilidad de emplear una relación baja, especialmente en un procedimiento continuo. Normalmente, la relación se toma entre 10 y 1, y preferiblemente entre 4,5 y 2. En un procedimiento continuo, se prefiere la adición directa de los dos componentes, disueltos en el agente de distribución, a la zona de polimerización. La concentración del componente aluminico se elige preferiblemente de manera que sea mayor de 1 mmol/l . Son compuestos endocíclicos adecuados, por ejemplo, los derivados que contienen por lo menos dos dobles enlaces, de biciclo (2,2,2) octano, biciclo (3,2,1) octano, biciclo (3,3,1) nonano y biciclo (3,2,2) nonano, y particularmente de biciclo (2,2,1) heptano, por ejemplo, biciclo (2,2,1) heptadieno-2-5, o tetra- o triclopentadieno. Un compuesto particularmente atractivo es el biciclo-pentadieno (1.4 endometileno hidrin-dieno 2-6), puesto que es asequible en grandes cantidades a bajo precio. Puede emplearse también el dímero de 1-metilciclopentadieno-1-3, ó 2-metileno-norborneno, 2-alcoholnorboznadienos o, por ejemplo, 2-alquenil-norbornenos. En un procedimiento continuo, se emplea normalmente el compuesto endocíclico en una cantidad tal que el grado de insaturación del copolímero es 0,1-5, y preferiblemente 0,3-1,0, mgeq./gr.

La reacción de copolimerización se realiza a una temperatura de 15-90°C. Sin embargo, es particularmente ventajoso realizar esta reacción por debajo de 65°C, preferi-



blemente entre 30 y 45°C. En efecto, en este caso se obtienen productos que, después de vulcanización con azufre, reúnen una buena trabajabilidad con una deformación permanente pequeña después de elongación, y, por tanto, poseen una elevada resistencia a la tracción a un bajo porcentaje de dicitlopentadieno incorporado.

Como consecuencia, su resistencia al envejecimiento y su elongación a la rotura son elevadas.

La aplicación de las temperaturas arriba citadas tiene la ventaja adicional de que el calor de reacción puede apartarse con bastante facilidad. Además, cuando se emplean temperaturas más altas (en un procedimiento continuo) la relación Al/V puede elegirse de modo que sea menor, lo cual es favorable desde el punto de vista económico.

La reacción de copolimerización se verifica normalmente bajo una presión de 1-20 atm., pero pueden emplearse también presiones mayores o menores. Son agentes de distribución adecuados todos los líquidos que sean inertes con respecto al catalizador, por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado, tal como butano, pentano, hexano, heptano o fracciones de petróleo; hidrocarburos aromáticos tal como benceno o tolueno; o hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, tal como tetracloroetileno. Si se desea, el procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura y una presión a las que uno o más de los monómeros empleados es líquido, y la cantidad del mismo presente es lo suficiente para permitir que actúe como agente de distribución. Entonces no es preciso emplear otro agente de distribución.



353

Después de copolimerización, el copolímero puede recuperarse-después de desactivación del catalizador, por ejemplo, con un alcohol o con ácido- si se desea, de la mezcla de reacción, por ejemplo, destilando, y, si es necesario, puede añadirse agua, vapor o metanol.

Los copolímeros obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden vulcanizarse de una manera muy sencilla calentando con azufre a 100-250°C, preferiblemente a 140-170°C.

Pueden emplearse también las recetas de vulcanización empleadas usualmente para butil-caucho. Es también permisible la aplicación de fuentes de radicales libres, tal como peróxidos, pero no es esencial.

El objeto de los ejemplos que siguen es aclarar el invento, pero sin limitarle en modo alguno las propiedades mecánicas se determinaron de acuerdo con el proyecto de norma NIN n° 3199; la deformación permanente se determinó después de 24 horas de elongación de 200% medida después de 1 hora de relajación.

La vulcanización se hizo a 160°C. durante 30 minutos.

EJEMPLO 1

Se carga en un reactor metálico una corriente constante de gas, compuesta de 70% en volumen de propileno y 30% en volumen de etileno, bajo condiciones de ausencia de oxígeno y de agua. A continuación, los componentes catalíticos, disueltos en n-heptano, y biciclopentadieno, disuelto igualmente en heptano, se bombean separadamente



5 en el reactor hasta que la concentración en el reactor es
4 mmol/l de dicloruro de monoetilaluminio, 1 mmol./l. de
VOCl₃ y 15 mmol./l. de biciclopentadieno. La pared del reac-
tor se enfría con agua a 30°C. La presión del reactor se
10 mantiene constante en 2 atm.man. Cada cuarto de hora se
ajusta la solución contenida en el reactor al nivel deseado
por medio de un sifón. El tiempo de residencia promedio en
el reactor es una hora. La solución contiene entonces 34 gr.
de copolímero por litro . Después de lavar y evaporar, se
15 obtiene un polímero que tiene una viscosidad inherente de
1,8, una plasticidad Hoekstra de 37, un contenido de pro-
pileno y biciclopentadieno igual a 46 y 3% en peso, respec-
tivamente, y que no contiene polietileno ni polipropileno
cristalinos.

15 Se mezclaron 100 partes en peso de copolímero
sobre el laminador con los componentes mencionados abajo:

50 partes en peso de negro de humo ("horno alta
20 abrasión") 1,5 partes en peso de azufre

5 partes de ZnO

20 2 partes en peso de ácido esteárico

1 parte en peso de fenil beta-naftilamina

1 parte en peso de disulfuro de tetrametiltiouran

0,5 partes en peso de 2-mercaptobenzotiazol

25 La vulcanización dió un producto con las siguientes
propiedades mecánicas:

Resistencia a la tracción 208 kg./cm²

Elongación a la rotura 510%

Deformación permanente 7%

30 A continuación, se realizó una prueba semejante en
la que, a diferencia del procedimiento de acuerdo con el



invento, se emplearon como componentes catalíticos el triisobutilaluminio (10 mmol./l.) y VOCl_3 (5 mmol./l).

La concentración del polímero en la solución alcanza ahora 44 gr./l.; el polímero lavado y evaporado tiene una viscosidad inherente de 6,3; una plasticidad Hoekstra de 72, y contiene 51 y 3,5% en peso, de propileno y dicitlopentadieno incorporado, respectivamente. El polímero contiene 2% de polietileno cristalino.

El producto vulcanizado posee las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción	51 kg./ cm ²
Elongación a la rotura	690%
Deformación permanente	56%

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la diferencia, sin embargo, de que la presión del reactor era 1 atm.man el tiempo de residencia 1/2 hora y la temperatura del agua de refrigeración 20°C., mientras que se emplearon 2,5 mmol./l de VOCl_3 junto con los componentes catalíticos cloruro de dietilaluminio (DEAC) y dicloruro de monoetilaluminio (MEAC) mencionados en la tabla 1.



1963

Por la tabla 1 puede verse que, si, apartándose del procedimiento de acuerdo con el invento, se emplea solamente DEAC, las propiedades del producto, particularmente la deformación permanente, dejan mucho que desear.

5 Los resultados óptimos, y también el rendimiento óptimo por grupo alcoholo (unido a aluminio) se obtienen si el componente aluminio contiene un promedio de 1-1,15 grupos alcoholo. Al lado de una deformación permanente muy baja, se obtiene entonces una relación favorable, es decir, elevada, entre plasticidad Hoekstra y viscosidad inherente.

10 Si se repite el procedimiento con componentes de aluminio correspondientes que, en lugar de grupos etilo contengan grupos alcoholo más elevados, por ejemplo grupos isobutilo, cuyos componentes se sabe que son muy adecuados para la preparación de copolímeros cauchoides a partir de dos mono-alquenos los rendimientos serán considerablemente menores, en tanto que el peso molecular del polímero será mucho más bajo. Estos inconvenientes pueden superarse empleando presiones de polimerización mayores, o añadiendo "bases de Lewis", pero, no obstante, esto es menos interesante. Por esta razón se prefiere emplear los haluros de etilaluminio, es decir, el sesquihaluro de etilalu-
15 minio, y en particular el dihaluro de etilaluminio. Entre estos haluros, se prefieren los cloruros.

20 El ensayo se repitió varias veces empleando sucesivamente los siguientes componentes aluminicos: $AlEt(NEt_2)Cl$, $AlEt(OEt)Cl$, $AlEt(OC_4H_9)Cl$, $AlEt(NEt_2)_2$ y $AlEt(OEt)_2$, donde Et representa el grupo etilo. Se usó una concentración de 10mmol./l, al lado de 2,5 mmol. de $VOCl_3$ por
25 30



litro. Se obtuvieron buenos resultados también en este caso, pero los rendimientos fueron menores.

Se repitió también el ensayo con MEAC (10 mmol./l.) con otros compuestos complejos de metal pesado, tal como $VO(O_nC_4H_9)_3$, $VO(O_{sec.C_4H_9})_3$ y $VO(O_{terc.C_4H_9})_3$ (2,5 mmol./l). Los resultados obtenidos con estos compuestos son muy buenos, especialmente en el segundo caso, aunque particularmente la relación entre la plasticidad Hoekstra y la viscosidad inherente es ligeramente menor que la obtenida con $VOCl_3$. Por consiguiente, es preferible el empleo de compuestos de metal pesado solubles que contengan halógeno, particularmente $VOCl_4$, y mejor aún, $VOCl_3$.

El ensayo se repitió también con una relación MEAC/ $VOCl_3$ de 2,5:1. En este caso se obtuvieron buenos resultados, incluso a temperatura de 60°C. El rendimiento de polímero obtenido en un ensayo comparativo con una relación de MEAC/ $VOCl_3$ de 20:1, fué escasamente mayor, indicando que pueden rebajarse los costes del catalizador si, de acuerdo con una realización preferida del procedimiento según el invento, se elige dicha relación por debajo de 4,5:1.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el día 2 de marzo de 1962, bajo el núm. 275.509 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con al menos otro alqueno y al menos un compuesto endocíclico poliinsaturado, poniendo una mezcla de estos monómeros en contacto con un catalizador de coordinación que contiene un compuesto orgánico de aluminio como componente catalítico en una zona de polimerización en la cual está presente un agente de reparto líquido,
15 caracterizado porque dicho componente contiene en promedio menos de dos radicales hidrocarburo por átomo de aluminio.

20 2.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque el componente de aluminio contiene un grupo etilo.

3.- Un procedimiento según el punto 2 caracterizado porque el componente de aluminio es un sesquihaluro de etil-aluminio.

25 4.- Un procedimiento según el punto 2 caracterizado porque el componente de aluminio es dicloruro de monoetilaluminio que contiene a lo sumo 15% molar de monocloruro de dietilaluminio.

5.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque el catalizador de coordinación es un compuesto soluble de metal pesado que contiene halógeno.

30 6.- Un procedimiento según el punto 5 caracteri-



zado porque el compuesto de metal pesado es VCl_4 .

7.- Un procedimiento según el punto 5 caracterizado porque el compuesto de metal pesado es $VOCl_3$.

5 8.- Un procedimiento según el punto 5 caracterizado porque la relación molar entre el componente de aluminio y el componente de metal pesado está entre 4,5:1 y 2:1.

10 9.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque como compuesto endocíclico se emplea biciclopentadieno.

10.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque la temperatura de polimerización es de 15 a $65^{\circ}C$.

15 11. Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque la temperatura de polimerización está entre 30 y $45^{\circ}C$.

12.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado porque se lleva a cabo continuamente.

20 13.- Un procedimiento para la vulcanización de un polímero insaturado por medio de un agente de vulcanización que contiene azufre, caracterizado porque el procedimiento parte de un polímero obtenido con el procedimiento según el punto 1.

25 14.- Un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno con al menos otro alqueno y al menos



un compuesto endocíclico poliinsaturado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 10 MAY. 1963

P.A.

Alberto de Echeburu
Alberto de Echeburu

285630

F.B.

- 16 -