

Case U. 340/c



287178

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

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 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, residente en MILAN
(Italia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

En la solicitud de la patente principal N° 271.491, esta peticionaria ha descrito un procedimiento para la preparación de copolímeros lineales y amorfos de una olefina superior y etileno, con ayuda de un catalizador constituido

287178

18 ABR.



- por el producto de la reacción de un haluro de dialquil-
-aluminio y un compuesto de vanadio soluble en los hidrocar-
buros, en especial el troacetilacetato de vanadio, el
acetilacetato de vanadio y los halo-acetilacetatos de
5. vanadio. Además, de acuerdo con la solicitud de patente
mencionada antes, tanto la preparación del catalizador como
la polimerización se efectúan a temperatura entre 0 y -80°C,
de preferencia entre -10 y -50°C, con lo que se obtienen
rendimientos de copolímeros muy elevados en relación al cata-
10. lizador empleado. También se ha descrito el uso de los
dihaluros de alquil-aluminio para la preparación del cata-
lizador, en lugar de los monohaluros de dialquil-aluminio.

- Ahora se ha descubierto, conforme a este invento,
que pueden obtenerse los mismos resultados si, para la
15. preparación del catalizador, se emplean, junto con los
haluros de dialquil-aluminio, los dihaluros de monoalquil-
-aluminio o sus mezclas equimolares (sesquihaluros), haluros
de vanadio solubles en los hidrocarburos, en lugar de los
compuestos de vanadio antes mencionados.

20. Se ha descubierto además, como se advirtió pare-
cidamente en el caso del catalizador descrito en la soli-
citud principal de patente, que es necesario efectuar tanto
la preparación del catalizador como la copolimerización
a temperatura entre 0 y -80°C, de preferencia entre -10 y
25. -50°C, para obtener rendimientos elevados de copolímero por
unidad de peso de catalizador empleado.

- Procediendo en estas condiciones, los cataliza-
dores manifiestan, inesperadamente, una actividad que es
mucho mayor que la que muestran los mismos sistemas catalíticos
30. cuando se preparan y se emplean a temperatura más elevada.

287178

18



Asimismo se ha comprobado que, actuando dentro del orden de temperaturas antes definido, la actividad del catalizador se mantiene inalterada.

- Por el contrario, cuando se prepara el catalizador a temperatura ambiente o a temperatura más elevada
5. (50-90°C), su actividad decrece rápidamente, además de ser notablemente inferior a la del mismo catalizador cuando se le prepara a temperatura por debajo de 0°C. Los compuestos de vanadio utilizables para la preparación del catalizador
10. son los tetrahaluros de vanadio y los trihaluros de vanadio, tales como, por ejemplo, el tetracloruro y el tetrabromuro de vanadio y el tricloruro de vanadilo. Como segundo componente catalítico pueden usarse monohaluros, dihaluros y sesquihaluros de alquil-aluminio.
15. Ejemplos (sin implicar limitación del alcance) de los compuestos de esta índole son: el monocloruro de dietil-aluminio, el monofluoruro de dietil-aluminio, el monocloruro de diisobutil-aluminio, el monocloruro de dihexil-aluminio, el dicloruro de etil-aluminio, el dicloruro
20. de isobutil-aluminio, el dicloruro de hexil-aluminio y el sesquicloruro de etil-aluminio (mezcla equimolar de monocloruro de dietil-aluminio y dicloruro de etil-aluminio).
- La actividad de los catalizadores empleados en el procedimiento que aquí se describe varía según la proporción de los compuestos que se usan para la preparación
25. del catalizador.
- Se ha comprobado que es ventajoso usar un catalizador en el que la relación Al/V esté comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 4 y 20.
30. El catalizador puede prepararse en ausencia de

287,78



los monómeros que han de polimerizarse, es decir, puede mezclarse en un disolvente un compuesto organometálico de aluminio con la solución de compuesto de vanadio y luego ponerse en contacto la mezcla con los monómeros que se han de copolimerizar.

5.

La polimerización puede efectuarse en operación continua, suministrando catalizador adicional al sistema periódica o continuamente y manteniendo constante la proporción de la concentración de monómeros en la fase líquida en que se desarrolla la copolimerización. Este resultado puede obtenerse alimentando continuamente una mezcla de monómeros de composición constante.

10.

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

15.

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

20.

Se obtienen copolímeros completamente amorfos de etileno y una alfa-olefina superior, en especial propileno o buteno-1, si el contenido molar de etileno en el copolímero bruto no es superior al 70%.

25.

Para obtener este resultado, es preciso mantener a cierta proporción la composición de los monómeros en la mezcla, durante toda la copolimerización.

30.

Si ha de obtenerse un copolímero amorfo de etileno/

287178

18



- propileno, es ventajoso actuar, durante toda la copolimerización, con una proporción molar de propileno a etileno, en la fase líquida, igual o superior a 4, lo que corresponde a una proporción molar de propileno a etileno, en la fase vaporosa,
5. de 1:1 por lo menos en condiciones normales. Si ha de obtenerse un copolímero amorfo de etileno/buteno-1, es ventajoso mantener, durante toda la copolimerización, una proporción molar de buteno a etileno, en la fase líquida, igual o superior a 20. La proporción molar correspondiente de buteno
10. a etileno en la fase vaporosa, en condiciones normales, es de 1,5:1 por lo menos.

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

15. Los copolímeros amorfos obtenidos según el procedimiento de esta invención son muy adecuados para una serie de usos en el campo de los cauchos sintéticos; si se los cura, dan elastómeros de buenas características mecánicas.

20. Los ejemplos que siguen se proponen ilustrar más el invento sin limitar su alcance en ningún modo.

EJEMPLO 1

25. El aparato para la reacción consiste en un tubo de ensayo de vidrio, de 5,5 cm de diámetro y 750 cc de capacidad, provisto de agitador y tubos para admisión y expulsión de gas. La admisión de gas se extiende hasta el fondo del recipiente y termina por un disco poroso. Se introducen 350 cc de n-heptano en el reactor, que se inmerge en un baño termostático ajustado a -20°C. Por el tubo de admisión de

287178 18



gas se suministra una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 3:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. Se forma previamente el catalizador en un matraz de 100 cc haciendo reaccionar,

- 5. en 50 cc de n-heptano anhidro y bajo una capa de nitrógeno a -20°C, 0,5 milimoles de tricloruro de vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio. El catalizador así formado de antemano se mantiene a -20°C durante un minuto y luego se pasa por sifonación al reactor empleando presión de nitrógeno. Se prosiguen el suministro y la descarga de la mezcla de propileno/etileno a la velocidad de 400 litros normales por hora. Al cabo de 4 minutos de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 10 cc de metanol. Se purifica el polímero por tratamiento repetido, en un embudo separador, con ácido clorhídrico acuoso y luego con agua y se le coagula con metanol.

Después de secar en vacío, se obtienen 12,7 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

20.
$$\frac{845 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de } \text{VOCl}_3 \text{ x h x moles de olefina disuelta}}$$

- 25. Procediendo en las condiciones expuestas antes, pero empleando una cantidad cuatro veces mayor de catalizador y efectuando la preparación de este, el envejecimiento y la polimerización a 25°C, en lugar de -20°C, se obtienen en 4 minutos 8,9 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

2871788



g de copolímero x litro

663

g de VOCl_3 x h x moles de olefina disuelta.

EJEMPLOS 2 - 3

5. Se procede como en el Ejemplo 1, pero variando únicamente el envejecimiento del catalizador. Los resultados figuran en la Tabla 1.

TABLA 1

10.	Ej.	Enveje cimien to, en minutos	g de copo límero		g de copolímero x litro	
			$T = -20^\circ\text{C}$	$T = +25^\circ\text{C}$	h x g de VOCl_3 x moles de olefina disuelta	
					$T = -20^\circ\text{C}$	$T = +25^\circ\text{C}$
15.	2	5	9,16	5,25	610	391
	3	15	9,9	4,25	667	316

EJEMPLO 4

20. En el mismo aparato de reacción, ajustado termos-táticamente 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 suministra una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 2:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. Se forma previamente el catalizador en un matraz de 100 cc haciendo reaccionar, en 50 cc de n-heptano anhidro a -20°C , y bajo nitrógeno, 0,2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 1 mili-mol de monocloruro de dietil-aluminio.



287178

El catalizador así formado de antemano se mantiene a -20°C durante 5 minutos y a continuación se hace pasar al reactor por sifonación.

5. Se prosiguen la alimentación y la descarga de la mezcla de propileno/etileno a la velocidad de 400 litros normales por hora. Al cabo de 3 minutos de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol. Se purifica el polímero y se la recupera de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se
10. obtienen 12 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

$$\frac{2760 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de VCl}_4 \text{ x h x moles de olefina disuelta}}$$

15. Procediendo en las mismas condiciones, pero empleando una cantidad tres veces mayor de catalizador y efectuando la preparación del catalizador, su envejecimiento y la polimerización a 25°C, se obtienen en 3 minutos 4,5 g de un copolímero de etileno/propileno que corresponde a una proporción de

20.

$$\frac{1480 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de VCl}_4 \text{ x h x moles de olefina disuelta}}$$

EJEMPLO 5

25. Se procede como en el Ejemplo 4, salvo que se envejece el catalizador durante 15 minutos (en lugar de 5 minutos) a -20°C y a 25°C.



287178

En la prueba efectuada a -20°C , se obtienen 9,5 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

$$5. \quad \frac{2180 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de } \text{VCl}_4 \text{ x h x moles de olefina disuelta.}}$$

En la prueba efectuada a 25°C , se obtienen 1,9 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

$$10. \quad \frac{623 \text{ g de copolímero x litro}}{\text{g de } \text{VCl}_4 \text{ x h x moles de olefina disuelta}}$$

EJEMPLO 6

En el mismo aparato de reacción, ajustado termostáticamente a -20°C , que se describió en el Ejemplo 1, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro. Por el tubo de admisión de gas se suministra una mezcla gaseosa de etileno/propileno en la proporción molar de 2:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora., Se forma

20. previamente el catalizador en un matraz de 100 cc por reacción, en 50 cc de n-heptano anhidro a -20°C y bajo nitrógeno, de 0,2 moles de tetracloruro de vanadio y 1 milimol de sesquicloruro de etil-aluminio (mezcla equimolar de monocloruro de dietil-aluminio y dicloruro de etil-aluminio). El

25. catalizador así preparado se mantiene a -20°C durante 5 minutos y luego se pasa por sifonación al reactor utilizando presión de nitrógeno. Se prosiguen el suministro y la descarga de la mezcla gaseosa a la velocidad de 400 litros por



287178

hora (MTP). Al cabo de 4 minutos de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol. El polímero se purifica y se recupera en la forma descrita en el Ejemplo 1.

5. Después de secar en vacío, se obtienen 7,32 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

$$\frac{1240 \text{ g de copolímero} \times \text{litro}}{\text{g de VCl}_4 \times h \times \text{moles de olefina disuelta,}}$$

10. Procediendo en las mismas condiciones, pero empleando una cantidad cuatro veces mayor de catalizador y efectuando la preparación del catalizador, su envejecimiento y la polimerización a 25°C, en lugar de -20°C, se obtienen 5,35 g de un copolímero de etileno/propileno, lo que corresponde a una proporción de

$$\frac{980 \text{ g de copolímero} \times \text{litro}}{\text{g de VCl}_4 \times h \times \text{moles de olefina disuelta.}}$$

20. Los copolímeros obtenidos de acuerdo con este invento pueden vulcanizarse, por ejemplo, con azufre y peróxidos con el fin de obtener productos elastoméricos.

287178



363

8 ABR

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 7638/62 del 18 de Abril de 1962.

5. 1. 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", en presencia de un catalizador obtenido por mezcla de un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos y un haluro de dialquil-aluminio o un dihaluro de monoalquil-aluminio o un sesquihaluro de alquil-aluminio, caracterizado por el hecho de que los compuestos de vanadio se eligen entre los haluros de vanadio solubles en los hidrocarburos y la preparación del catalizador y la polimerización se efectúan a temperatura comprendida entre -10 y -50°C.
10. 2. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que los compuestos de vanadio se eligen entre los tetrahaluros de vanadio y los trihaluros de vanadilo.
15. 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 el tetracloruro de vanadio, el tetrabromuro de vanadio y el tricloruro de vanadilo.
20. 4. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que la pro-
- 25.

287,78

18

ABR



porción aluminio/vanadio está comprendida entre 2:1 y 30:1, y de preferencia entre 4:1 y 20:1.

5. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático o aromático, halogenado o no halogenado.
6. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que se usa como disolvente la mezcla de monómeros en fase líquida.
10. 7. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por el hecho de que la polimerización se efectúa en una operación continua, con adición, continua o periódica, de los componentes del catalizador al sistema y manteniendo constante la proporción molar de los monómeros en la fase líquida.
15. 8. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por el hecho de que se polimeriza una mezcla de etileno y propileno.
20. 9. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 8, caracterizadas por el hecho de que la proporción molar de propileno a etileno en la fase líquida de la reacción es superior, o por lo menos igual, a 4.
25. 10. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por el hecho de que se polimeriza una mezcla de buteno-1 y etileno.
11. Mejoras conforme a lo definido en la reivindi-

287,78 18



cación 10, caracterizadas por el hecho de que la proporción molar de buteno a etileno en la fase líquida de la reacción es superior, o por lo menos igual, a 20.

12. 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.

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

Madrid, a 18 de Abril de 1963

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JANNE ISEPN MIRALLES

R.P.