



289154

CERTIFICADO  
DE  
ADICION

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 281.653  
"POR PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS OLE-  
FINICOS", 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

5. Este invento se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros amorfos, lineales, de peso molecular elevado y vulcanizables de uno o más monómeros tomados entre el etileno y las alfa-olefinas alifáticas de la fórmula general



10. donde R es un grupo alquílico que contiene 1 a 6 átomos de carbono, con uno o más monómeros tomados entre los polienos cíclicos no conjugados y los alquilpolienos.



289154

Esta clase de copolímeros se ha descrito ya en la solicitud principal de patente depositada en 17 de octubre de 1962 con el N° 281.653, y en la solicitud de patente de adición depositada el 17 de octubre de 1962 con el N° 281.654.

En estas solicitudes de patente se describía también un procedimiento para preparar dichos copolímeros usando sistemas catalíticos muy dispersos o amorfos, coloidalmente dispersos o completamente disueltos en el medio de polimerización, preparados a base de compuestos organometálicos de aluminio y compuestos de vanadio.

En la solicitud principal de patente, se describía también que, en la preparación de los copolímeros pertenecientes a la clase antes mencionada, pueden usarse junto con compuestos de vanadio compuestos metaloorgánicos complejos de elementos pertenecientes a los grupos I y III, o compuestos organometálicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II o III, en los que el metal puede estar unido con enlaces de valencia principal no solamente a los átomos de carbono y de halógeno, sino también a los átomos de oxígeno ligados a un grupo orgánico.

Objeto del invento que aquí se expone es ampliar la clase de compuestos de metal de transición (hasta ahora restringida solamente a los compuestos de vanadio) que pueden usarse como componentes catalíticos en la preparación de los copolímeros mencionados antes.

Se ha descubierto que, conforme al invento que aquí se expone, pueden obtenerse sistemas catalíticos de actividad satisfactoria si, en lugar de compuestos de vanadio, se usan en la preparación del catalizador com-

289154



puestos de elementos de transición de los grupos IV y VI, y más particularmente compuestos de titanio o de cromo.

5. Para obtener una distribución restringida de los pesos moleculares, en la preparación del catalizador se usan compuestos de titanio o de cromo y, en general, compuestos de metal de transición que son solubles en los hidrocarburos empleados como medios de copolimerización.

10. Se usan de preferencia compuestos de titanio o cromo, tales como haluros (por ejemplo  $TiCl_4$ ,  $TiI_4$ ,  $TiBr_4$  y  $CrO_2Cl_2$ ), y compuestos en los que por lo menos una valencia del metal está saturada por un heteroátomo, más particularmente oxígeno o nitrógeno enlazados a un grupo orgánico (tales como los alcóxidos y los halogenalcóxidos de titanio, los acilacetatos de titanio y cromo y los tetrahidrofuranatos, estaratos, aminatos, piridínatos y quinolinatos de tri- y tetra-cloruro de titanio).

15. Junto con estos compuestos, en la preparación del catalizador pueden usarse compuestos organometálicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II o III, o compuestos organometálicos complejos de los grupos I y III.

20. Por consiguiente, cabe usar: alquilos de litio, tetraalquilos de litio/aluminio, dialquilos de berilio, haluros alquílicos de berilio, diarilos de berilio, dialquilos de zinc, haluros alquílicos de zinc, dialquilos de cadmio, diarilos de cadmio, trialquilos de aluminio, monohaluros dialquílicos de aluminio, dihaluros monoalquílicos de aluminio, alquenilos de aluminio, alquilenos de aluminio, cicloalquilos de aluminio, cicloalquilalquilos de aluminio, arilos de aluminio, alquilarilos de aluminio y complejos de los compuestos organometálicos antes mencio-

25.  
30.

289154



nados con base Lewis, de preferencia débiles.

Pueden usarse también los compuestos organometálicos en los que el metal puede estar unido por enlaces de valencia principal no solamente a átomos de carbono y/o halógeno, sino también a átomos de oxígeno ligados a un grupo orgánico, tales como alcoxidos de dialquil-aluminio y haluros de alquilalcoxi-aluminio.

- 5.
- Como ejemplos no restrictivos de compuestos orgánicos de aluminio usados en la preparación de los catalizadores, cabe mencionar los siguientes:
10. trietil-aluminio, trisobutil-aluminio, trihexil-aluminio, monocloruro dietílico de aluminio, monoyoduro dietílico de aluminio, monofluoruro dietílico de aluminio, monocloruro diisobutílico de aluminio, dicloruro monoetilico de aluminio, butenildietil-aluminio, isohexenildietil-aluminio,
15. 2-metil-1,4-(diisobutil-aluminio)-butano, tri-(ciclopentilmetil)-aluminio, tri-(dimetil-ciclopentilmetil)-aluminio, trifenil-aluminio, tritolil-aluminio, monocloruro de di-(ciclopentilmetil)-aluminio, monocloruro de difenilaluminio,
20. monocloruro de diisobutil-aluminio en complejo con anisol, butil-litio, tetrabutyl-litio-aluminio, tetrabexil-litio-aluminio, tetracetil-litio-aluminio, dimetil-berilio, cloruro metílico de berilio, dietil-berilio, di-n-propil-cadmio, di-n-butyl-cadmio, di-isobutil-cadmio, difenil-cadmio, monoóxido monocloro-monoetilico de aluminio, propóxido de dietil-aluminio, amil-óxido de dietil-aluminio, monopropóxido de monocloro-monopropil-aluminio y monometóxido de monocloro-monopropil-aluminio.
- 25.

30. Con los compuestos halogenados de metales de transición de los grupos IV y VI puede emplearse cualquiera de los compuestos metaloorgánicos antes mencionados, mientras



289154

que con los compuestos deshalogenados los mejores resultados se han comprobado con el empleo de compuestos metalorgánicos halogenados.

5. Pueden obtenerse también sistemas catalíticos de buena actividad a partir de un compuesto de metal de transición, deshalogenado, y un compuesto metalorgánico deshalogenado, con tal de que la preparación del catalizador y/o la polimerización se efectuen en presencia de un compuesto hidrocarburo halogenado, tal como el cloroformo, el clorobenceno, los diclorobencenos, el tetracloroetileno y sus mezclas.

10. La proporción molar entre los componentes catalíticos puede variar dentro de varios límites. Sin embargo, se ha comprobado que si en la preparación del catalizador se usan trietil-aluminio y haluros de titanio solubles, es conveniente escoger una proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de titanio entre 1 y 5, y de preferencia entre 2 y 4.

15. La temperatura a que se efectúa la copolimerización puede también variar dentro de amplios límites. En general está comprendida entre -80° y +125°C.

20. La copolimerización según este invento puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático, aromático o cicloalifático, tal como por ejemplo el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno y el xileno o sus mezclas.

25. Pueden obtenerse rendimientos de copolímero particularmente altos por unidad de peso de catalizador, cuando la copolimerización se efectúa en ausencia de un disolvente inerte, empleando los monómeros en su estado líquido, o sea, en el caso de un etileno/alfa-olefina-polieno, en presencia

30.

289154



de una solución de etileno en la mezcla de olefina y polieno cíclico que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido.

5. Para obtener copolímeros de gran homogeneidad de composición, es conveniente mantener lo más constante posible, durante la copolimerización, la proporción entre las concentraciones de los monómeros que han de copolimerizarse y que están presentes en la fase líquida de la reacción.

10. Para este fin puede ser conveniente realizar la copolimerización de manera continua, alimentando y descargando continuamente una mezcla de monómeros de composición constante y actuando con coeficientes espaciales elevados.

15. El sistema catalítico empleado puede prepararse en ausencia de los monómeros, o bien mezclarse entre sí los componentes del catalizador en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse.

Los componentes del catalizador pueden alimentarse de manera continua durante la polimerización.

20. Los monómeros utilizables en el procedimiento de copolimerización que aquí se ha descrito son evidentemente los que ya se han descrito en la solicitud principal de patente y sus dos solicitudes de patente de adición.

Como ejemplos de polienos y alquilpolienos, cabe mencionar:

25. el cicloheptadieno-1,4, el ciclooctadieno-1,5, el ciclooctadieno-1,4, el ciclodecadieno-1,5, el ciclododecadieno-1,7, el 1-metilciclooctadieno-1,5, el 3-metil-ciclooctadieno-1,5, y el 3,4-dimetilciclooctadieno-1,5.

30. Como ya se ha descrito en las solicitudes de patente anteriores, pueden copolimerizarse con uno o más de estos monómeros poliénicos uno o más monómeros elegidos entre el

289154

18



etileno y las alfa-olefinas alifáticas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , donde R es un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono, y más particularmente el propileno y el buteno-1.

- Pueden resultar particularmente interesantes en la preparación de copolímeros de etileno con propileno (o buteno-1) y ciclooctadieno-1,5.
- 5.

Las condiciones para obtener copolímeros amorfos son las mismas que se han descrito en las solicitudes anteriores de patente.

10. Si, de hecho, se desean copolímeros amorfos de un polieno cíclico o alquilpolieno cíclico con etileno y propileno, debe mantenerse en la fase líquida de reacción una proporción molar de etileno/propileno inferior, o a lo sumo igual, a 1:4, lo que corresponde a una proporción molar de etileno/propileno de 1:1 en la fase gaseosa, en condiciones normales.
- 15.

Por el contrario, si se usa buteno-1 en lugar de propileno, la proporción molar etileno/buteno debe ser inferior, o a lo sumo igual, a 1:25, lo que corresponde a una proporción molar de etileno/buteno de 1:2 en la fase gaseosa.

20.

Si se desean copolímeros amorfos de etileno con un polieno o un alquilpolieno, el contenido etilénico del copolímero no debe exceder del 70% en moles.

25. Los copolímeros obtenidos por el procedimiento objeto de este invento pueden vulcanizarse con facilidad adoptando las técnicas y las mezclas que se emplean normalmente para la vulcanización de los cauchos insaturados, y más particularmente de los cauchos con escaso contenido de insaturaciones.
- 30.

2 8 9 1 5 4



Los productos vulcanizados pueden utilizarse ventajosamente en la fabricación de diversos artículos, tales como láminas, tubos, filamentos, cintas, neumáticos, etc.

5. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

### E J E M P L O 1

10. El aparato para la reacción está constituido por un cilindro de vidrio de tres cuellos y de 700 cc, con 5,5 cm de diámetro y provisto de agitador y tubos para admisión y descarga de gas.

El tubo para la admisión de gas llega al fondo del reactor y termina por un diafragma poroso (de 3,5 cm de diámetro).

15. En el reactor, inmerso en un baño termostático de  $-20^{\circ}\text{C}$ , se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1,5-ciclooctadieno radiactivo. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla gaseosa de etileno/propileno en la proporción molar de 4:1.

20. En un matraz de 100 cc se forma previamente catalizador actuando a  $-20^{\circ}\text{C}$ , bajo atmósfera de nitrógeno, por reacción de 4 milimoles de tetracloruro de titanio y 10 milimoles de trihexil-aluminio en 50 cc de n-heptano anhidro.

25. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno/propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

18 J



289154

Al cabo de 20 minutos se interrumpe la reacción por medio de la adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

5. Se purifica el producto en un embudo separador por medio de varios tratamientos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua y se le coagula en acetona.

10. Después de secar en vacío, se obtienen 6,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviendo y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

El análisis radioquímico muestra un contenido de ciclooctadieno correspondiente al 2,7% en peso. El examen con espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de enlaces dobles (banda de 6 micras).

15. La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente.

### EJEMPLO 2

20. En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido termostáticamente a 25°C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 30 cc de 1,5-ciclooctadieno radiactivo.

25. Por el tubo de admisión de gas se envía y se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 4:1.

En un matraz de 100 cc, mantenido a 25°C, se prepara el catalizador haciendo reaccionar, bajo atmósfera de nitrógeno, 5,6 milimoles de triacetilacetato cromoico



289154

y 28 milimoles de monocloruro distílico de aluminio en 50 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así obtenido se envia al reactor después de envejecerlo durante 1 minuto.

5. La mezcla gaseosa de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente la velocidad de unos 400 litros normales por hora. Al cabo de 1 hora, se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla del modo que se ha descrito en el Ejemplo 1.

10. Después de secar en vacío, se obtienen 4,7 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviendo y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

15. El análisis radioquímico muestra un contenido de ciclooctadieno correspondiente al 2,2% en peso.

Los exámenes con espectrografía infrarroja muestran la presencia de enlaces dobles (banda de 6 micras) y una proporción molar de xileno a propileno de 1 aproximadamente.

### E J E M P L O 3

20. En el aparato descrito en el Ejemplo 1, provisto de condensador de reflujo y mantenido a 100°C, se introducen 350 cc de tolueno y 30 cc de ciclooctadieno-1,5 radiactivo. Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 4:1.

25. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador haciendo reaccionar, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 11 milimoles de tetraisopropilato de titanio y 56 milimoles de monocloruro distílico de



239154

aluminio en 30 cc de tolueno anhidro.

El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

5. La mezcla gaseosa de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

35 minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

10. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Después de secar en vacío, se obtienen 5,1 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviendo y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

15. El análisis radioquímico muestra la presencia de un contenido de ciclooctadieno de 2,5% en peso.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de insaturaciones (banda de 6 micras).

20. El etileno y el propileno están presentes en cantidades aproximadamente equimoleculares.

#### EJEMPLO 4

25. En una autoclave de 1 litro, previamente evacuada, se aspira un catalizador formado de antemano por reacción de 4 milimoles de tetracloruro de titanio y 20 milimoles de monocloruro dialílico de aluminio en 50 cc de n-heptano anhidro.

30. Se introducen luego en la autoclave 30 cc de ciclooctadieno-1,5 radiactivo, 40 g de propileno y 6 g de etileno.



289154

Se agita la autoclave durante 1 día a temperatura ambiente y, después de introducir metanol que contiene 0,1 g de fenil-beta-naftilamina, se abre la autoclave. El producto se purifica y se aísla como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5.

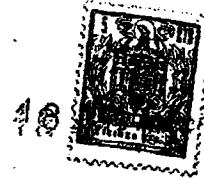
Después de secar en vacío, se obtienen 4 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y es completamente soluble en n-heptano hirviendo.

El examen radioquímico muestra la presencia de ciclooctadieno en cantidades correspondientes al 3,5% en peso.

10.

El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de insaturaciones (banda de 6 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

15.



289154

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana n° 12.332/62 del 19 de Junio de 1962.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal n° 281.653 por "procedimiento para la preparación de copolímeros olefínicos" amorfos lineales, de peso molecular elevado y vulcanizables, de uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas alifáticas de la fórmula general  $R-CH=CH_2$ , donde R es un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono, con uno o más monómeros elegidos entre los polienos y los alquilpolienos cíclicos no conjugados, caracterizadas por el hecho de polimerizarse la mezcla de monómeros en presencia de un catalizador obtenido a base de:
- 10.
15. a) compuestos de metales de transición de los grupos IV y VI del sistema periódico,
- b) compuestos metalorgánicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II y III o compuestos metalorgánicos complejos de elementos pertenecientes a los grupos I y III del Sistema Periódico.
- 20.

2. Mejoras según se define en la reivindicación 1, caracterizadas por emplearse en la preparación del catalizador compuestos, solubles en los hidrocarburos, de elementos de los grupos IV y VI del Sistema Periódico.



289154

3. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por usarse en la preparación del catalizador compuestos, solubles en los hidrocarburos, de titanio o cromo.
5. 4. Mejoras según se define en la reivindicación 3, caracterizadas por el hecho de usarse compuestos de titanio o de cromo elegidos entre los haluros y los compuestos en los que una valencia, por lo menos, está saturada por un heteroátomo, más particularmente oxígeno o nitrógeno, ligado a un grupo orgánico.
10. 5. Mejoras según se define en la reivindicación 4, caracterizadas por usarse compuestos de titanio o cromo elegidos en el grupo constituido por el tetracloruro, el tetrabromuro y el tetrayoduro de titanio, el cloruro de cromilo, los alcóxidos y los alcóxidos halogenados de titanio, el acilacetato de titanio, los acilacetatos de cromo y los tetrahidrofuranatos, ésteratos, aminatos, piridinatos y quinolinatos de tri- y tetracloruro de titanio.
15. 6. Mejoras según se define en la reivindicación 1, caracterizadas por usarse en la preparación del catalizador compuestos metaloorgánicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II o III o compuestos metaloorgánicos complejos de elementos de los grupos I y III, elegidos entre los alquiles metálicos, los haluros alquílicos metálicos y los compuestos en los que el metal está ligado, no solamente a átomos de carbono y/o halógeno, sino también a átomos de oxígeno enlazados a un grupo orgánico.
20. 7. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por usarse en la preparación del catalizador compuestos metaloorgánicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II o III o compuestos metaloorgánicos complejos de elementos de los grupos I y III, elegidos entre los alquiles metálicos, los haluros alquílicos metálicos y los compuestos en los que el metal está ligado, no solamente a átomos de carbono y/o halógeno, sino también a átomos de oxígeno enlazados a un grupo orgánico.
25. 7. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por usarse en la preparación del catalizador compuestos metaloorgánicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II o III o compuestos metaloorgánicos complejos de elementos de los grupos I y III, elegidos entre los alquiles metálicos, los haluros alquílicos metálicos y los compuestos en los que el metal está ligado, no solamente a átomos de carbono y/o halógeno, sino también a átomos de oxígeno enlazados a un grupo orgánico.

289154



5. ciones 1 y 6, caracterizadas por usarse compuestos metaloorgánicos elegidos en el grupo constituido por los alquilos de litio, los tetraalquilos de litio y aluminio, los dialquilos de berilio, los haluros alquílicos de berilio, los diarilos de berilio, los dialquilos de zinc, los haluros alquílicos de zinc, los dialquilos de cadmio, los diarilos de cadmio, los trialquilos de aluminio, los haluros dialquílicos de aluminio, los dihaluros monoalquílicos de aluminio, los alquenilos de aluminio, los alquilenos de
10. aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los arilos de aluminio, los alquilarilos de aluminio, los alquilalcoóxidos de aluminio, los alquilalcoxihaluros de aluminio y complejos de los compuestos metaloorgánicos antes mencionados con bases Lewis, de preferencia débiles.
15. 8. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de metal de transición, halogenados, y compuestos metaloorgánicos, halogenados o no.
20. 9. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por obtenerse el catalizador a partir de compuestos de metal de transición deshalogenados y compuestos metaloorgánicos halogenados.
25. 10. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por el hecho de obtenerse el catalizador a base de compuestos de metal de transición deshalogenados y compuestos metaloorgánicos deshalogenados.
11. Mejoras según se define en la reivindicación 10, caracterizadas por el hecho de que la preparación del catali-

289154



zador y/o la polimerización se efectúan en presencia de un compuesto hidrocarburo halogenado.

5. 12. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas por efectuarse la polimerización a temperaturas comprendidas entre  $-80$  y  $+125^{\circ}\text{C}$ .

10. 13. Mejoras según se define en las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas por efectuarse la polimerización en la fase líquida, con el uso, como disolvente, de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o de los monómeros en estado líquido.

14. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 281.653, por "procedimiento para la preparación de copolímeros olefinicos"

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Junio de 1963.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER

L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

P.e. JAIME ISEPN MIRALLES

R.F.