



SEP. 1963

291 635

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 281.653",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS OLEFI-
NICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA
GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada
en Milan (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento
para preparar copolímeros de peso molecular elevado,
lineales, amorfos y vulcanizables, de uno o más monóme-
ros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas
5. alifáticas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R
es un grupo alquílico que contiene 1 a 6 átomos de
carbono, con uno o más monómeros elegidos entre los
polienos y los alquilpolienos monocíclicos no conjugados.

10. Esta clase de copolímeros se ha descrito ya
en la solicitud principal Nº 281.653 y en la solicitud

291635



de patente de adición Nº 281.654, depositadas en 17 de Octubre de 1.962.

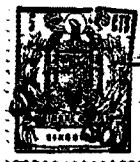
- En las solicitudes antes mencionadas se describía, además, un procedimiento para preparar dichos copolímeros empleando sistemas catalíticos muy dispersos, o amorfos dispersos coloidalmente o disueltos enteramente en el medio de polimerización, preparados a partir de compuestos de vanadio y de compuestos organometálicos o hidruros.
- 5.
10. Ahora hemos descubierto, según el invento que aquí se expone, que pueden obtenerse sistemas catalíticos que despliegan buena actividad si se emplean en la preparación del catalizador compuestos de tantalio o de niobio en lugar de compuestos de vanadio. En la preparación del catalizador se emplea de preferencia haluros u oxihaluros de tantalio o niobio, o los compuestos en que el metal está ligado por una valencia a lo menos a un heteroátomo, particularmente oxígeno o nitrógeno, ligado a un grupo orgánico.
- 15.
20. Ejemplos no limitativos de dichos compuestos son:
 $NbCl_5$, $NbCl_4$, $NbOCl_3$, $NbBr_5$, $NbOBr_3$, $TaCl_5$, $TaCl_4$, $TaOCl_3$, $TaBr_5$, $TaOBr_3$, $NbAcCl_2(OC_2H_5)_2$, $NbAcCl_2(OCH_3)_2$, $TaAcCl_2(OC_2H_5)_2$, donde Ac es el radical acetilacetónico.
- Junto con dichos compuestos es posible
25. emplear, en la preparación del catalizador, compuestos organometálicos o hidruros de elementos de los grupos 1º, 2º y 3º o compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de elementos de los grupos 1º y 3º.
- Más particularmente, pueden emplearse los
30. compuestos siguientes: alquilos de litio, hidruro de litio, tetraalquilos de litio y aluminio, hidruros

291635



5. alkílicos de litio y aluminio, hidruros de litio y aluminio, dialkilos de berilko, haluros alkílicos de berilio, diarilos de berilio, dialkilos de zinc, haluros alkílicos de zinc, hidruro de zinc, dialki-
los de cadmio, diarilos de cadmio, hidruro cálcico, trialkilos de aluminio, monohaluros dialkilicos de aluminio, dihaluros monoalkílicos de aluminio, alkenilos de aluminio, alkilenos de aluminio, cicloalkilos de aluminio, cicloalkilalkilos de
10. aluminio, arilos de aluminio, alkilarilos de aluminio, hidruros alkílicos de aluminio, halohidruros de aluminio y complejos de los compuestos organometálicos antes citados con bases Lewis, de preferencia débiles.
15. También pueden emplearse compuestos organometálicos en los que el metal está ligado, por valencias principales, no solo a átomos de carbono y/o halógeno, sino además a átomos de oxígeno ligados a un grupo orgánico, como por ejemplo los alcóxidos dialkílicos de aluminio y los alcoxihaluros alkílicos de alu-
20. minio.
25. Como ejemplos no limitativos de compuestos que pueden emplearse, cabe citar los siguientes: trietilo de aluminio, triisobutilo de aluminio, trihexilo de aluminio, monocloruro dietílico de aluminio, monoyoduro dietílico de aluminio, monofluoruro dietílico de aluminio, monocloruro diisobutílico de aluminio, dicloruro monoetilico de aluminio, butenildietilo de aluminio, isohexenildietilo de alu-
30. minio, 2-metil-1,4-di(diisobutilaluminio)-butano, tri(ciclopentilmetil)-aluminio, tri(dimetil-ciclopentilmetil)-aluminio, trifenil-aluminio, tritolil-aluminio,

291635



5. monocloruro de di-(ciclopentilmetil)-aluminio, monocloruro de difenil-aluminio, monocloruro diisobutílico de aluminio en complejo con aniscl, monohidruro dietílico de aluminio,, monohidruro diisobutílico de aluminio, dihidruro monoetílico de aluminio, clorohidruro de aluminio, butil-litio, tetrabutyl de litio y aluminio, tetrahexilo de litio y aluminio, tetraoctilo de litio y aluminio, dihidruro diisobutílico de litio y aluminio, dimetil-berilio, cloruro metílico de berilio, dietil-berilio, di-n-propil-cadmio, di-n-butyl-cadmio, diisobutil-cadmio, difenil-cadmio, propóxido dietílico de aluminio, amilóxido dietílico de aluminio, mono-propóxido monocloro-monopropílico de aluminio y monoetóxido monocloro-monopropílico de aluminio.

15. La proporción molar entre los componentes del catalizador puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, se ha determinado en la práctica que cuando se emplean, en la preparación del catalizador, trialkilos de aluminio y haluros de niobio o tantalio, es conveniente utilizar una proporción molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de niobio (o de tantalio) comprendida entre 1:1 y 10:1, y de preferencia entre 2:1 y 5:1.

También la temperatura a que se desarrolla la copolimerización puede variarse dentro de amplios límites; por lo general está comprendida entre -80°C y $+125^{\circ}\text{C}$.

25. La copolimerización según este invento puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, constituido por ejemplo por butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno o sus mezclas. Asimismo pueden emplearse como disolventes los compuestos hidrocarburos que contienen halógeno, tales como, por ejemplo, el tetracloroetileno, el tricloroetileno, el cloruro de metileno, el clorobenceno y análogos.

30.

291635



5. Pueden lograrse rendimientos de copolímero particularmente altos por unidad de peso del catalizador, si la copolimerización se realiza en ausencia de disolvente inerte, empleando los propios monómeros en estado líquido, es decir, en el caso de la preparación de un terpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno, en presencia de una solución etilénica en la mezcla de alfa-olefinas y polieno que ha de copolimerizarse, mantenid_a en estado líquido.

10. Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición, es provechoso hacer que durante la copolimerización la proporción entre las concentraciones de los monómeros que han de polimerizarse, presentes en la fase líquida reactiva, se mantenga constante, o por lo menos tan constante como sea posible. Con este fin, la copolimerización puede efectuarse provechosamente de manera continua, alimentando y descargando continuamente una mezcla de monómeros de composición constante y actuando a velocidades espaciales elevadas.

15. El sistema catalítico empleado puede prepararse en ausencia de los monómeros, o bien pueden mezclarse entre sí los componentes del catalizador en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse. Además, los componentes del catalizador pueden alimentarse continuamente durante la copolimerización.

20. Los monómeros utilizables en el procedimiento de copolimerización que aquí se describe son evidentemente los mismos que ya se han expuesto en la soli-

30.

251635



cidad principal y sus dos certificados de adición.

Como ejemplos de polienos y alquilpolienos utilizables, cabe citar los siguientes: el cicloheptadieno-1,4;

el ciclooctadieno-1,5; el ciclooctadieno-1,4; el
5. ciclodecadieno-1,6; el ciclodecadieno-1,5; el ciclo-
dodecadieno-1,7; el ciclododecatrieno-1,5,9; el
1-metil-ciclooctadieno-1,5; el 3-metil-ciclooctadieno-1,5;
el 3,4-dimetil-ciclooctadieno-1,5 y el 3,7-dimetil-
-ciclooctadieno-1,5.

10. Como ya se ha expuesto en las solicitudes
anteriores, junto con uno o más de estos monómeros
poliénicos pueden copolimerizarse uno o más monómeros
elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas alifá-
ticas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un
15. grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, parti-
cularmente el propileno y/o el buteno-1.

Resultados particularmente interesantes
pueden lograrse en la preparación de copolímeros de
etileno con propileno (y/o buteno-1) y ciclooctadieno-
20. -1,5.

Respecto a las solicitudes anteriores se
mantienen también invariables las condiciones que han
de observarse para obtener copolímeros amorfos. Por
ejemplo, en los casos en que han de obtenerse copolí-
25. meros amorfos formados de un polieno o alquilpolieno
cíclico con etileno y propileno, es ventajoso mantener
en la fase líquida reactiva una proporción molar entre
el etileno y el propileno que sea inferior, o a lo
sumo igual, a 1:4, lo que corresponde a una proporción
30. molar entre el etileno y el propileno, en la fase

291635



gaseosa y en condiciones normales, de 1:1. Las proporciones molares de la fase líquida comprendidas entre 1:200 y 1:4 son por lo general satisfactorias.

5. En cambio, en el caso de emplearse buteno-1 en lugar de propileno, la proporción entre etileno y buteno debe ser inferior, o a lo sumo igual, a 1:20; la proporción molar correspondiente entre el etileno y el buteno en la fase gaseosa es de 1:1,5. Las proporciones molares de la fase líquida comprendidas entre 1:1000 y 1:20 son por lo general satisfactorias.

10. Procediendo en estas condiciones, se obtienen terpolímeros amorfos que contienen menos de un 75% en moles de etileno. Si se excede de este nivel, el terpolímero manifiesta cristalinidad de tipo polietilénico.

15. El contenido inferior de etileno no es crítico; sin embargo se prefiere que los terpolímeros contengan por lo menos 5% en moles de etileno. El contenido de alfa-olefina en el terpolímero amorfo puede variar, de preferencia, entre un mínimo de 5% en moles y un máximo de 95% en moles.

20. La cantidad de polieno está comprendida de preferencia entre 0,1 y 20% en moles. Este límite superior puede elevarse, pero no es conveniente, sobre todo por motivos económicos, introducir una cantidad de polieno superior al 20% en moles.

25. En el caso de que deban obtenerse copolímeros binarios amorfos de etileno con un polieno o alquilpolieno, el contenido de etileno del copolímero no debe exceder de un 75% en moles. Los copolímeros
- 30.

291635



obtenidos por el procedimiento de este invento pueden vulcanizarse con facilidad empleando las mezclas y las técnicas que se utilizan normalmente para la vulcanización de los cauchos insaturados, y en particular de los cauchos con bajo contenido de insaturaciones.

5.

Los copolímeros tienen un peso molecular, determinado por vía viscosimétrica, de más de 20,000, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C o en tolueno a 30°C, de más de 0,5. La viscosidad intrínseca puede variar entre 0,5 y 10, pero puede presentar valores todavía más altos. Para la mayoría de los fines prácticos se prefieren los copolímeros con una viscosidad intrínseca entre 1 y 5.

10.

15.

Los productos vulcanizados pueden emplearse provechosamente para fabricar diversos artículos, como por ejemplo láminas, tubos, hilos, cintas, cámaras de neumáticos, etc.

20.

Este invento se ilustra ahora más ampliamente en los ejemplos que siguen, los cuales se dan únicamente con el fin indicativo, no restrictivo.

EJEMPLO 1.

En un tubo de ensayo grande, de 250 m³ de capacidad, se forma previamente el catalizador, actuando bajo atmósfera de nitrógeno, por reacción, en 100 cc de n-heptano anhidro, de 2,8 milimoles de pentacloruro de niobio y 14 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio.

25.

30.

El catalizador así formado de antemano se

291635



5. aspira a una autoclave de 500 cc, previamente desaireada y en la que se hace el vacío, que contiene algunas bolas de acero. Luego se introducen en la misma autoclave 20 cc de ciclooctadieno-1,5, 69 g de propileno y 5 g de etileno y se la deja en agitación a temperatura ambiente durante 3 1/2 horas.

10. Luego se inyectan en la autoclave 30 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Seguidamente se abre la autoclave y se depura el polímero en un embudo separador, bajo atmósfera de nitrógeno, por tratamiento repetido con ácido clorhídrico acuoso y luego con agua y se le coagula con acetona. Después de secar en vacío, se obtienen 2,6 g de producto sólido, que aparece amorfo a los rayos X, es enteramente soluble en n-heptano hirviendo y tiene aspecto de elastómero no vulcanizado. El examen por espectrografía infrarroja muestra la presencia de enlaces dobles (banda de 6 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona entre 13,3 y 13,8 micras). La viscosidad intrínseca es de 2,5.

20. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 4 partes de azufre, 25. 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol. La mezcla obtenida se vulcaniza en la prensa durante 60 minutos a 150°C. Se obtiene una lámina vulcanizada que muestra las características siguientes:



291635

resistencia a la tracción	40 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	660 %
módulo a 300%	19 kg/cm ² .

EJEMPLO 2.

5. Se prepara el catalizador como en el ejemplo 1.
10. Después de pasarlo por succión a una autoclave de 500 cc que contiene algunas bolas de acero, se introducen en la misma autoclave 40 cm³ de ciclooctadieno-1,5, 80 g de propileno y 7 g de etileno y se deja la autoclave en agitación durante 1 día a temperatura ambiente. Se descarga el producto, se le depura y se le separa tal como se ha descrito en el ejemplo anterior. Después de secar en vacío, se
15. obtienen 8,8 g de producto sólido, que aparece amorfo a los rayos X; tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es enteramente soluble en n-heptano hirviente. El examen por medio de espectrografía infrarroja muestra la presencia de insaturaciones (banda en 6 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona entre 13,3 y 13,8 micras). La viscosidad intrínseca del copolímero es de 2,3.

20. El terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno se vulcaniza con la misma mezcla y las mismas modalidades del ejemplo 1. Se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción	58,5 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	500%



módulo a 300%

291335₁₈ kg/cm²

EJEMPLO 3.

5. Se prepara el catalizador haciendo reaccionar, en 100 cc de heptano, 2,8 milimoles de pentacloruro de niobio y 8,4 milimoles de trihexil-aluminio. Este catalizador se introduce por succión en una autoclave de 500 cc que contiene algunas bolas de acero y luego se introducen en ella 30 cc de ciclooctadieno-1,5 reactivo, 58 g de propileno y 4 g de etileno y se
10. deja la autoclave en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas.

Se descarga, depura y separa el producto de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 2,1 g de
15. producto sólido, que aparece amorfo a los rayos X, es enteramente soluble en n-heptano hirviente y tiene aspecto de elastómero no vulcanizado. El análisis radioquímico muestra un contenido de ciclooctadieno de algunos porcentajes en peso.

20. El examen por medio de la espectrografía infrarroja muestra la presencia de enlaces dobles (banda en 6 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona entre 13,3 y 13,8 micras).

25. EJEMPLO 4.

Se prepara el catalizador en un tubo de ensayo grande, actuando bajo atmósfera de nitrógeno, por reacción, en 100 cc de n-heptano anhidro, de 5,6 milimoles de pentacloruro de tantalio y 28 mili-



291635

moles de monocloruro dietílico de aluminio.

El catalizador así formado de antemano se introduce por succión en una autoclave de 500 cc, previamente desaireada, en la que se ha hecho el vacío y que contiene algunas bolas de acero. En la misma autoclave se introducen 50 cc de ciclooctadieno-1,5, 90 g de propileno y 5 g de etileno y se la deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 días.

- 5.
- Se descarga, depura y separa el producto de la manera descrita en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 2,2 g de producto sólido, que aparece amorfo a los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es enteramente soluble en n-heptano hirviente. El examen por medio de espectrografía infrarroja muestra la presencia de insaturaciones (banda en 6 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona entre 13,3 y 13,8 micras).
- 15.



NOTA 291635

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 18.470/62 del 19 de Septiembre de 1962.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 281 653, por "procedimiento para la preparación de copolímeros olefinicos de peso molecular elevado, lineales, amorfos 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 alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono) con uno o más monómeros elegidos entre los
10. polienos y los alquilpolienos monocíclicos no conjugados, caracterizados porque consiste en polimerizar la mezcla de monómeros en presencia de un catalizador obtenido a base de:
15. a) compuestos de tantalio o de niobio
b) compuestos organometálicos o hidruros de elementos de los grupos 1^o, 2^o y 3^o o compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de elementos de los grupos 1^o y 3^o del Sistema Periódico.
20. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por emplearse, en la preparación del catalizador, haluros u oxihaluros de tantalio o niobio o los compuestos en que dichos metales están ligados, por una valencia por lo menos, a un heteroátomo, particularmente oxígeno o nitrógeno ligado a un grupo orgánico.
25. nico.

291635



3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por emplearse en la preparación del catalizador compuestos NbCl_4 , NbOCl_3 , NbBr_5 , NbOBr_3 , TaCl_5 , TaCl_4 , TaOCl_3 , TaBr_5 , TaOBr_3 , $\text{NbAcCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NbAcCl}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{TaAcCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, donde Ac es el radical acetilacetónico.

4. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por emplearse en la preparación del catalizador compuestos organometálicos o hidruros elegidos en el grupo constituido por: los alquilos de litio, los tetraalquilos de litio y aluminio, el hidruro de litio y aluminio, los hidruros alquílicos de litio y aluminio, los dialquilos de berilio, los haluros alquílicos de berilio, los diarilos de berilio, los dialkilos de zinc, los haluros alquílicos de zinc, el hidruro de zinc, los dialquilos de cadmio, los diarilos de cadmio, el hidruro cálcico, los trialquilos de aluminio, los monohaluros dialquílicos de aluminio, los dihaluros monoalquílicos de aluminio, los alkenilos de aluminio, los alquilenos de aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los cicloalkilalquilos de aluminio, los arilos de aluminio, los alkilarilos de aluminio, los alkilalcoóxidos de aluminio, los alkilalcoxihaluros de aluminio, los complejos de los compuestos organometálicos antes citados con bases Lewis, de preferencia débiles, los hidruros alquílicos de aluminio y los hidruros halogenados de aluminio.

5. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por efectuarse la polimerización a tem-

291635



peraturas comprendidas entre -80° y $+125^{\circ}\text{C}$.

5. 6. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por emplearse como disolvente, en la fase líquida, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o hidrocarburos halogenados o los propios monómeros en estado líquido.

7. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 281.653, por "procedimiento para la preparación de copolímero olefínicos".

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 15 horas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 de septiembre de 1963.

p. a.

JAMIE ISEEN HIRALLEN
P.P.