



292 354

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 NUM.
287.177 por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS
VULCANIZABLES", a favor de la firma italiana MONTECATINI,
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, resi-
dente en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani, 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento
para preparar copolímeros lineales, amorfos y de peso
molecular elevado de uno o más monómeros elegidos entre
el etileno y las alfa-olefinas superiores con monómeros
5. hidrocarburos que contienen dos o más insaturaciones.

En la solicitud principal de patente núm. 287.177
se expone la preparación de copolímeros de uno o más
monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas
superiores con di- o poli-alquencilcicloalcanos.



292354

Dichos copolímeros se obtuvieron con catalizadores que actúan por un mecanismo aniónico coordinado y preparados a base de compuestos de metales de transición, en particular compuestos de vanadio y compuestos

5. organometálicos de metales de los grupos I, II y III o compuestos organometálicos complejos de metales de los grupos I y III, en que las valencias del metal están saturadas por grupos orgánicos, átomos de halógeno o también átomos de oxígeno ligados a un grupo orgánico.
- 10.

Ahora se ha descubierto, conforme al invento que aquí se expone, que los copolímeros antes citados pueden obtenerse asimismo usando para la preparación del catalizador hidruros de metales de los grupos I, II y

15. III o hidruros complejos de metales de los grupos I y III en vez de los compuestos organometálicos antes mencionados.

- Ejemplos de dichos compuestos son: el hidruro de litio, los hidruros de alquil-aluminio, los halohidruros de aluminio, los hidruros alquílicos de litio y aluminio,
20. el hidruro de litio y aluminio, el hidruro de zinc y el hidruro de calcio.

- Como ejemplos de estos compuestos cabe mencionar los siguientes: el monohidruro de dietil-aluminio,
25. el monohidruro de diisobutil-aluminio, el hidruro de monoetil-aluminio, el hidruro de diisobutil-litio-aluminio y el hidruro de cloro-aluminio.

Junto con estos compuestos se usan de preferencia para la preparación del catalizador



compuestos de vanadio.

292354

5. A fin de obtener copolímeros de composición muy homogénea es aconsejable usar para la preparación del catalizador compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos.

10. En consecuencia, se usan haluros y oxi-haluros de vanadio (como por ejemplo VCl_4 , $VOCl_3$ o VBr_4) y los compuestos en que una por lo menos de las valencias del metal está saturada por un heteroátomo (particularmente oxígeno o nitrógeno) ligado a un grupo orgánico, como por ejemplo el triacetilacetato y el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato de vanadilo, los haloacetilacetatos, trialcoholatos y haloalcoholatos, los tetrahidrofuranatos, eteratos, aminatos, piridinatos
15. y quinolinatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo.

20. También pueden usarse compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos y elegidos entre las sales orgánicas, como por ejemplo el triacetato de vanadio, el tribenzoato de vanadio y el triestearato de vanadio.

En la práctica se ha observado que los mejores resultados se obtienen empleando catalizadores que contengan halógenos.

25. Se emplean por lo tanto catalizadores constituidos por el producto de la reacción entre un compuesto de vanadio y un hidruro en que una, por lo menos, de las valencias de vanadio y/o una, por lo menos, de las valencias del metal del compuesto hidruro están saturadas por un átomo de halógeno.



222354

La copolimerización puede efectuarse en presencia de un disolvente inerte constituido por hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. También pueden usarse como disolventes, si se desea, compuestos hidrocarburos que contengan halógeno.

5.

El procedimiento de copolimerización de este invento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre -80 y 125°C . Pueden obtenerse rendimientos de copolimerización particularmente altos en el caso de que la polimerización se efectúa en ausencia de disolventes inerte, empleando los propios monómeros en estado líquido, o sea en presencia, por ejemplo, de una solución de etileno en la mezcla de alfa-olefina y dieno o polieno que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido.

10.

15.

Para obtener copolímeros de composición muy homogénea es aconsejable actuar de modo que se mantenga constante, o por lo menos tan constante como sea posible, durante la copolimerización, la proporción entre las concentraciones de los monómeros que han de polimerizarse presentes en la fase reactiva líquida.

20.

Con tal fin puede ser apropiado efectuar la copolimerización de manera continua, por alimentación y descarga continua de una mezcla de monómeros que tenga composición constante y actuando con grandes velocidades espaciales.

25.

Las olefinas que de acuerdo con este invento pueden usarse para la preparación de los copolímeros



292354

se eligen entre las de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono.

5. Los dienos o polienos utilizables para la preparación de los copolímeros se eligen entre los grupos siguientes: di- o- poli-alquenilcicloalcanos, como por ejemplo el 1,2-divinilciclobutano trans y el 1,2-divinilciclobutano cis; el 1,2-divinilciclopentano; el divinilciclopropano trans; el 1,2-divinilciclohexano; los trivinilciclohexanos, los dialilciclohexanos, el 1-vinil-2-isopropenil-ciclobutano, el 1,2-divinil-1,2-dimetil-ciclobutano y el 1-vinil-1-metil-2-isopropenil-ciclobutano.
- 10.

- Variando la composición de la mezcla de monómeros, es posible variar dentro de amplios límites la composición de los copolímeros.
- 15.

- Si se desean copolímeros amorfos de etileno con un dieno (o polieno) es preciso regular la mezcla de los monómeros de modo que se obtengan copolímeros con un contenido de dieno o polieno relativamente alto, de preferencia superior al 25% en moles.
- 20.

- Por el contrario, si se desean copolímeros amorfos de un dieno o polieno con etileno y propileno, es aconsejable mantener en la fase líquida reactiva una proporción molar entre el etileno y el propileno inferior, o a lo sumo igual, a 1:4, lo que corresponde a una proporción molar entre el etileno y el propileno en la fase gaseosa, en condiciones normales, inferior o a lo sumo igual a 1:1. Las proporciones molares
- 25.



292354

comprendidas entre 1:200 y 1:4 en la fase líquida son por lo general satisfactorias.

Si se usa buteno-1 en lugar de propileno la proporción molar entre etileno y buteno debe ser inferior o a lo sumo igual a 1:20; la composición de la fase gaseosa correspondiente, en condiciones normales, es inferior o a lo sumo igual a 1:1,5. Las proporciones molares en la fase líquida comprendidas entre 1:1000 y 1:20 son por lo general satisfactorias.

5.

10.

Actuando en estas condiciones se obtienen terpolímeros amorfos que contienen menos del 75% en moles de etileno. Con contenidos superiores de etileno, el terpolímero muestra cristalinidad de tipo polietilénico.

15.

El límite inferior de etileno no es crítico, aunque se prefiere en general que los terpolímeros contengan por lo menos 5% en moles de etileno. El contenido de alfa-olefinas en el terpolímero amorfo puede ir desde un mínimo del 5% en moles hasta un máximo del 95% en moles.

20.

Por lo general es conveniente, sobre todo por motivos económicos, introducir en el terpolímero una cantidad total de dieno o polieno inferior al 20% en moles. De ordinario se prefieren cantidades de dieno o polieno comprendidas entre 0,1 y 20%.

25.

Los copolímeros de este invento, como tales, tienen las propiedades de los elastómeros no vulcanizados, pues presentan módulos elásticos iniciales bajos y dan alargamientos muy grandes en la rotura.



252354

La presencia de insaturaciones en las macromoléculas que forman estos copolímeros permite su vulcanización, como se ha dicho antes, con empleo de los métodos conocidos generalmente para los cauchos insaturados, y en particular para los de pocas insaturaciones. Los productos vulcanizados manifiestan alargamientos elásticos reversibles elevados y, particularmente cuando se han usado en la mezcla cargas de refuerzo, tales como el negro de humo, presentan también gran resistencia a la tracción.

Los elastómeros obtenidos por vulcanización de los copolímeros de este invento pueden emplearse ventajosamente, a causa de sus altas características mecánicas, en todos los campos de aplicación de los cauchos naturales y sintéticos, como por ejemplo en la preparación de diversos productos, tales como artículos moldeados, tubos, hilos elásticos, neumáticos, etc.

Los ejemplos que siguen ilustran mejor este invento, pero sin limitarlo.

EJEMPLO 1.

El aparato para la reacción comprende un cilindro de vidrio de 5,5 cm de diámetro y 750 cc de capacidad, provisto de agitador y tubos para admisión y descarga de gas e inmerso en un baño termostático a -20°C .

El tubo para admisión de gas llega al fondo del cilindro y termina por un diafragma poroso (de 3,5 cm



292354

de diámetro).

En el reactor, mantenido bajo nitrógeno, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador a -20°C , haciendo reaccionar, 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monohidruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

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

20. A los 15 minutos de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

25. Se purifica el producto en un embudo separador, bajo nitrógeno, por tratamientos repetidos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua, y por último se le coagula con acetona.

Después de secar en vacío se obtienen 5 gramos de un producto sólido que aparece amorfo a los rayos X, tienen aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente



2-2354

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presente de grupos vinílicos (bandas a 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno en el copolímero obtenido es de 1:1 aproximadamente.

5. 100 partes en peso del copolímero se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametil-tiureno y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol. La mezcla así obtenida se vulcaniza en una prensa durante 30 minutos a 150°C.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	25 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	500%
	módulo a 300%	13 Kg/cm ²

EJEMPLO 2.

20. El aparato para la reacción es un cilindro de vidrio de 700 cc de capacidad y 5,5 cm de diámetro, provisto de agitador y de tubos para admisión y descarga de gas.

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



En este aparato, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1,2,4-trivinil-ciclohexano.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno y a -20°C , se forma previamente el catalizador por reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio con 2,5 milimoles de monohidruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano.

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

15. La mezcla gaseosa de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

20. A los 8 minutos de la introducción del catalizador, se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

Se purifica el producto en un embudo separador, bajo nitrógeno, por tratamiento repetido con ácido clorhídrico acuoso y luego con agua y a continuación se le coagula en acetona.

25. Después de secar en vacío se obtienen 20 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.



2-2354

La viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, es de 1,6.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de vinilos (bandas en 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente.

5.

100 partes en peso del terpolímero de etileno-propileno-trivinilciclohexano se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 partes de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuremo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol. Esta mezcla se vulcaniza en una prensa a 150°C durante 60 minutos.

10.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.

resistencia a la tracción	27 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	400%
módulo a 300%	12 kg/cm ²

EJEMPLO 3.

20.

En el aparato de reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinil-ciclobutano trans.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar

25.



292356

de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

5. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio con 5 milimoles de monohidruro dietílico de aluminio en 300 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.
10. La mezcla gaseosa se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.
15. A los 15 minutos del inicio de la reacción, se la detiene por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.
- El producto se purifica y aísla de la manera descrita en el ejemplo 1.
20. Después de secar en vacío, se obtienen 5 g de un producto sólido que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastomero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.
25. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos vinílicos (banda en 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.
- El producto se vulcaniza con la mezcla y las modalidades del ejemplo 1. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:



202354

resistencia a la tracción	25 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	500%
módulo a 300%	15 kg/cm ²

EJEMPLO 4.

5. En el aparato de reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinil-ciclobutano trans.
10. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 3:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.
15. El catalizador se forma previamente, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 1 milimol de oxicloruro de vanadio con 5 milimoles de monohidruro diisobutílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.
- El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.
20. La mezcla de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.
- Al cabo de 10 minutos se interrumpe la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.
25. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo.1. Después de secar

282354



en vacío se obtienen 14 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

5. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas de 10 y 11 micras).

La proporción molar de etileno y propileno es de 1:1 aproximadamente.

10. El producto se vulcaniza con la mezcla y las modalidades del ejemplo 1. Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	35 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	540%
15. módulo a 300%	13 kg/cm ²

EJEMPLO 5.

20. En el aparato de reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1,2,4-trivinilciclohexano.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno, en la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

25. El catalizador se forma previamente a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 0,5 milimoles



2354

de tetracloruro de vanadio con 2,5 milimoles de monohidruro diisobutílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

5. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

La mezcla de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10. Al cabo de 7 minutos se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

15. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 12 g de un producto sólido que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

20. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras), La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

25. Se vulcaniza el producto con la mezcla y las modalidades del Ejemplo 1. Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:



202354

resistencia a la tracción	32 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	540%
módulo a 300%	13 kg/cm ² .

E J E M P L O 6.

5. En el aparato de reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.
10. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno, en la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.
15. El catalizador se forma previamente, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de hidruro diisobutílico de litio y aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.
20. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.
25. Al cabo de 50 minutos se interrumpe la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.
- El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.



202354

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

5. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

10. El producto se vulcaniza con la mezcla y las modalidades del Ejemplo 1 y da un producto vulcanizado con las mismas características que el del Ejemplo 1.

= . =



202354

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 20.006/62 del 11 de octubre de 1.962.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 287.177, por "Un procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables", en especial para preparar copolímeros lineales e insaturados 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 con 1 a 6 átomos de carbono, con di- o poli-alquencilicloalcanos, caracterizadas por polimerizarse una mezcla de dichos monómeros en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre:

10.
15.

- a) compuestos de metales de transición, y en particular compuestos de vanadio;
- b) hidruros de metales de los grupos I, II y III o hidruros complejos de metales de los grupos I y III.

20.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por obtenerse el catalizador a base de un compuesto elegido entre: los hidruros de litio, los hidruros alquílicos de aluminio, los hidruros haloge-

25.

292354-9 00



nados de aluminio, los hidruros alquiflicos de litio y aluminio, los hidruros de litio y aluminio, los hidruros de zinc y los hidruros de calcio.

5. 3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por obtenerse el catalizador a partir de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos.

10. 4. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas por obtenerse el catalizador a partir de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos y elegidos entre: los haluros, los oxihaluros y los compuestos en que una por lo menos de las valencias del metal está saturada por un heteroátomo, en particular oxígeno o nitrógeno, ligado a un grupo orgánico.

15. 5. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por obtenerse el catalizador a partir de compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos y elegidos entre las sales orgánicas y de preferencia en el grupo constituido por el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.

20. 6. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el catalizador, que contiene halógenos, está constituido por el producto de la reacción entre:

a) compuestos de vanadio

b) hidruros de metales de los grupos I, II y III o hidru-

292354.9 OCT.



ros complejos de metales de los grupos I y III del Sistema Periódico,
estando saturadas por un átomo de halógeno una por lo menos de las valencias del vanadio y/o una por lo menos
5. de las valencias de los metales de dichos hidruros.

7. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por efectuarse la polimerización a temperaturas comprendidas entre -80 y 125°C .

10.

8. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 287.177, por "Un procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 1956

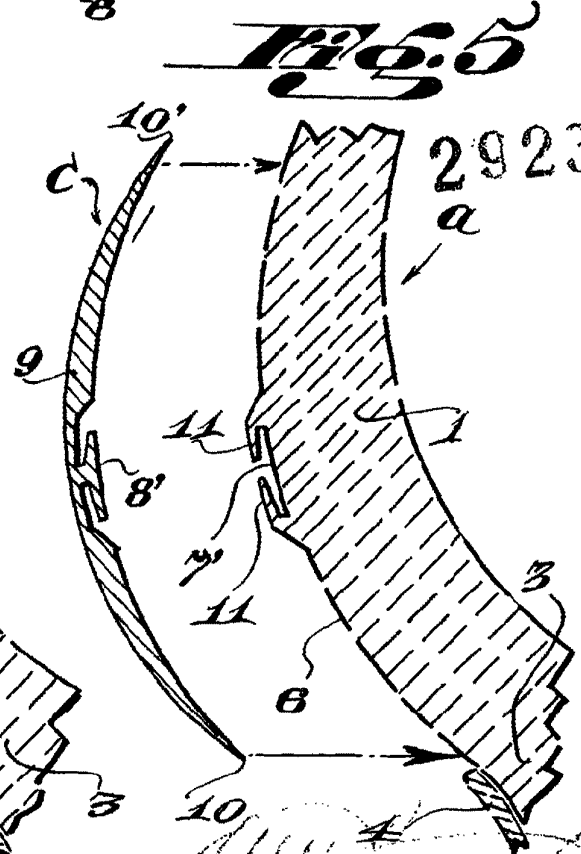
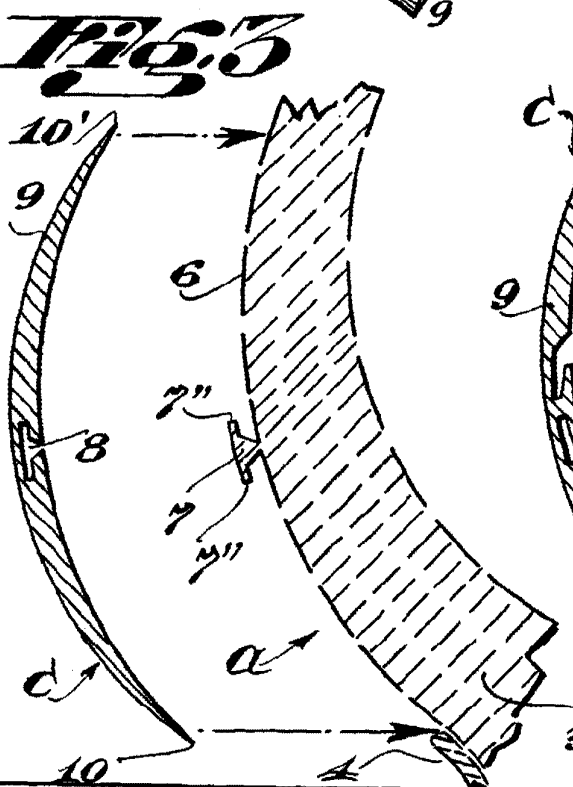
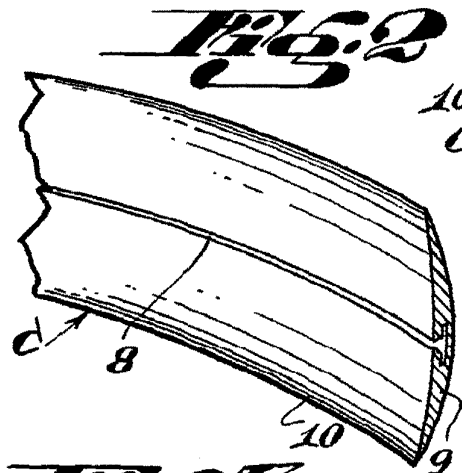
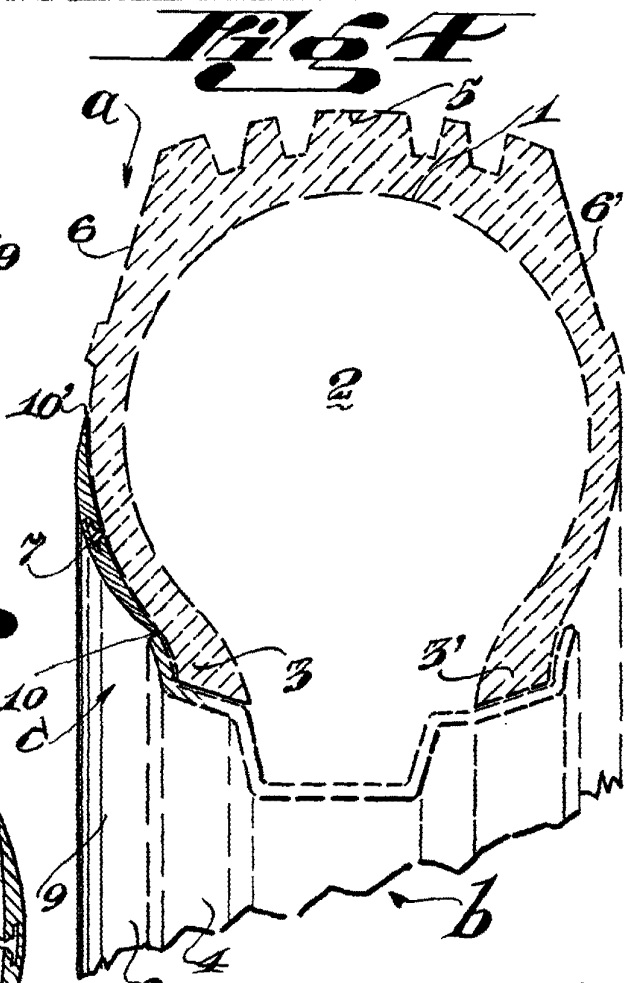
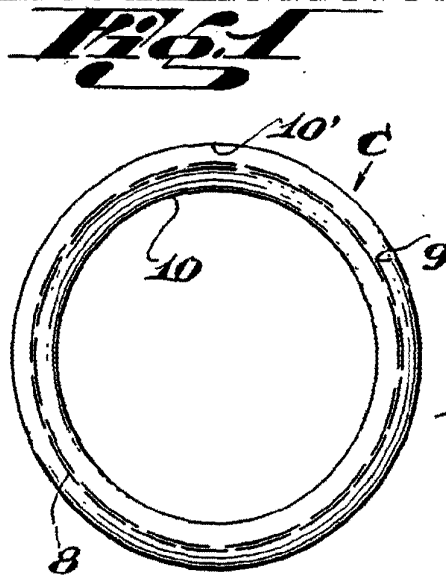
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JANNE ISERN MIRALLES

P.P.





ESCALA VARIABLE

MADRID 3 OCTUBRE 1983