

Case U.475+U.475a

300675



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE PESO MOLECULAR ELEVADO", 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 una nueva clase de copolímeros de peso molecular elevado, fundamentalmente lineales, amorfos y vulcanizables, así como a un procedimiento para prepararlos con ayuda de catalizadores que actúan por medio de un mecanismo del tipo de coordinación aniónica.

5. En las patentes italianas 565.530 y 638.953 se describen copolímeros de una o más alfa-olefinas alifáticas con dienos alifáticos que tienen por lo menos una insaturación terminal.

10.

300675



- Como se sabe (véase, por ejemplo, C.S. Marvel y J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 80, 1740 (1958); A. Valvassori, G. Sartori, F. Ciampelli, Chim. and Ind. 44, 1059 (1962)), tales dienos, en presencia de catalizadores que actuen por medio de un mecanismo del tipo de coordinación aniónica, se polimerizan intermolecularmente o intramolecularmente. En consecuencia, una parte de las unidades monoméricas del dieno, parte que es más o menos grande según el sistema catalítico y las condiciones de operación que se emplean, proporciona anillos saturados, los cuales constituyen lugares inertes y no pueden utilizarse para vulcanizar copolímeros de tales dienos con monocolefinas alifáticas por medio de mezclas a base de azufre y acelerantes de la clase utilizada corrientemente en la vulcanización de los materiales cauchosos insaturados.
- 5.
- 10.
- 15.

A tenor de este invento, se ha descubierto ahora que cuando se polimerizan junto con uno o más monómeros monoclefínicos, en lugar de dienos, polienos alifáticos que contengan por lo menos tres ligaduras dobles, cada unidad monomérica derivada de esos polienos, aún cuando se produzca una ciclización, contiene por lo menos una ligadura doble residual sin reaccionar y, en consecuencia, pueden usarse en los procesos de vulcanización que emplean mezclas a base de azufre y acelerantes.

20.

25. Por lo que atañe a la vulcanización, contrariamente a lo que ocurre en el caso de los dienos, no se



300675

5

desperdicia ninguna parte de las unidades monoméricas derivadas del polieno, a causa del hecho de que, como se ha indicado antes, cada una de tales unidades monoméricas contiene por lo menos una insaturación residual, apta para ser usada en la subsiguiente vulcanización de los copolímeros.

Objeto de esta invención es por lo tanto proporcionar copolímeros de peso molecular elevado, lineales, amorfos e insaturados, de uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, con polienos alifáticos que contienen por lo menos tres ligaduras dobles, una de las cuales, por lo menos, es del tipo vinílico, en particular el 1,4,9-decatrieno y los 1,4,9-decatrienos alquil y/o aril-substituidos.

Tales monómeros se obtienen con facilidad, por ejemplo, el 1,4,9-decatrieno se prepara haciendo reaccionar 2 moles de butadieno y 1 mol de etileno en presencia de sistemas catalíticos que contienen níquel multivalente (G. Wilke, *Agew. Chemie* 75, 10 (1963));



300675

También pueden usarse como comonomeros los 1,4,9-decatrienos alquil y/o aril-substituidos. En concepto de ejemplos no restrictivos de tales polienos cabe citar: el 1-fenildecatrieno-1,4,9, el 1-fenil-4,8-dimetil-decatrieno-1,4,9 y el 1-fenil-3,7-dimetil-decatrieno-1,4,9.

5. También estos monómeros se obtiene con facilidad. Por ejemplo, el 1-fenil-decatrieno-1,4,9 se prepara a partir del estireno y el butadieno, en presencia de sistemas catalíticos que contienen níquel nulivalente.

10. Las monoolefinas alifáticas utilizables en la preparación de los copolímeros que son objeto de este invento se eligen, como se ha dicho antes, entre el etileno y las alfa-olefinas alifáticas de la fórmula general

15. $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

En la práctica, los resultados más satisfactorios se obtienen eligiendo dichas monoolefinas entre el etileno, el propileno y el buteno-1.

20. Copolimerizando, por ejemplo, una mezcla de etileno, propileno y/o buteno-1 y 1,4,9-decatrieno según las condiciones del procedimiento que constituye el objeto de este invento, condiciones que se exponen aquí con mayor



300675

detalle más adelante, hemos obtenido un polimerizado bruto constituido por macromoléculas insaturadas, en cada una de las cuales están presentes, en distribución al azar, unidades monoméricas de etileno, propileno y/o buteno-1 y 1,4,9-

5. -decatrieno.

Cada una de las unidades monoméricas resultantes de la polimerización del polieno contiene todavía una insaturación libre, por lo menos. El examen de estos copolímeros mediante espectrografía infrarroja manifiesta, en efecto, la presencia de insaturaciones.

10.

Tales insaturaciones constituyen puntos reactivos para reacciones posteriores que se realicen sobre el copolímero. Permiten, por ejemplo, vulcanizar el propio copolímero con mezclas sulfurosas del mismo tipo que las que normalmente se usan con los cauchos insaturados. O bien las ligaduras dobles presentes en las macromoléculas pueden, por ejemplo después de oxidación con ozono, dar origen a grupos polares, como grupos carbonílicos, que a su vez pueden constituir grupos reactivos para posteriores reacciones

15. (por ejemplo, vulcanización con sustancias básicas

20. polivalentes) y utilizarse para mejorar las propiedades adhesivas del polímero. Las ligaduras dobles pueden

usarse también en reacciones de adición con hidruros metálicos, por ejemplo LiH, NaBH₄, AlH(C₄H₉)₂, etc. Las liga-

25. duras de metal a carbono así formadas pueden, a su vez, servir para reacciones posteriores.



300675

Los copolímeros objeto de este invento poseen estructura fundamentalmente lineal, como lo evidencia claramente el hecho de que manifiestan propiedades, como en particular su comportamiento viscoso, prácticamente idénticas a las de los copolímeros lineales conocidos, por ejemplo los copolímeros lineales de etileno con alfa-olefinas.

5. El peso molecular, determinado viscosimétricamente, de los copolímeros objeto de este invento es superior a 20.000; en efecto, poseen una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C o en tolueno a 30°C, superior a 0,5.

10. La viscosidad intrínseca puede llegar hasta 10 o más.

Se prefieren, en general, los índices de viscosidad intrínseca comprendidos entre 1 y 5:

15. La composición de los copolímeros puede definirse como completamente homogénea y las diversas unidades monoméricas contenidas en ellos están distribuidas al azar.

20. Prueba de la homogeneidad de estos copolímeros la proporciona el hecho de que, por ejemplo en el caso de un terpolímero de etileno/propileno/1,4,9-decatrieno, pueden obtenerse según las técnicas utilizadas normalmente para vulcanizar los cauchos insaturados productos bien vulcanizados.

25. Las ligaduras dobles presentes en los copolímeros



300675

objeto de este invento manifiestan tan alta reactividad en las operaciones de vulcanización con uso de mezclas a base de azufre y acelerantes, que se los puede vulcanizar no solo por medio de mezclas del tipo empleado con los cauchos de insaturación baja, como por ejemplo el caucho butílico, sino también con cauchos muy insaturados, como el caucho natural o el SBR.

5.

De este sorprendente e invaticinable resultado se deriva la posibilidad de covulcanizar estos copolímeros con cauchos muy insaturados, mejorando así la resistencia a los ácidos y a los oxidantes contenidos en ellos en grado apreciable.

10.

Como otra demostración del hecho de que las insaturaciones están libres distribuidas en las cadenas macromoleculares de los copolímeros objeto de este invento, los productos vulcanizados que de ellos se obtienen, a diferencia de los polímeros propiamente, que son completamente solubles en n-heptano hirviente, resultan por completo insolubles en los disolventes orgánicos, como los hidrocarburos alifáticos, y pueden ser hinchados solo limitadamente por unos disolventes aromáticos.

15.

20.

Los cauchos vulcanizados que se obtienen manifiestan excelente resistencia mecánica y escasa deformación permanente después de la rotura. En particular, muestran alargamientos elásticos muy reversibles, así como,

25.

300675

5



particularmente cuando se usan en la mezcla v2cargas de re-
fuerzo tales como el negro de humo, grandes resistencias a
la tracción.

5. Los copolímeros como tales, o sea sin vulcanizar,
poseen las propiedades típicas de los elastómeros no vulca-
nizados, en el sentido de que presentan módulos elásticos
iniciales bajos y alargamientos muy grandes en la rotura.

10. Los elastómeros obtenidos por vulcanización
pueden usarse con ventaja, en vista de sus elevadas carac-
terísticas mecánicas, en la preparación de artículos manufac-
turados y de diversos artículos tales como cañerías,
tubos internos, cintas, láminas, hilos elásticos, etc.

15. Los copolímeros de acuerdo con este invento
pueden extenderse o plastificarse, según métodos ya de
si conocidos, con aceites hidrocarburos. Se usan de prefe-
rencia los aceites parafínicos y nafténicos, pero pueden
emplearse también los aceites aromáticos.

20. Los sistemas catalíticos utilizables en la prepa-
ración de los copolímeros objeto de este invento están
muy dispersos, o dispersos coloidalmente en forma amorfa,
o completamente disueltos en los hidrocarburos que pueden
usarse como disolventes para la copolimerización, como los
hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o
sus mezclas, y se preparan a partir de compuestos organo-
25. metálicos o hidruros de metales de los grupos I, II o III,

5 JUN



300675

o de compuestos organometálicos complejos o de hidruros complejos de metales de los grupos I y III, y compuestos de metales de transición de los grupos IV y V.

En la preparación del catalizador, pueden

5. emplearse los siguientes compuestos organometálicos e hidruros:

- alquilos de litio, hidruro de litio, tetraalquilos de litio-aluminio, hidruros alquílicos de litio-aluminio, hidruro de litio-aluminio, dialquilos de berilio, haluros alquílicos de berilio, diarilos de berilio, dialquilos de zinc, haluros alquílicos de zinc, hidruro de zinc, hidruro cálcico, dialquilos de cadmio, diarilos de cadmio, haluros alquílicos de zinc, trialquilos de aluminio, monohaluros dialquílicos de aluminio, dihaluros monoalquílicos de aluminio, alquilarilos de aluminio, alquilenos de aluminio, cicloalquilos de aluminio, cicloalquilalquilos de aluminio, arilos de aluminio, alquilarilos de aluminio, hidruros alquílicos de aluminio, hidruros halogenados de aluminio, alcóxidos dialquílicos de aluminio, haluros alquilalcoxílicos de aluminio, y complejos de los compuestos orgánicos de aluminio reseñados antes con base Lewis, de preferencia débiles.
10. 15. 20.

- Como complejos de compuestos englobados en el grupo de los compuestos organometálicos e hidruros que se han mencionado antes, cabe citar: el buril-litio, tetrabu-
- 25.



300675

- tilo de litio-aluminio, el tetrahexilo de litio-aluminio, el dihidruro diisobutílico de litio-aluminio, el diatilo de berilio, el cloruro metílico de berilio, el dimetilo de berilio, el di-n-propilo de berilio, el di-isopropilo de berilio, el di-n-butilo de berilio, el di-tercibutilo de berilio, el difenilo de berilio, el dimetilo de zinc, el di-isobutilo de cadmio, el difenilo de cadmio, el trietilo de aluminio, el trisobutilo de aluminio, el trihexilo de aluminio, el monocloruro dietílico de aluminio, el monoyoduro dietílico de aluminio, el monofluoruro dietílico de aluminio, el monocloruro di-isobutílico de aluminio, el dicloruro monoetílico de aluminio, el butenil-dietilo de aluminio, el isohexenildietilo de aluminio, el 2-metil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano, el tri-(dimetilciclopentilmetilo) de aluminio, el trifenilo de aluminio, el trietilo de aluminio, el monocloruro di-(díciclopentilmetílico) de aluminio, el monocloruro dietílico de aluminio en complejo con anisol, el monohidruro dietílico de aluminio, el monohidruro diisobutílico de aluminio, el dihidruro monoetílico de aluminio, el clorohidruro de aluminio, el monoóxido monocloro-monoetílico de aluminio, el propóxido dietílico de aluminio, el óxido dietilamónico de aluminio, el monopropóxido monocloro-monopropílico de aluminio y el monoóxido monocloro-monopropílico de aluminio.



300675

Junto con los compuestos organometálicos antes mencionados, en la preparación del catalizador se usan, como se ha dicho, compuestos de metales de transición del grupo IV o V, en particular compuestos de titanio, niobio,

5. tantálio o vanadio.

Los compuestos de titanio, de preferencia solubles en los hidrocarburos, que pueden emplearse en la preparación del catalizador son los haluros (como, por ejemplo, $TiCl_4$ y TiI_4) y los compuestos en que una, por lo

10. menos, de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (en particular, oxígeno o nitrógeno) ligado a un grupo orgánico (como, por ejemplo, alcoholatos y haloalcoholatos de titanio, acetilacetato de titanio y tetrahidrofuranatos, eteratos, aminatos, piridinato y quinolinatos de tri- y tetra-cloruro de titanio).

15. Los compuestos de niobio y tantálio que pueden usarse son los haluros y, además, los compuestos en los que el niobio y el tantálio están ligados por lo menos con una valencia a un heteroátomo, en particular nitrógeno u oxígeno, unido a un grupo orgánico.

20. Ejemplos no restrictivos de tales compuestos son:

$NbCl_5$, $NbCl_4$, $NbOCl_3$, $NbBr_5$, $NbOBr_3$, $TaCl_4$, $TaCl_5$, $TaOCl_3$,
 $TaBr_5$, $TaOBr_3$, $NbAcCl_2(OC_2H_5)_2$, $NbAcCl_2(OCH_3)_2$,
25. $TaAcCl_2(OC_2H_5)_2$



300675

(donde Ac designa el radical acetilacetónico):

- Los compuestos de vanadio, de preferencia solubles en los hidrocarburos, que pueden usarse en la preparación del catalizador son los haluros y los oxihaluros (como, por ejemplo, VCl_4 , $VOCl_4$, VBr_4) y los compuestos en los que una, por lo menos, de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (en particular, oxígeno o nitrógeno) ligado a un grupo orgánico, como por ejemplo el triacetilacetato y el tribenzoilacetato de vanadio,
5. el diacetilacetato de vanadilo, los haloacetilacetatos, 10. trialcoholatos y haloalcoholatos de vanadilo; y los tetrahidrofuranatos, eteratos, aminatos, piridinato y quinolinatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo.
15. También pueden usarse compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos, elegidos de entre las sales orgánicas, como por ejemplo el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.
20. Para obtener los resultados más satisfactorios, es necesario en la práctica actuar en presencia de sistemas catalíticos halogenados, en que uno, por lo menos, de los componentes contenga un átomo de halógeno por lo menos.
25. Los mejores resultados se obtienen en la práctica empleando compuestos de vanadio en la preparación del catalizador.



300675

- La copolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas del orden de -80 a 125°C . En el caso de los catalizadores preparados a base de triacetilacetato de vanadio, diacetilacetatos y haloacetilacetatos de vanadilo o, en general, a base de un compuesto de vanadio como, por ejemplo, VCl_4 o VOCl_3 , además de los mencionados antes, en presencia de haluros alquílicos de aluminio, para obtener grandes rendimientos de copolímero por unidad en peso del catalizador utilizado, es conveniente efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas entre 0 y -80°C , y de preferencia entre -10 y -50°C .

- Actuando en estas condiciones, los catalizadores manifiestan actividad catalítica mucho mayor que los sistemas catalíticos preparados a temperaturas superiores.

Además, actuando dentro de la baja gama de temperatura que se ha mencionado antes, la actividad del catalizador se mantiene prácticamente inalterada con el tiempo.

- Si se usan a temperaturas del orden de 0 a 125°C catalizadores preparados a partir de un haluro alquílico de aluminio y triacetilacetato de vanadio o trialcoholatos o haloalcoholatos de vanadilo, para obtener grandes rendimientos de copolímero es aconsejable actuar en presencia de agentes particulares formadores de complejo, elegidos entre los éteres, los tioéteres, las aminas

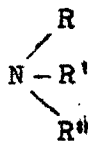


300675

terciarias o las fosfinas trisustituidas que contienen por lo menos un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático. El agente formador de complejo puede ser un éter de la fórmula RYR', donde Y es oxígeno o azufre,

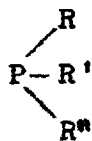
5. mientras R y R' designan un grupo alquílico, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, o un núcleo aromático que contiene de 6 a 14 átomos de carbono, siendo uno por lo menos de los símbolos R y R' un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático.

10. El agente formador de complejo puede ser también una amina terciaria de la fórmula



15. donde R, R' y R'' representan cada uno un grupo alquílico que contiene de 1 a 14 átomos de carbono o un núcleo aromático que contiene de 6 a 14 átomos de carbono, siendo uno por lo menos de los símbolos R un núcleo aromático.

- El agente formado de complejo puede ser también
20. una fosfina terciaria de la fórmula



5 JUN



300675

donde R, R' y R'' representan cada uno un radical alquílico que contiene de 1 a 14 átomos de carbono o un núcleo aromático que contiene de 6 a 14 átomos de carbono, siendo uno por lo menos de los símbolos R un núcleo aromático.

5.

La cantidad de agente formador de complejo es, preferentemente, de 0,05 a 1 mol por mol de haluro alquílico de aluminio.

10.

La actividad de los catalizadores usados en el procedimiento que aquí se describe varia con la proporción molar entre los compuestos empleados en la preparación del catalizador. En efecto, hemos comprobado que, cuando se usan, por ejemplo, trialquilo de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, es aconsejable emplear catali-

15.

zadores en los que la proporción molar de trialquilo de aluminio a compuesto de vanadio sea de 1 a 5, y de preferencia de 2 a 4; mientras que con monocloruro dietílico de aluminio ($Al(C_2H_5)_2Cl$) y triacetilacetato de vanadio (VAc_3), los mejores resultados se alcanzan con una propor-

20.

ción molar de $Al(C_2H_5)_2Cl/VAc_3$ entre 2 y 20, y de preferencia entre 4 y 10.

25.

La copolimerización puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático constituido, por ejemplo, por butano, pentano, n-heptano, ciclohexano, benceno, xileno o sus mezclas. Como disolventes pueden emplearse también



300675

hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno, tetracloroetileno y clorobenceno, etc.

- Pueden lograrse coeficientes de copolimerización particularmente elevados si la copolimerización se realiza en ausencia de disolvente inerte, empleando los propios monómeros en estado líquido, o sea en presencia de una solución etilénica en la mezcla de alfa-olefinas e hidrocarburos que contienen ligaduras dobles y triples mantenida en estado líquido.
- 5.
- 10.

- Para obtener copolímeros muy homogéneos, durante la copolimerización debe mantenerse constante, o por lo menos tan constante como sea posible, la proporción entre las concentraciones, existentes en la fase líquida reaccional, de los monómeros que se copolimerizan.
- 15.

Con tal fin puede resultar conveniente efectuar la copolimerización de manera continua, por suministro y descarga continua de una mezcla monomérica de composición constante y actuando a gran velocidad espacial.

- Variando la composición de la mezcla monomérica, puede variarse dentro de amplios límites la composición de los copolímeros.
- 20.

En el caso de que se desee obtener terpolímeros amorfos de dichos monómeros poliénicos con etileno y pro-



300675

5; pileno, la proporción molar etileno/propileno, en la fase líquida reaccional, debe mantenerse inferior o a lo sumo igual a 1:4, lo que corresponde a una proporción molar de etileno/propileno, en la fase gaseosa, de 1:1 en las condiciones normales.

10. Se prefieren en general las proporciones molares entre 1:200 y 1:4. En el caso de emplearse buteno-1 en lugar de propileno, la proporción molar etileno/buteno ha de ser inferior, o a lo sumo igual, a 1:20, lo que corresponde a una proporción molar de etileno/buteno-1, en la fase gaseosa, de 1:1,5 en condiciones normales. Se prefieren normalmente las proporciones molares, en la fase gaseosa, que van de 1:1000 a 1:20.

15. Actuando en estas condiciones se producen terpolímeros amorfos que contienen menos del 75% aproximadamente, en moles, de etileno. Si se exceden estos valores, el terpolímero presenta cristalinidad de tipo polietilénico.

20. El límite inferior del contenido 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-olefinas en el terpolímero amorfo puede ser, de preferencia, desde un mínimo del 5% en moles hasta un máximo del 95% en moles.

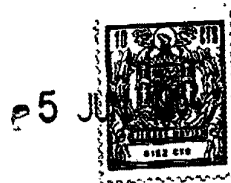
25. El contenido de polieno en los terpolímeros es preferentemente de 0,1 a 30% en moles. Puede elevarse



300675

este límite superior, pero, sobre todo por motivos económicos, no es conveniente introducir en el terpolímero polieno en cantidades superiores al 30% en moles. Aunque cuando se deseen copolímeros binarios amorfos de etileno con un polieno, la proporción de este último debe exceder del 25% en moles.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento con mayor detalle, sin limitar su alcance.



300675

EJEMPLO 1.

5. El aparato para la reacción está constituido por un cilindro de vidrio de 7,5 cm de diámetro y 1000 cc de capacidad, provisto de agitador y tubos para entrada y salida de gas. El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del recipiente y está rematado por una placa porosa (de 3,5 cm de diámetro). En el reactor, mantenido a la temperatura constante de -20°C , se introducen 700 cc de n-heptano anhidro y 2,5 cc de 1,4,9-decatrieno.

10. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1, la cual se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora.

15. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano, bajo atmósfera de nitrógeno y actuando a -20°C . El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

20. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora.

25. 6,5 minutos después de añadir el catalizador, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de meta-

300675

-5



5. nol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica el producto en un embudo separador, con tratamientos repetidos de ácido clorhídrico diluido, y luego de agua, y se la coagula en acetona. Después de secar en vacío, se obtienen 16 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero sin vulcanizar y que es completamente soluble en n-heptano hirviendo.

10. El examen mediante espectrografía infrarroja muestra la presencia de grupos vinílicos (bandas a 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles del tipo trans (banda en 10,35 micras).

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

15. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/decatrieno se mezclan, en una mezcladora de rodillos para laboratorio, con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 50 partes de negro de humo HAF, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametil-tiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

20. Se vulcanizó la mezcla en una prensa a 150°C, durante 60 minutos, se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:

resistencia definitiva a la tracción	224 kg/cm ² .
alargamiento en la rotura	460%
25. módulo a 300%	156 kg/cm ²
deformación residual en la rotura	8%.

Otra porción del copolímero se vulcaniza con la mezcla siguiente (las partes en peso se refieren a



300675

100 partes en peso de copolímero):

fenilbetanaftilamina	1 parte
azufre	2,5 partes
5. ácido esteárico	1 parte
óxido de zinc	5 partes
negro de humo HAF	50 partes
ciclohexilbenzotriazilsulfenammina	1 parte

10. La vulcanización se efectúa en una prensa a 150°C durante 60 minutos. Se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:

resistencia definitiva a la tracción	146 kg/cm ²
15. alargamiento en la rotura	460 %
módulo a 300%	102 kg/cm ²

EJEMPLO 2.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 700 cc de n-heptano anhidro y 2,5 cc de 1,49-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 4:1, la cual se hace circular a la velocidad de 500 litros normales por hora.



300675

En un matraz de 100 cc se prepara el catalizador, actuando a -20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en

5. 30 cc de tolueno anhidro.

El catalizador así formado de antemano se mantiene a -20°C durante 5 minutos y luego se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente

10. a la velocidad de 500 litros normales por hora. Al cabo de 13 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

Después de secar en vacío, se obtienen 20 g de

15. un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

El análisis mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en

20. 10 y 11 micras) y de ligaduras doble del tipo trans (banda en 10,35 micras), La viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C es de 87.

100 partes en peso del terpolímero se mezclan, en una mezcladora de rodillos para laboratorio, con

25. 50 partes de negro de humo HAF, 1 parte de fenil-beta-

-5 JUN



300675

-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

Se vulcaniza la mezcla en una prensa a 150° C

5. durante 60 minutos, Se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:

resistencia definitiva a la tracción	246 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	460%
10. módulo a 300%	120 kg/cm ²
deformación residuo en la rotura	8%.

EJEMPLO 3.

15. En el mismo aparato de reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a la temperatura constante de -20° C, se introducen 700 cc de n-heptano anhidro y 5 cc de 1,4,9-decatrieno.

20. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 450 litros normales por hora.

25. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -20° C y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro dietílico de alumi-

300675



nio en 20 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano, se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y

5. p ropileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora. Al cabo de 4 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

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

Después de secar en vacío, se obtienen 15 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

15. El examen por espectrografía infrarroja muestra la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles del tipo trans (banda en 10,35 micras),

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

20. 100 partes en peso del terpolímero se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio, con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 50 partes de negro de humo HAF, 2,5 partes de azufre, 1 parte de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinc y 1 parte de ciclohexilbenzotiacilsulfena-

25. mida.

Se vulcaniza la mezcla en una prensa a 150°C, durante 60 minutos.



300675

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

	resistencia definitiva a la tracción	190 kg/cm ²
5.	alargamiento en la rotura	480 %
	módulo a 300%	110 kg/cm ²

10. 50 partes en peso del terpolímero se mezclan con 50 partes de caucho de butadieno/estireno. Se covulcaniza esta mezcla con la misma combinación y siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito antes y se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

	resistencia definitiva a la tracción	160 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	400 %
15.	módulo a 300%	100 kg/cm ²

EJEMPLO 4.

20. El aparato para la reacción consiste en un matraz en forma de pera y con tres tubuladuras, provisto de agitador y de tubos para admisión y descarga de gas, que se mantiene a la temperatura constante de -20°C. En este reactor se introducen 25 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1,4,9-decatrieno.

25. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de radio-etileno-nitrógeno con una proporción molar de 1:6, que se hace circular a la velocidad de 60 litros

300675



- normales por hora. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -20°C , mediante reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 10-milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en
5. 15 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano, se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.
- La mezcla de etileno/nitrógeno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 60 litros normales por hora.
10. Al cabo de 30 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.
15. Después de secar en vacío, se obtienen 0,8 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.
20. El análisis radioquímico muestra la presencia de 23,6% en peso de etileno, lo que corresponde al 50% en moles. El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras).
- 25.



300675

EJEMPLO 5.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a la temperatura constante de -20°C , se introducen 700 cc de n-heptano anhidro.

5. y 2,5 cc de 1,4,9-decatrieno.

Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1 que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, se forma

10. previamente el catalizador, actuando a -20°C , y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de sesquicloruro etílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así preparado se pasa al reactor

15. por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora. Al cabo de 7 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-

20. -beta-naftilamina. El producto se purifica y aisla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Después de secar en vacío, el rendimiento es de 21 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar y



300675

que es completamente soluble en n-heptano-hirviente.

El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 5. 10,35 micras).

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

El terpolímero se vulcaniza con la misma mezcla y según el mismo procedimiento que en el ejemplo 2. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	210 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	450%
módulo a 300%	145 kg/cm ²

EJEMPLO 6.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a la temperatura constante de -20^o C, se depositan 700 cc de n-heptano anhidro y 2,5 cc de 1,4,6-decatriono.

Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 3:1, la cual se hace circular a la velocidad de 400 litros normales por hora.



300675

En un matraz de 100 cc se prepara el catalizador, actuando a -20° y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 1 milimol de VOCl_3 y 5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 300 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 etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora. Al cabo de 8 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol, que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. Después de secar en vacío, se obtienen 18 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

15. El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

EJEMPLO 7.

20. El aparato para la reacción consiste en un cilindro de vidrio de 5,5 cm de diámetro y 700 cc de capacidad, provisto de agitador y de tubos de admisión y de escape.

25. El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del reactor y termina en una placa porosa (de 3,5 cm de diámetro).



300675

- En este aparato para reacción, mantenido a la temperatura constante de -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 1 cc de 1,4,9-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 1,25 milimoles de trihexilo de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora.
5. Al cabo de 3 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.
10. Después de secar en vacío, se obtienen 4,5 g de un producto sólido amorfo, a los rayos X, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.
15. El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras).
20. 25.



300675

El terpolímero de etileno/propileno/decatrieno se vulcaniza con la misma mezcla y según el mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 2. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

- 5.
- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| resistencia definitiva a la tracción | 260 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 360% |
| módulo a 300% | 217 kg/cm ² |

EJEMPLO 8.

10.

En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 7, mantenido a la temperatura constante de -10°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 1 cc de 1,4,9-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de etileno/buteno-1 con una proporción molar de 1:3, la cual se hace circular a la velocidad de 400 litros normales por hora.

15.

En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -10°C y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y buteno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de

20.

25.



300675

400 litros normales por hora.

Al cabo de 6 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El producto se purifica y

5. aisla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

Después de secar en vacío, se obtienen 7 g de un producto sólido, amaro a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

10. El análisis mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras), de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras), de grupos etílicos (banda en 13 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (región entre
15. las 13 y las 14 micras).

EJEMPLO 9.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 7, mantenido a la temperatura constante de +25°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro
20. y 1 cc de 1,4,9-decatrieno, Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora. En un matraz de
25. 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a



300675

- 25° C y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno .
- 5.

- La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 300 litros normales por hora. Al cabo de 10 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.
- 10.

- Después de secar en vacío, se obtienen 5 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.
- 15.

- El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.
- 20.

EJEMPLO 10.

- En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 7, mantenido a la temperatura constante de
- 25.

34
300675

5



-20^o C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 1 cc de 1,4,9-decatriceno.

Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar

5. de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -20^o C y bajo nitrógeno, mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 1,5 milimoles de dietilo de berilio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora. El cabo de 5 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

20. Después de secar en vacío, el rendimiento asciende a 4 g de producto sólida, amorfo a los rayos X, con aspecto de elastómero no vulcanizado y completamente soluble en n-heptano hirviente. El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras) y de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras).



300675

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

EJEMPLO 11.

5.

En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 7, mantenido a la temperatura constante de -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 1 cc de 1,4,9-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas

10.

se envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 4:1, que se hace circular a la velocidad de 250 litros normales por hora.

15.

En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, actuando a -20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, mediante reacción de 2 milimoles de tetracloruro de titanio y 5 milimoles de trihexilo de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

20.

El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno, la mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 250 litros normales por hora. Al cabo de 60 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de

25.

la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

5 JUN.



300675

Después de secar en vacío, se obtienen 7,5 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente. El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras) y de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras):

5.

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

10.

Se vulcaniza el terpolímero con la misma mezcla y el mismo procedimiento que se han descrito en el ejemplo 2. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.

resistencia a la tracción.	136 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	420%
módulo a 300%	102 kg/cm ² .

E J E M P L O 12.

El aparato para la reacción está constituido, por un cilindro de vidrio de 5,5 cm de diámetro y 700 cc de capacidad, provisto de agitador y de tubos para admisión y descarga de gas. El tubo para la admisión de gas llega hasta el fondo del cilindro y remata en una placa porosa de 3,5 cm de diámetro. En el reactor, mantenido a la

25.



300675

temperatura constante de -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1-fenil-decatrieno-1,4,9:

5. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla gaseosa de propileno y etileno con una proporción molar de 3:1, que se hace circular a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador mediante reacción de 2 milimoles de tricloruro de vanadilo y 10 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro, actuando a la temperatura de -20°C y bajo nitrógeno.

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

A l cabo de 60 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina.

20. El producto se purifica en un embudo separador, bajo nitrógeno, con tratamientos repetidos de ácido clorhídrico diluido y luego de agua y se coagula en acetona.

25. Después de secar en vacío, se obtienen 4,4 g de un producto sólido, amorfo, a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero sin vulcanizar, y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.



300675

El análisis espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos fenílicos (banda en 6,25 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

5. 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/fenil-decatrieno se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con:

fenil-beta-naftilamina	1 parte
azufre	2 partes
10. óxido de zinc	5 partes
disulfuro de tetrametil-tiuramo	1 parte
mercaptobenzotiazol	0,5 partes

15. La mezcla se vulcaniza en una prensa durante 60 minutos, a 150° C.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	48 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	640%
20. módulo a 300%	26 kg/cm ² .

EJEMPLO 13.

25. En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 12, mantenido a la temperatura cons-

300675



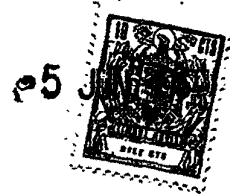
tante de -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de 1-fenil-decatrieno-1,4,9.

- Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla gaseosa de propileno y etileno, con una proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 450 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc se prepara el catalizador, actuando a la temperatura de -20°C y bajo nitrógeno, mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de trihexilo de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.
- 5.
- 10.

- El catalizador así obtenido se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora. Al cabo de 9 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 3,8 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hir_viente.
- 15.
- 20.

- El análisis espectrográfico infrarrojo de este copolímero manifiesta la presencia de grupos fenílicos (banda en 5,25 micras).
- 25.

- 40 -
300675



La proporción molar de etileno a propileno es igual a 1.

Se vulcaniza el terpolímero con la mezcla y según el procedimiento del ejemplo 11, con la adición de 5. 50 partes en peso de negro de humo HAF.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

10.	resistencia definitiva a la tracción	123 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	330%
	módulo a 300%	114 kg/cm ²
	deformación permanente después de la rotura	15%.

EJEMPLO 14.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 12, mantenido a la temperatura constante de -20° C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 5 cc de 1-fenil-decatrieno-14,9.

Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla gaseosa de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 450 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, actuando bajo nitrógeno a la temperatura constante de -20° C, se forma previamente el catalizador mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles

300675

5



de monocloruro dietílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

5. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora.

10. Al cabo de 30 minutos, se detiene la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

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

15. Después de sedar en vacío, se obtienen 3 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, completamente soluble en n-heptano y que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado.

20. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos fenílicos (banda en 6,25 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

E J E M P L O 15.

25. En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 12, mantenido a la temperatura constante de -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 5 cc de 1-fenil-decatrieno-1,4,9.

300675



Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla gaseosa de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1 que se hace circular a la velocidad de 450 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, 5. se prepara el catalizador, actuando bajo nitrógeno y a -20°C , mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de sesquicloruro etílico de aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se pasa 10. al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora.

Al cabo de 60 minutos, se detiene la reacción 15. mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El producto se purifica y aísla siguiendo el procedimiento del ejemplo 1.

Después de secar en vacío, se obtienen 3,3 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto 20. de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

El análisis espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos fenílicos (bandas en 6,25 micras). 25.



300675

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

EJEMPLO 16.

5.

En el mismo aparato para reacción del ejemplo 12, mantenido a la temperatura constante de -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro- y 10 cc de 1-fenil-decatrieno-1,4,9.

10.

Por el tubo de admisión de gas se envía una corriente gaseosa de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1 que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, se prepara el catalizador, actuando a -20°C y bajo nitrógeno,

15.

mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 4 milimoles de dietilo de berilio 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 etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora.

Al cabo de 12 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

25.

Después de secar en vacío, se obtienen 3,5 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene



300675

aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos fenílicos (banda en 5,25 micras),

5. La proporción molar de etileno a propileno es igual a 1.

Se vulcaniza el terpolímero con la misma mezcla y el mismo procedimiento que se han descrito en el ejemplo 2. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

10.

resistencia a la tracción	140 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	440%
módulo a 300%	110 kg/cm ²

15. EJEMPLO 17.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 12, mantenido a la temperatura constante de -20^oC, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de 1-fenil-decatríeno-1,4,9.

20.

Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de etileno y buteno-1 con una proporción molar de 1:3, que se hace circular a la velocidad de 200 litros, normales por hora. En un matraz de 100 cc se forma

25.



300675

previamente el catalizador, actuando a -10°C y bajo nitrógeno, mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de trihexilo 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 etileno y buteno-1 se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. Al cabo de 15 minutos, se interrumpe la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

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

15. Después de secar en vacío, se obtienen 4 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto de elastómero no vulcanizado y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente. El análisis mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos fenílicos (banda en 62,5 micras).

20. Se vulcaniza el terpolímero con la misma mezcla y según el mismo procedimiento que en el ejemplo 12. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

25.



300675

resistencia a la tracción	32 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	540%
módulo a 300%	14 kg/cm ² .

5.

EJEMPLO 18.

El aparato para la reacción consiste en un cilindro de vidrio de 10 cm de diámetro y 3500 cc de capacidad, provisto de agitador y de tubos de admisión y descarga de gas. El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del recipiente y remata en una placa porosa (de 5 cm de diámetro).

10.

En este aparato, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 2000 cc de n-heptano anhidro y 7,5 cc de 1,4,9-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de etileno y propileno con una proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 40 litros por hora.

15.

En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -20°C y bajo nitrógeno, mediante reacción de 3 milimoles de tetracloruro de vanadio y 15 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 50 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación y mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 1200 litros norma-

20.

25.



les por hora, y al mismo tiempo se suministra y descarga hidrógeno a la velocidad de 40 litros por hora. Al cabo de 5-1/2 minutos, se detiene la reacción mediante adición del 30 cc de metanol, que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftil-
5. amina.

El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 7,5 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, completamente soluble en n-heptano hirviendo y
10. que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado.

El análisis mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (banda en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras). La viscosidad Mooney ML (1#4), medida
15. a 100°C, es de 67.

El terpolímero de etileno/propileno/decatrieno se vulcaniza empleando la misma mezcla que se ha descrito en el ejemplo 2. La vulcanización se efectúa a 150°C, en diversos tiempos. Las propiedades de los vulcanizados
20. figuran en la tabla que sigue:



300675

	15'	30'	60'	90'	120'	240'
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	112	143	164	180	176	176
5. alargamiento en la rotura (%)	390	340	300	300	300	300
módulo a 300% (en kg/cm ²)	89	128	164	180	176	176
deformación permanente en la rotura (%)	8	6	6	4	4	4

10. EJEMPLO 19.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 700 cc de n-heptano anhidro y 2,5 cc de 1,4,9-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se inyecta una mezcla de etileno y propileno con una proporción molar de 1:2, que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, actuando a -20°C y bajo nitrógeno, mediante reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monohidruro dietílico de aluminio en 50 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 300 litros normales par hora. Al cabo de 10 minutos, se detiene la reacción mediante adición de 20 cc de



-5 JLN

300675

metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío se obtienen 22 g de un producto sólido. Este es amorfo a los

- 5. rayos X, completamente soluble en n-heptano hirviendo y tiene aspecto de elastómero no vulcanizado.

El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 micras y 11micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras).

- 10.

Se vulcaniza el terpolímero con la misma mezcla y según el mismo modo operatorio del ejemplo 2. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	187 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	480%
	módulo a 300%	143 kg/cm ² .

E J E M P L O 20.

- 20. En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 4, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 25 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1,4,9-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se envía una mezcla de etileno (radiactivo) y nitrógeno, con una proporción molar de 1:15, que se hace circular a
- 25. la velocidad de 60 litros normales por hora. En un matraz



300675

- de 50 cc, se forma previamente el catalizador mediante reacción de 2 milimoles de VOCl_3 y 10 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 15 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano, se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno, la mezcla de etileno radicativo y nitrógeno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 60 litros normales por hora. A, cabo de 2 horas, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 2,2 g de un producto sólido que es amorfo a los rayos X.

- El análisis radioquímico manifiesta la presencia de 13,5% en peso de etileno, lo que corresponde al 43% en moles. El examen mediante espectrografía infrarroja muestra la presencia de grupos vinílicos (banda en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras).

EJEMPLO 21.

- El aparato para la reacción está constituido por un cilindro de vidrio de 10 cm de diámetro y 3500 cc de capacidad, provisto de agitador y de tubos para admisión y descarga de gas. El tubo para admisión de gas llega hasta el fondo del recipiente y está rematado por una placa porosa (de 5 cm de diámetro).



300675

En el aparato de la reacción, mantenido a la temperatura constante de 25°C, se introducen 3000 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de 1,4,9-decatrieno.

5. Por el tubo de admisión de gas se inyecta una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 3:1 que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora. En un matraz de 250 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a 25°C, bajo nitrógeno, mediante reacción de 6 milimoles de tricloruro de vanadilo y 30 milimoles de sesquicloruro etílico de aluminio ($1/2 \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$) en 100 cc de n-heptano anhidro.

10. El catalizador así formado de antemano, se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

15. 60 minutos después de añadir el catalizador, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilemina. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

20. Después de secar en vacío, se obtienen 33,4 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto de elastómero no vulcanizado y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

- 25.

- 52 - 300675

5



El examen mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles del tipo trans (banda en 10,35 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente. La viscosidad Mooney ML(1+4), medida a 100°C, es de 101.

10. 100 partes en peso del terpolímero se vulcanizan con la primera mezcla utilizada en el ejemplo 1, por diversos tiempos. Las propiedades del producto vulcanizado aparecen en la tabla que sigue:

	tiempo (En minutos)	15	30	60	90	120	240
	alargamiento en la rotura (%)	400	360	300	280	280	260
15.	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	144	175	168	170	185	174
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	75	84	102	120	124	126
	módulo a 300% (en kg/cm ²)	113	144	168	-	-	-
20.	deformación permanente (%)	14	14	12	10	8	8

70 partes en peso del terpolímero, mezcladas como 30 partes de Circosol 2HX, se vulcanizan con la misma mezcla por tiempos diferentes. Las propiedades del vulca-



300675

nizado son las siguientes:

	tiempo (en minutos)	15	30	60	90	120	240
	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	130	160	170	170	160	160
5.	alargamiento en la rotura (%)	620	500	440	420	380	380
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	30	50	59	65	66	67
10.	módulo a 300% (en kg/cm ²)	57	87	108	112	120	123
	deformación permanente (%)	40	22	22	20	16	16

E J E M P L O 22.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 18, mantenido a la temperatura constante de 25°C, se introducen 3000 cc de n-heptano anhidro y 12 cc de 1,4,9-n-decatrieno. Por el tubo de admisión de gas se envía una corriente de propileno y etileno con una proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 300 litros normales por hora.

En el mismo recipiente de reacción se forma el catalizador mediante adición de 30 milimoles de dicloruro etílico de aluminio, primeramente, y luego 6 milimoles de oxitricloruro de vanadio.

300675

-5



La mezcla de etileno y propileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 300 litros normales por hora.

5. 60 minutos después de añadir el catalizador, se detiene la reacción mediante adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 42,8 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con
10. aspecto de elastómero no vulcanizado y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente. El análisis mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente.
- 15.

La viscosidad Mooney, medida a 100°C, es de 22.

Se vulcaniza el terpolímero a 150°C con la primera mezcla del ejemplo 1, por tiempos diferentes.

20. Las características mecánicas del vulcanizado figuran en la tabla que sigue:

	tiempo (en minutos)	15	30	60	90	120	240
	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	104	152	160	165	170	154
25.	alargamiento en la rotura (%)	500	460	470	380	400	400
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	42	58	70	74	77	78



300675

módulo a 300% (en kg/cm ²)	70	101	115	120	120	122
deformación permanente %	20	16	16	10	12	10

E J E M P L O 23.

5. En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 18, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 2100 cc de n-heptano anhidro, 12 cc de 1,4,9-decatrieno y 6 milimoles de dietilo, de zinc, como regulador del peso molecular.
10. Por el tubo de admisión de gas se inyecta una mezcla de propileno y etileno con una proporción molar de 3:1, que se hace circular a la velocidad de 1200 litros normales por hora. En un matraz de 250 cc, se forma previamente el catalizador, actuando a -20°C, y bajo nitrógeno, mediante reacción
15. de 4 milimoles de tricloruro de vanadio y 10 milimoles de sesquicloruro etílico de aluminio (1/2 Al₂(C₂H₅)₃Cl₃) en 100 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno
20. se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 1200 litros normales por hora.
- 35 minutos después de introducir el catalizador, se detiene la reacción mediante adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. El producto
25. se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.



300675

Después de secar en vacío, se obtienen 63,3 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto de elastómero no vulcanizado y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

5. El análisis mediante espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (banda en 10 y 11 micras) y de ligaduras dobles trans (banda en 10,35 micras).

10. La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente. La viscosidad Mooney ML(1+4), medida a 100°C, es de 84.

Se vulcaniza el terpolímero a 150°C con la primera mezcla descrita en el ejemplo 1, por tiempo distintos. Las propiedades mecánicas del vulcanizado aparecen en la

15. tabla que sigue:

tiempo (en minutos)	15	30	60	90	120	240
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	140	199	275	207	196	220
20. alargamiento en la rotura (%)	340	340	320	270	260	300
módulo a 200% (en kg/cm ²)	66	120	132	140	142	133
módulo a 300% (en kg/cm ²)	110	185	222	-	-	-
deformación permanente %	12	8	8	10	6	6



300675

70 partes en peso del terpolímero, mezcladas con 30 partes de Circosol2X H, se vulcanizan a 150°C con la primera mezcla que se ha descrito en el ejemplo 1, por tiempos diversos. Las características mecánicas del vulcanizado aparecen en la tabla que sigue:

5.

	tiempo (en minutos)	15	30	60	90	120	240
	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	125	159	168	170	173	160
10.	alargamiento en la rotura (%)	580	500	480	420	400	400
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	22	40	43	55	61	56
	módulo a 300% (en kg/cm ²).	46	77	82	106	118	116
15.	deformación permanente (%)	28	24	20	16	18	10

EJEMPLO 24.

En el mismo aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 7, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 1,25 cc de 1,4,9-n-decatrieno radiactivo. Por el tubo de admisión de gas se inyecta una corriente de propileno y etileno en la proporción molar 2:1 que se hace circular a la velocidad de 450 litros normales por hora. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador,

20.

25.



300675

actuando a -20°C y bajo nitrógeno, mediante reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio. El catalizador así formado de antemano, se pasa al reactor por sifonación

5. mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 450 litros normales por hora. 3 minutos después de introducir el catalizador, se detiene la reacción mediante adición de 10 cc de metanol que contienen
10. 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

- Después de secar en vacío, se obtienen 8 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto de
15. elastómero vulcanizado y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

El análisis radioquímico manifiesta que el terpolímero tiene un contenido de n-decatrieno igual a 2,8% en peso.

20. 100 partes en peso del terpolímero se vulcanizan con la primera mezcla y según el mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtiene una lámina vulcanizada que presenta las características siguientes:



300675

resistencia a la tracción	191 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	260%
módulo a 200%	129 kg/cm ²
deformación permanente	6%.

5.

EJEMPLOS 25 y 26.

Se adoptan las mismas condiciones que en el ejemplo 25, empleando cantidades decrecientes de *n*-decatriono.

La tabla que sigue da: el contenido de decastriono de los terpolímeros, determinado por vía radioquímica, y las propiedades mecánicas de los vulcanizados, en condiciones de vulcanización, semejantes a las que se han descrito en el ejemplo 21.



300675

TABLA I

Pruebas de terpolimerización empleando etileno, propileno y cantidades decrecientes de n-decatrieno.

Ej.	Condiciones de vulcanización		Producto		Propiedades de los vulcanizados				
	1,4,9-decatrieno (cc)	tiempo (en minutos)	g	1,4,9-n-decatrieno (% en peso)	Resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	alargamiento a la rotura (%)	Mód. a 200%	Mód. a 300%	Deformación permanente (%)
25	1	2,5	11,5	2,55	174	580	39	73	20
26	0,75	2	6,9	1,8	127	520	33	60	30



NOTA

300675

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes italianas n^om. 12.064/63 del 7 de Junio de 1.963, y 23.100/63 del 12

5. de Noviembre de 1.963.

1. Procedimiento para preparar copolímeros de peso molecular elevado, caracterizado por el hecho de que la mezcla monomérica se polimeriza en presencia de un catalizador obtenido a partir de:

10.

a) Compuestos de metales de transición de los grupos IV o V;

b) compuestos organometálicos o hidruros de metales de los grupos I, II o III o compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de metales de los grupos I y III.

15.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla monomérica, se polimeriza en presencia de un catalizador que contiene halógeno, en el que uno por lo menos de los componentes

20.



300675

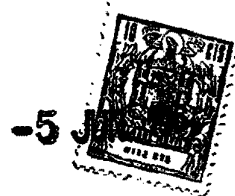
contiene por lo menos un átomo de halógeno.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de titanio, niobio, tantalio o vanadio.
5. 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos.
10. 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos y elegidos en el grupo constituido por los haluros y oxihaluros de vanadio y los compuestos de vanadio en que una por lo menos de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo, en particular oxígeno o nitrógeno, ligado a un grupo orgánico.
15. 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene 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. 25.



300675

7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de un compuesto elegido entre:
5. los alquilos de litio, el hidruro de litio, los tetralquilos de litio y aluminio, los hidruros alquílicos de litio y aluminio, el hidruro 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, el hidruro de zinc, el
10. hidruro de calcio, los dialquilos de cadmio, los diarilos de cadmio, los haluros alquílicos de zinc, los trialquilos de aluminio, los monohaluros dialquílicos de aluminio, los dihaluros moncalquílicos de aluminio, los alquenilos de aluminio, los alquilenos de aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los cicloalquilalquilos de aluminio, los
15. arilos de aluminio, los alquilarilos de aluminio, los hidruros alquílicos de aluminio, el hidruro halogenado de aluminio, los alcóxidos dialquílicos de aluminio, los haluros alquilalcoxílicos de aluminio, y los complejos
20. de los compuestos orgánicos de aluminio antes citados con bases Lewis, de preferencia débiles.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2, 5 y 7, caracterizado por obtenerse el catalizador a
25. partir de:
- a) un compuesto halogenado de vanadio, soluble en



300675

los hidrocarburos,

5. b) un compuesto organometálico o hidruro de un metal de los grupos I, II o III, o un compuesto organometálico complejo o un hidruro complejo de metales de los grupos I y III.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 7, caracterizado, por el hecho de que el catalizador se obtiene a partir de:
10. a) un compuesto de vanadio sin halógeno,
b) un compuesto organometálico o hidruro de un metal del grupo I, II o III, o un compuesto organometálico complejo o un hidruro complejo de metales de los grupos I y III que contienen halógeno.
15. 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por efectuarse la polimerización a temperatura del orden de -80°C a 125°C .
20. 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 10, caracterizado por usarse catalizadores obtenidos a partir de un compuesto de vanadio y un haluro alquílico de aluminio, efectuándose a temperaturas entre 0° y 80°C , y de preferencia entre -10° y -50°C , tanto la preparación del catalizador como la polimerización.
25. 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

5 JUN



300075

700275

- 1, 2, 9 y 10, caracterizado por emplearse, a temperaturas del orden de 0° a 125°C y en presencia de un agente formador de complejo, un catalizador obtenido a partir de un compuesto de vanadio elegido entre el triacetilacetato de vanadio y los trialcoholatos y haloalcoholatos de vanadio y de un haluro alquílico de aluminio.
- 5.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el agente formador de complejo se elige entre los ésteres, los tioésteres, las aminas terciarias y las fosfinas trisustituidas que contienen por lo menos un grupo alquílico ramificado de núcleo aromático.
- 10.
14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado por el hecho de que la cantidad de agente formador de complejo es de 0,05 a 1 mol por mol de haluro alquílico de aluminio.
- 15.
15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por usarse catalizadores obtenidos a base de trialquilo de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, siendo la proporción molar de trialquilo de aluminio, a compuesto de vanadio de 1 a 5, y de preferencia de 2 a 4.
- 20.
25. 16. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones



300675

- 1 y 2, caracterizado por emplearse un catalizador obtenido a partir de monocloruro dietílico de aluminio y triacetilacetato de vanadio, siendo la proporción molar de monocloruro dietílico de aluminio o triacetilacetato de vanadio de 2 a 20, y de preferencia de 4 a 10.
- 5.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de monómeros en estado líquido y en ausencia de disolvente inerte.
- 10.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un disolvente.
- 15.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un disolvente hidrocarburo, elegido entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o sus mezclas.
- 20.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de efectuarse la polimerización en presencia de un disolvente hidrocarburo halogenado.
- 25.
21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la polimerización de manera continua, con adición periódica o continua de los componen-

300675



tes del catalizador a los sistemas de polimerización, mientras se mantiene constante la proporción entre las concentraciones de los monómeros en fase líquida.

5. 22. Procedimiento para preparar un copolímero a partir de los polienos antes citados con etileno y propileno, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción molar entre el etileno y el propileno en la fase líquida de reacción es inferior, o a lo sumo igual, a 1:4.
10. 23. Procedimiento para preparar un copolímero a partir de los polienos citados antes con etileno y buteno-1, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de etileno a buteno-1 en la fase líquida de la reacción es inferior, o a lo sumo igual, a 1:20.
15. 24. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se obtienen copolímeros, de peso molecular elevado, insaturados, amorfos y esencialmente lineales, de uno o más polienos alifáticos que contienen por lo menos tres ligaduras dobles, una de las cuales, por lo menos, es del tipo vinílico, elegido entre el 1,4,9-decatrieno y las 1,4,9-decatrienos alquil y/o aril-sustituidos, con uno o más monómeros tomados entre el etileno y las alfa-
20. -olefinas alifáticas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde
- 25.

300675

-5



5. R es un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, estando dichos copolímeros constituidos por macromoléculas que contienen insaturaciones y que constan de unidades monoméricas derivadas de cada uno de los monómeros utilizados, en tanto que cada unidad monomérica derivada de los citados polienos contiene por lo menos una ligadura doble libre.

10. 25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que los copolímeros obtenidos están constituidos por macromoléculas que contienen unidades de uno o más monómeros tomados entre el etileno, el propileno, y el buteno-1, y de un monómero elegido entre el 1,4,9-decatrieno, y el 1-fenil-decatrieno-1,4,9.

15. 26. Aparato para preparar copolímeros de peso molecular elevado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 68 páginas foliadas y escritas a máquina por una soña de sus caras.

20. Madrid, a 5 de Junio de 1964.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIMESERN
P. P.