

28 NOV 1964 306514

P - 27.860



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

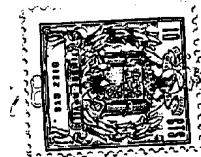
a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR AL MENOS DOS 1-MONOOLEFINAS"

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros de 1-monoolefinas. En un aspecto, se refiere a un procedimiento del tipo de suspensión para copolimerizar una mezcla de 1-monoolefinas. En otro aspecto se refiere a un procedimiento para copolimerizar etileno y propileno, con o sin un tercer monómero.

Es sabido que pueden prepararse copolímeros de 1-monoolefinas, tales como etileno y propileno, con un catalizador de tipo organometálico. Los polímeros obtenidos pueden ir

306514



desde aceites de bajo peso molecular hasta sólidos de alto peso molecular, pero los polimeros amorfos que tienen propiedades elastoméricas han demostrado ser los de mayor interés. Se sabe también que un monómero tal como etileno o propileno puede ser polimerizado bajo condiciones tales que el producto polimérico es obtenido en forma de una suspensión en el diluyente hidrocarbonado empleado como medio de reacción. No obstante, cuando se trata de copolimerizar etileno y propileno en un procedimiento del tipo de suspensión bajo las condiciones usuales, hay una tendencia de las partículas de copolimero a aglomerarse, haciendo con ello muy difícil el agitar el contenido del dispositivo de reacción. Como resultado, el contacto del catalizador con el monómero se reduce al punto en el que sucede muy pequeña polimerización, si sucede. Además, la viscosidad inherente de los productos es muy alta, de modo que son muy difíciles de bajar.

Esta invención provee un procedimiento perfeccionado del tipo de suspensión para copolimerizar 1-monoolefinas. Un procedimiento perfeccionado para copolimerizar etileno y propileno en ausencia de diluyente y disolvente, de modo que se provean productos que tienen una deseada viscosidad inherente. Por la invención se elimina o se reduce sustancialmente la tendencia de las partículas de producto a aglomerarse.

Es posible proveer un procedimiento para preparar copolimeros de etileno y propileno, con o sin un tercer monómero, que hace posible controlar el peso molecular y el contenido en propileno del producto.

La presente invención se ocupa de un procedimiento

306514



para polimerizar una mezcla de 1-monoolefinas bajo condicio-
nes tales que los productos copoliméricos son obtenidos en
forma de una suspensión en el medio de reacción. Hablando
en un sentido amplio, en un procedimiento para polimerizar
5 al menos dos 1-monoolefinas con un catalizador de tipo ór-
ganometálico en ausencia de un diluyente o disolvente, la
presente invención radica en la mejora que comprende con-
ducir la polimerización a una temperatura por debajo de
-50 °C, y en presencia de un modificador seleccionado del
10 grupo que consta de 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno,
dimeros de 1,3-butadieno y dimeros de isopreno. Se ha en-
contrado que cuando la polimerización es conducida de esta
forma, no ocurre aglomeración de las partículas de polime-
ro que se obtienen, y se consiguen fácilmente la agitación
del contenido del dispositivo de reacción. Por otro lado,
15 cuando se conduce la polimerización en ausencia de los mo-
dificadores de esta invención, las partículas de copolime-
ro tienden a aglomerarse, y se hace difícil el contacto en-
tre los monómeros y el catalizador.

20 Los compuestos que son adecuados para su uso como mo-
dificadores en la práctica de la presente invención incluyen
dienes, tanto conjugados como no conjugados. Ejemplos de
estos compuestos incluyen 1,3-butadieno, isopreno, cloro-
preno, 3-vinil-1-ciclohexeno, 4-vinil-1-ciclohexeno, dipen-
25 teno (dl-limoneno) y 2,7-dimetil-1,7-octadieno. Los modifi-
cadores, en su mayoría, son incorporados a la estructura
del polímero sólo en cantidades traza. Como se hace patente
por una disminución en la viscosidad inherente de los produc-
tos preparados en su presencia, los modificadores intervie-
30 nen para controlar el peso molecular del producto poliméri-

306514

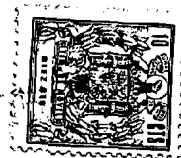


5 co, y proveen un medio de prepara suspensiones estables
de polimero de más alto contenido en sólidos que el que po-
dria obtenerse de otra forma. Usualmente se prefiere em-
plear 1,3-butadieno en la preparación de los copolimeros y
terpolimeros. Los otros modificadores son particularmente
útiles al preparar copolimeros, aunque también pueden ser
empleados en la preparación de terpolimeros. Además de las
10 otras ventajas mencionadas, los modificadores, particular-
mente el 1,3-butadieno, intervienen para controlar el con-
tenido en propileno de los copolimeros y terpolimeros de
etileno-propileno, es decir, el contenido en propileno pue-
de ser mantenido a un nivel inferior al que normalmente se
obtiene cuando está ausente el modificador.

15 El presente procedimiento es conducido a una tempera-
tura por debajo de aproximadamente -50°C . Cuando se opera
a esta baja temperatura, el producto polimérico se separa
de la disolución y forma una suspensión. Usualmente no se
desea operar a una temperatura por debajo de -190°C puesto
que las velocidades de reacción disminuyen al descender la
20 temperatura. La polimerización se lleva a cabo a una presión
tal que al menos uno de los monómeros está en la fase liqui-
da y sirve como medio de reacción. Usualmente, esta presión
es aproximadamente la atmosférica, aunque pueden usarse pre-
siones más altas. Como consecuencia de operar de esta manera,
25 no es necesario utilizar el diluyente hidrocarbonado que se
emplea generalmente en procedimientos similares de polimeri-
zación.

30 La presente invención es particularmente aplicable a
la copolimerización de etileno y propileno. Sin embargo, pue-
den ser polimerizadas también otras mezclas de 1-monoolefinas,

306514



particularmente mezclas de etileno y 1-monoolefinas representadas por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es un radical alcoholilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono inclusive. Además de propileno, ejemplos de 1-monoolefinas adecuadas representadas por esta fórmula incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, 4-etil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-buteno, 5-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hepteno, 4-metil-1-hepteno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 6-metil-1-hepteno, 3,4,4-trimetil-1-penteno, y similares.

La presente invención es aplicable también a la preparación de terpolímeros de 1-monoolefinas, tales como etileno y propileno y un tercer monómero. El tercer monómero introduce insaturación en la cadena del polímero, y hace al producto vulcanizable por azufre. Ejemplos de termonómeros adecuados incluyen dicitlopentadieno; etinil etilenos, tal como vinilacetileno, isopropenilacetileno y 2-etil-1-buten-3-ino; algunos de los compuestos de la especie del fulveno, tales como el propio fulveno, 6,6-dimetilfulveno, 6,6-dietilfulveno; dienos acíclicos no conjugados, tales como 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 3,3-dimetil-1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 11-etil-1,11-triadecadieno; acetilenos, tales como acetileno, vinilacetileno, isopropilacetileno; norboneno; y similares.

Las cantidades relativas de los comonómeros contenidos en los productos copoliméricos de esta invención pueden variar en un intervalo muy amplio. En el caso en que son copolimerizados etileno y otra 1-monoolefina, tal como propileno, el copolímero comprende usualmente desde 20 hasta 75

306514

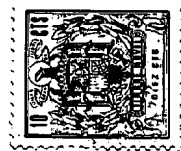


5 por ciento en peso de propileno. Cuando se emplea un término número, generalmente formará del 0'5 al 20, preferiblemente del 1 al 10, por ciento en peso del polímero. Usualmente se catalizan de 2 a 200 milimoles de modificador por mol de mo número inicialmente presente en el dispositivo de reacción. La cantidad de modificador empleado en la polimerización puede estar en el intervalo de 5 a 500 milimoles por cada 100 gramos de propileno u otro comonomero usado con etileno.

10 Cualquiera de los catalizadores de coordinación de polimerización conocidos hasta ahora en la técnica puede ser empleado en el procedimiento de polimerización de esta invención, formándose tales catalizadores al mezclar materiales que comprenden (1) por lo menos un compuesto de un metal de transición polivalente reducible de los Grupos IV A, 15 V A, VI A, VII A, VIII de la Tabla Periódica (por ejemplo titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel), siendo dicho compuesto reducible un haluro, oxihaluro, alcoholato o acetilacetonato, y (2) por lo menos un compuesto de reducción de un metal de los Grupos I, II, III, 20 IV B y V B de la Tabla Periódica (por ejemplo, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cobre, cinc, cadmio, mercurio, aluminio, estaño y antimonio), que esté preferiblemente por encima del hidrógeno en la serie electromotriz, siendo dicho compuesto de 25 reducción un compuesto organometálico, un hidruro metálico, un hidruro organometálico o un compuesto organometálico halogenado. (La Tabla Periódica a que se hace referencia aquí y en las reivindicaciones, se muestra en las páginas 448-449 del Manual de Química y Física, 34ª edición, publicado por Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.). Preferible-

30

306514



mente, el metal del compuesto reducible es vanadio, tita-
nio o cromo, siendo el tricloruro de vanadio, tetracloruro
de vanadio, oxitricloruro de vanadio, oxidicloruro de vana-
dio, acetilacetato de vanadio, acetilacetato de vana-
5 dilo, tetracloruro de titanio, titanato de tetrabutilo, ti-
tanato de tetraaisopropilo, cloruro crómico, acetilacetona-
to de cromo y acetilacetato de cromilo, ejemplos de los
componentes reducibles preferidos del catalizador de coor-
dinación. Preferiblemente, el compuesto de reducción tiene
10 la fórmula general R_nMX_m , en la que R es un radical hidro-
carbonado cicloalifático alifático saturado o aromático,
que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, M es un metal selec-
cionado del grupo que consta de litio, sodio, potasio, mag-
nesio, calcio, cinc, mercurio, aluminio y estaño, X es un
15 halógeno seleccionado del grupo que consta de cloro, bro-
mo y iodo, n es un número desde 1 hasta 4, m es un número
desde 0 hasta 2, y $n + m$ es igual a la valencia del metal
M. La relación molar del compuesto de reducción al compues-
to reducible en el sistema catalizador puede variar amplia-
20 mente, y generalmente esta relación estará en el intervalo
de 1/1 hasta 20/1. La proporción total de catalizador en el
sistema de reacción puede variar también ampliamente, y se-
rá generalmente 0'001 hasta 10 por ciento en peso de los
monómeros totales, o expresado en términos de la cantidad
25 de compuesto reducible, la proporción de catalizador puede
estar en el intervalo de 0'25 hasta 40 milimoles (mmoles) por
cada 100 gramos de monocolefina total cargada en el sistema
de reacción. El catalizador puede ser premezclado, esto es,
los componentes del catalizador pueden ser mezclados antes
30 de cargarlos al sistema de reacción, o puede ser preparado

306514



el catalizador "in situ" en el sistema de reacción. Estos componentes o el catalizador premezclado pueden ser cargados en el sistema de reacción en forma de disoluciones en disolventes similares a los empleados como diluyentes de reacción para los monómeros y el polímero.

Compuestos de metal de transición reducibles representativos, que pueden ser usados en la preparación de los catalizadores de coordinación utilizados al preparar los polímeros de esta invención incluyen: tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, oxidicloruro de titanio, titanato de tetraisopropilo, tricloruro de titanio, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-2-etilbutilo, tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, acetilacetato de vanadio, acetilacetato de vanadilo, vanadato de tetra-n-butilo, vanadato de tetraetilo, vanadato de tetra-n-butilo, vanadato de tetraetilo, ortovanadato de trimetilo, oxidicloruro de vanadio, dicloruro de vanadio, vanadato de 2-etilhexilo, dibromuro de vanadio, pentóxido de vanadio, cloruro de cromilo, acetilacetato de cromo, acetilacetato de cromilo, cloruro de cromo, cloruro de cobaltoso, bromuro de manganeso, cloruro cuproso, bromuro férrico, cloruro de molibdeno, cloruro de níquel, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

Compuestos de reducción representativos, que pueden ser mezclados con cualquiera de los compuestos de metal de transición indicados arriba para preparar el catalizador de coordinación usado en esta invención, incluyen: sesquicloruro de etilaluminio, sesquiyoduro de etilaluminio, sesquibromuro de n-butilaluminio, sesquicloruro de isopropilaluminio, sesquicloruro de n-hexilaluminio, sesquiyoduro

306514



de n-decilaluminio, trihexilaluminio, trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, butóxido de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio hidruro de aluminio, dicloruro de isobutilaluminio, dibutóxido de isobutilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, n-butillitio, naftaleno de sodio, diisobutilcincz, tetra-n-decilo de litio y aluminio, tetra-noctilo de litio y aluminio, amilpotasio, tetrafenilestaño, diyoduro de dietilestaño, bromuro de n-butilmagnesio, difenilcalcio, di-terc-butilcincz, dietilmercurio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

Representativos de los catalizadores de coordinación que pueden ser usados en esta invención, son los obtenidos mezclando tetracloruro de vanadio y sesquicloruro de etilaluminio, tricloruro de vanadio y sesquibromuro de etilaluminio, oxitricloruro de vanadio y sesquibromuro de n-butilaluminio, oxidicloruro de vanadio y sesquicloruro de isopropilaluminio, acetilacetato de vanadio y sesquicloruro de n-hexilaluminio, oxidicloruro de vanadio y butóxido de diisobutilaluminio, oxitricloruro de vanadio y triisobutilaluminio, oxitricloruro de vanadio e hidruro de aluminio, dicloruro de vanadio y triisobutilaluminio, tricloruro de vanadio y dicloruro de isobutilaluminio, tetracloruro de vanadio y dibutóxido de isobutilaluminio, tetracloruro de vanadio y triisobutilaluminio, tetracloruro de vanadio e hidruro de aluminio, vanadato de 2-etilhexilo y triisobutilaluminio, dicloruro de titanilo y dicloruro de isobutilaluminio, tetracloruro de titanio y dicloruro de isobutilaluminio, tetracloruro de titanio y didodecildicloruro de litio y aluminio, tetracloruro de titanio y sesquiyoduro de n-decilaluminio, tetracloruro de titanio y naftaleno de sodio, ti

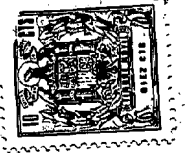
306514



tanato de tetraisopropilo y triisobutilaluminio, titanato
de tetraisopropilo y naftaleno de sodio, cloruro cobaltoso
y triisobutilaluminio. bromuro o cloruro de cobalto y trii
sobutilaluminio, bromuro de manganeso y triisobutilaluminio,
5 bromuro de manganeso y diisobutilcinz, cloruro de cromo y
triisobutilaluminio, acetilacetato de cromo y sesquiclo-
ruro de n-heptilaluminio, cloruro cuproso y triisobutila-
luminio, bromuro férrico y triisobutilaluminio, cloruro de
molibdeno y triisobutilaluminio, cloruro de níquel y trii-
10 sobutilaluminio, oxitricloruro de vanadio y cloruro de di-
etilaluminio, tetracloruro de vanadio y dicloruro de eti-
laluminio, oxidiacetilacetato de vanadio y trietilalu-
minio, ortovanadato de trimetilo y trihexilaluminio, tetra-
cloruro de vanadio y trihexilaluminio, oxitricloruro de
15 vanadio y butillitio, triacetilacetato de vanadio y clo-
ruro de dietilaluminio, tetracloruro de titanio y trihexi-
laluminio, tricloruro de vanadio y trihexilaluminio, tri-
cloruro de titanio y trihexilaluminio, dicloruro de tita-
nio y trihexilaluminio, tricloruro de vanadio y n-butil-
20 litio, tetracloruro de vanadio y amilpotasio, oxitricloru-
ro de vanadio y naftaleno de sodio, oxidicloruro de vana-
dio y dietilmagnesio, acetilacetato de vanadio y bromu-
ro de butilmagnesio, acetilacetato de vanadilo y dife-
nilcalcio, cloruro crómico y di-terc-butilcinz, acetilace-
25 tonato de cromo y dietilmercurio, acetilacetato de cro-
milo y tetrafenilestaño, tetracloruro de titanio y diyo-
duro de dietilestaño, tetanato de tetra-n-butilo y dietil-
magnesio, y similares.

El procedimiento de esta invención puede llevarse a
30 cabo como procedimientos discontinuo, por ejemplo sometien

306514



do a presión los monómeros y el modificador en un dispositivo de reacción que contiene el catalizador. Ha de entenderse que puede ser empleado cualquier procedimiento de carga adecuado, aunque frecuentemente se prefiere cargar inicialmente las 1-monoolefinas, seguidas del termonómero (si se usa), el modificador, los componentes del catalizador. Si se desea, el catalizador puede ser pre-formado mezclando los ingredientes en un recipiente separado de preparación del catalizador. El procedimiento puede también realizarse en forma continua, manteniendo la concentración arriba descrita de los reaccionantes en la zona de reacción, durante un tiempo de permanencia adecuado. El tiempo de permanencia en un procedimiento continuo variará dentro de límites más bien amplios, que dependen de variables tales como la temperatura, la relación de componentes del catalizador y la concentración de catalizador. No obstante, el tiempo cae generalmente dentro del intervalo de 1 segundo hasta 2 horas, cuando se emplean condiciones dentro de los intervalos especificados. Cuando se utiliza un procedimiento discontinuo, el tiempo para la reacción puede ser tan alto como 24 horas o más.

El procedimiento de polimerización de esta invención es conducido en ausencia de materiales que puedan tener un efecto pernicioso sobre el catalizador. Estos materiales incluyen oxígeno, dióxido de carbono y agua. Es usualmente deseable que los monómeros estén sustancialmente libres de estos materiales, así como de otros materiales que puedan tender a inactivar el catalizador antes de ponerse en contacto los monómeros con el catalizador. Puede emplearse cualquiera de los medios conocidos para separar tales agentes con-

306514



taminantes. Es también deseable que el aire y la humedad sean eliminados del recipiente de reacción, antes de que sea llevada a cabo la reacción.

5 A la terminación de la reacción de polimerización, se trata la mezcla de reacción con el fin de desactivar el ca
talizador. En un método de tratamiento, se consigue fácilmente la desactivación del catalizador añadiendo un alcohol. Las partículas de polímero pueden ser separadas después de la mezcla de reacción por filtración, decantación o métodos
10 similares. Si se desea, las partículas recuperadas de polímero pueden ser disueltas en un hidrocarburo, y después coaguladas a partir de la disolución, añadiendo un alcohol con el fin de efectuar la purificación del polímero. Sin embargo, para muchas aplicaciones, no será necesario utilizar es
15 ta operación de purificación. Generalmente es incorporado un antioxidante al polímero durante el procedimiento de recuperación. Esto puede conseguirse fácilmente utilizando una disolución en alcohol de un antioxidante, para terminar la polimerización. Ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen
20 fenil-beta-naftilamina, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), y 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinoleina.

La vulcanización o curado de los polímeros de esta invención puede llevarse a cabo según procedimientos de vul
25 canización convencionales. Los copolímeros, tales como copolímeros de etileno-propileno, pueden ser curados con compuestos que se descomponen para formar radicales libres, tales como peróxidos, como peróxido de diisopropilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de terc-
30 butilo, y similares.

306514



Los terpolimeros pueden ser curados por azufre, generalmente utilizando desde 0'1 a 5 partes de azufre por cada 100 partes de polimero. Pueden también ser usados aceleradores de vulcanización, activadores de acelerador, agentes reforzantes, extendedores, plastificantes, antioxidantes y cargas, similares a los utilizados al componer cauchos naturales y sintéticos. Los polimeros pueden utilizarse en aplicaciones en las que han sido utilizados cauchos naturales y sintéticos. Pueden ser usados en la fabricación de cubiertas de automóviles, juntas estancas, suelas y tacones de calzado, recubrimientos de alambres, tuberia, correas, mangueras, y similares.

Puede obtenerse una más amplia comprensión de la invención por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, que no están destinados, sin embargo, a ser indebidamente limitativos de la invención.

EJEMPLO I

Fué copolimerizado etileno con propileno en una serie de experimentos en un sistema de suspensión, utilizando propileno líquido como diluyente. En alguno de los experimentos fué empleado dicitopentadieno como termonómero para introducir insaturación en la molécula de polímero, y fué añadido 1,3-butadieno como modificador. También se hicieron experimentos en los que se usaron como modificadores 4-vinil-1-ciclohexeno, cloropreno e isopreno, en lugar del butadieno.

Al realizar una polimerización, fué cargado propileno en el dispositivo de reacción, y condensado a líquido a

306514



5 -65 °C. La cantidad usada de propileno liquido fué de 750 mililitros (450 gramos aproximadamente). Fué introducido etileno en el propileno durante un periodo de 10 minutos pa
ra saturar el propileno, variando la velocidad desde 1500 a 2000 mililitros/minuto. Después fué añadido el dicitropen-
tadieno, seguido del butadieno u otro compuesto introduci-
do como modificador, sesquicloruro de etilaluminio, y tetra-
cloruro de vanadio. Las velocidades de flujo de etileno se
continuaron durante todo el período de reacción.

10 Al final de cada experimento fué terminada la reacción con una disolución del antioxidante, 2,2'-metileno-bis(4-
metil-6terc-butilfenol), en alcohol isopropilico, siendo su
ficiente la cantidad usada para proveer una parte en peso del
antioxidante por cada 100 partes del polimero cauchoide. La
15 pasta húmeda de polimero fué separada del propileno liquido,
disuelta en tolueno, y después el polimero fué coagulado en
alcohol isopropilico, separado y secado. Los datos obtenidos
se presentan en la Tabla I.

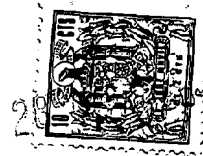
TABLA I

306514

Experi- mento Nº	Etileno ml/min	DGPD, (1) mmoles	Modificador de tipos polimerización mmoles	EASC (2) mmoles	Cl ⁴ V mmoles	Tiempo de polí- mero min.	Peso de polímero g.	Visco- sidad (3) Inh	Insolu- bles (4) en tolueno % en peso	Insaturación total, mmoles (5) Cl ⁴ V de polí- mero	Propor- ción sólidos de la emulsión, %	Contenido en sólidos de la emulsión, %
1	2000	50		5.0	1.0	20	16.9	4.3	23	0.17	45	3.7
(Control)												
2	2000	-	1,3-Buta- dieno	5.0	1.0	60	22.0	2.8	0	0.04	38	4.7
3	2000	-	-	5.0	1.0	9	19.8	5.3	0	No determinada	51	4.3
(Control)												
4	1500	100	1,3-Buta- dieno	5.0	1.0	90	25.1	3.4	0	0.31	34	5.4
5	1500	-	4-Vinil-1- ciclohexeno	5.0	1.0	90	33.0	2.65	0	0.02	64	7.1
6	1500	-	Cloropreno	5.0	1.0	90	41.4	2.15	0	Trazas	78	9.0
7	1500	-	Isopreno	5.0	1.0	90	50.1	2.50	0	0.03	75	10.8



306514



(1) Diciclopentadieno.

(2) Sesquicloruro de etilaluminio.

(3) Fué colocada una décima de gramo de polímero en una jaula de alambre fabricado de tamiz de malla 80, y el recipiente fué colocado en 100 ml. de tolueno contenidos en un frasco de boca ancha de 113 ml. Después de reposar a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, fué separada la jaula, y fué filtrada la disolución a través de un tubo de absorción de azufre, de porosidad de grado C, para separar cualquier partícula sólida presente. La disolución resultante fué hecha pasar a través de un viscosímetro de tipo Medalia, mantenido en un baño a 25°C. El viscosímetro fué calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la disolución de polímero y la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa entre el peso de la porción soluble de la muestra original.

(4) La cantidad de insolubles en tolueno es la cantidad de material no disuelto después de que una mezcla de 0'2 gramos del polímero permanece en contacto con 100 mililitros de tolueno a temperatura ambiente durante 24 horas. El valor debe estar por debajo del 50 por ciento en peso para un polímero cauchoide.

(5) Una muestra de 0'5 gramos de polímero fué disuelta en una mezcla de 75/25 en volumen de disulfuro de carbono y cloroformo, una disolución en cloroformo de cloruro de iodo de concentración conocida (fué añadida 0'09-0'10 molar aproximadamente), la mezcla fué colocada en un baño a 25°C durante una hora para dejar tiempo para la reacción, y el

306514



exceso de cloruro de iodo fué valorado con tiosulfato de sodio 0'05 N. Se calcularon después los milimoles de cloruro de iodo que reaccionaron con un gramo de muestra. Fué hecho un ensayo de control utilizando disolvente y cloruro de iodo solamente, y se hizo la corrección apropiada al calcular la insaturación.

Los datos muestran que en todos los casos en los que estaba presente un modificador, los polímeros tenían una viscosidad inherente menor que en los experimentos 1 y 3, en los que no fué usado ningún modificador. Además de su efecto modificante, el butadieno impidió la aglomeración, tanto en el ensayo de copolímero como de terpolímero, y los demás modificadores dieron suspensiones estables en los experimentos de copolímero. Se obtuvieron pastas húmedas de polímero con un mayor contenido en sólidos en los experimentos en que se emplearon modificadores.

EJEMPLO II

Fué empleada en tres experimentos la técnica de suspensión para la producción de terpolímeros de etileno, propileno y dicitlopentadieno. Los experimentos se llevaron a cabo en propileno líquido a -65°C en presencia de 50 milimoles de butadieno, que fué añadido para modificar la polimerización e impedir aglomeración de partículas de polímero en la pasta húmeda. El procedimiento fué el mismo que el descrito en el Ejemplo I. En la Tabla II se presentan los datos obtenidos en los experimentos.

306514

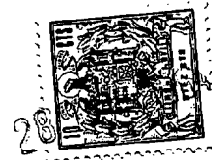


TABLA II

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
5 Velocidad de flujo de etileno, ml/minuto	1500	1500	1500
Diciclopentadieno, mmoles	100	100	100
Sesquicloruro de etilaluminio, mmoles	5'0	5'0	5'0
Tetracloruro de vanadio, mmoles	1'0	1'0	1'0
10 Tiempo de polimerización, minu tos	90	90	90
Peso de polímero, gramos	28'3	20'2	28'8
Contenido en sólidos de la sus pensión, % en peso	5'6	3'9	5'6
Insaturación, % en peso de C=C	0'87	1'01	0'79
Propileno, % en peso	39	40	40
15 Viscosidad inherente (1)	3'54	2'74	3'52
Insolubles en tolueno, % en pe so (1)	4	0	14

(1) Ver las notas apropiadas al pie de la Tabla I

20 Los polímeros de los tres experimentos fueron mezcla
dos en molino para dar un producto con una viscosidad inhe-
rente de 3'27, y una insaturación de 0'32 mmoles de ClI/ g.
de polímero. Fué compuesta la mezcla según dos recetas, co-
mo se muestra debajo en la Tabla III. Los productos fueron
25 curados durante 45 minutos a 160°C. Ciertas propiedades fí-
sicas que fueron determinadas se exponen también en la Ta-
bla III.

306514

TABLA IIIRecetas de composición, partes en peso

	<u>1</u>	<u>2</u>
5		
Terpolímero	100	100
Negro de horno de alta abrasión	50	50
Oxido de cinz.	5	5
Acido esteárico	1	1
10		
Circosol 2XH (1)	30	30
Azufre	1'5	1'0
Captax (2)	0'5	0'6
Zimato de metilo (3)	-	1'2
Monex (4)	1'5	-

15

Propiedades físicas

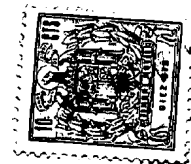
	Módulo al 300 %, Kg/cm ² (5)	124'6	114'0
	Tracción, Kg/cm ² (5)	326	324
20	Elongación, % (5)	490	485
	Acumulación de calor, ΔT , °C (6)	2	2'6
	Resiliencia, % (7)	79	78'7
	Dureza Shore A (8)	65'5	64'5

25

(1) Un reblandecedor hidrocarbonado de petróleo, que contiene hidrocarburos de alto peso molecular, en forma de un líquido denso, viscoso, transparente, verde pálido e inodoro, de baja volatilidad; peso específico, 0'940; viscosidad Universal Saybolt a 38 °C., 2000 segundos aproximadamente.

30

306514



- (2) 2-Mercaptobenzotiazol
- (3) Dimetilditiocarbamato de cinz
- (4) Monosulfuro de tetrametiltiuram
- 5 (5) ASTM D412-61T. Máquina de tracción Scott L-6. Los ensayos se hicieron a 26°8 °C.
- (6) ASTM D623-58. Método A. Flexómetro Goodrich, carga de 10 Kg/cm², carrera de 0'451 cm. La muestra de ensayo es un cilindro recto circular, de un diámetro de 1'78 cm. y 2'54 cm. de alto.
- 10 (7) ASTM D945-59 (modificada). Oscilógrafo Yerzley. La muestra de ensayo es un cilindro circular recto de un diámetro de 1'78 cm. y 2'54 cm. de alto.
- (8) ASTM D676-59T. Durómetro Shore, tipo A.

15 Los datos en la tabla precedente muestran que los vulcanizados tenían excelentes propiedades.

Como será evidente para los expertos en la técnica, pueden ser practicadas muchas variaciones y modificaciones al considerar la exposición precedente.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 9 de diciembre de 1.963, bajo el número 329.264, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25
N O T A

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de

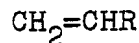
306514



Invencción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para polimerizar al menos dos l-monoolefinas con un catalizador de coordinación de polimerización y que comprende conducir la polimerización a una temperatura por debajo aproximadamente de -50°C y en presencia de un modificador seleccionado del grupo que consta de 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, un dímero de 1,3-butadieno y un dímero de isopreno.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que una olefina es etileno y la otra es una l-monoolefina de la fórmula general



15 en la que R es un radical alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono inclusive.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 en el que dicha otra l-monoolefina es propileno.

20 4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha otra l-monoolefina es l-buteno.

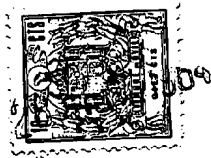
5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, en el que el copolímero comprende el 20 hasta el 75% en peso de etileno y el 20 hasta el 75% en peso de propileno.

25 6.- Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho modificador es 4-vinil-1-ciclohexeno.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho modificador es dipente no.

30 8.- Un procedimiento según se reivindica en una cual

306514



quiera de los precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador de coordinación se forma al mezclar materiales que comprenden (1) por lo menos un compuesto de un metal de transición polivalente reducible de los grupos IVA, VA, VIA, VIIA, y VIII y (2) por lo menos un compuesto de reducción de un metal de grupos I, II, III, IVB y VB.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho catalizador es uno que se forma al mezclar materiales que constan esencialmente de tetracloruro de vanadio y cloruro de dietilaluminio y dicho modificador es 1,3-butadieno.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 8 en el que dicho catalizador es uno que se forma al mezclar materiales que constan esencialmente de oxitricloruro de vanadio y cloruro de dietilaluminio y dicho modificador es 1,3-butadieno.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 8 en el que dicho catalizador es uno que se forma al mezclar materiales que constan esencialmente de tetracloruro de vanadio y sesquicloruro de aluminio de etilo y dicho modificador es 1,3-butadieno.

12.- Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que un monómero es etileno y la cantidad de modificador presente está dentro del límite de 5 hasta 500 milimoles por 100 gramos de otro monómero.

13.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la polimerización es conducida a una temperatura dentro del límite de -190°C a -50°C .

306514



14.- Un procedimiento para polimerizar al menos dos l-monoolefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

La presente Memoria consta de veintitres hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

28 12 1964

Alcort de E...