

313635

P.- 29.460

24 JUN 1965

1713 S/PCR



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 1 de Junio de 1965, con el núm. 313.635

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

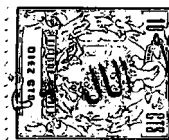
a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO INSATURADO".

El presente invento se refiere a la preparación de copolímeros insaturados a partir de mezclas de al menos un alqueno-1 con la fórmula general $R-CH=CH_2$, en que R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholilo, arilo, aralcoholilo o alcarilo, o un cicloalqueno, y al menos un hidrocarburo con más de un doble enlace. Mas particularmente, el invento concierne a la copolimerización de tales monómeros en la fase líquida con ayuda de un catalizador de coordinación que contiene un compuesto orgánico metálico de un metal de los grupos I a III o del grupo IVB y un compuesto

5
10

313635



de un metal pesado de los grupos IVA-VIIA o del grupo VIII del sistema periodico de los elementos de acuerdo con Mendeleef.

5 Es conocimiento comun que, similarmente al caucho natural, éstos copolimeros insaturados pueden ser vulcanizados con azufre o con agentes vulcanizantes analogos. Sin embargo, la calidad de los productos asi obtenidos depende fuertemente de las condiciones bajo las que los polimeros han sido preparados y en particular de la proporcion entre el compuesto organometalico y el compuesto de metal pesado durante la polimerizacion. Sólo si esta proporcion es mayor que un valor minimo dado, usualmente mayor que la unidad, se pueden obtener copolimeros que son bien vulcanizables de manera que se pueden preparar a partir de ellos productos con buenas propiedades mecanicas.

10

15

En una realizacion continua de la polimerizacion, los componentes de catalizador usualmente son alimentados separadamente al reactor de polimerizacion y despues son mezclados dentro de él. Sin embargo, el liquido contenido en el reactor es muy dificil de agitar a causa del hecho de que, por razones economicas, la polimerizacion se efectua de manera que se obtiene una suspension o solución concentrada del copolimero. Esto hace muy dificil, por no decir imposible, mezclar tan rapidamente los componentes de catalizador que se impida que la proporcion entre el compuesto organometalico y el compuesto de metal pesado resulte localmente apreciablemente mas pequeña que lo que se requiere para preparar un buen producto. Otra desventaja de mezclar los componentes de catalizador en el reactor es que el reactor resulta rapidamente ensuciado, de manera que ha de

20

25

30



ser limpiado repetidamente.

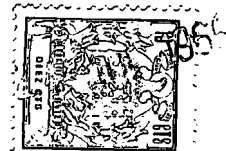
Tambien se ha propuesto ya mezclar los componentes de catalizador fuer del reactor, en presencia o no de los monomeros o polimerizar. Naturalmente, esto ofrece la ventaja de que el mezclado se puede realizar en un liquido que puede ser facilmente agitado. Sin embargo, se ha encontrado que entonces se forma siempre un precipitado que reduce la actividad del catalizador y hace mas dificil separar los residuos de catalizador desde el polimero. Ademas, se observa tambien un fuerte ensuciamiento del reactor en este caso.

El presente invento crea un procedimiento por medio del cual los componentes de catalizador pueden ser mezclados fuera del reactor sin que se forme un precipitado.

Se ha encontrado ahora que dicha formacion de precipitado se puede evitar mezclando los componentes de catalizador en presencia de un polimero insaturado soluble.

Por esto, de acuerdo con el presente invento, un procedimiento para preparar un copolimero insaturado, en el que una mezcla, de al menos un alqueno-1 con la formula $R-CH=CH_2$, en que R representa un atomo de hidrogeno un grupo alcoholo, arilo, aralcoholo, o alcarilo, o un cicloalqueno, y al menos un hidrocarburo con mas de un doble enlace, es polimerizada en la fase liquida con ayuda de un catalizador de co-ordinacion que contiene un compuesto organometalico de un metal de los grupos I a III o del grupo IVB y un compuesto de un metal pesado de los grupos IVA-VIIA o del grupo VIII del sistema periodico de los elementos de acuerdo con Mendeleef, esta caracterizado por que dichos componentes de catalizador son mezclados entre si en un medio

313639

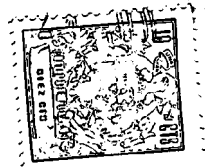


liquido en presencia de una cantidad de polimero insaturado soluble tal que no se forma precipitado, y son hechos pasar subsiguientemente al espacio de polimerización.

5 La cantidad de polimero insaturado necesaria para impedir la formación de un precipitado se puede determinar por simples experimentos. Usualmente basta una cantidad de 20-200 mg. por mili-mol del compuesto organometalico. Sin embargo, se pueden utilizar sin ningun inconveniente cantidades mayores. Aunque otros polimeros insaturados solubles
10 tales como polibutadieno y poliisopreno tienen el mismo efecto, se hace uso preferiblemente, en el caso en que se forma un copolimero soluble, del copolimero formado en la polimerización. Esto es mas simple desde un punto de vista tecnico, ya que una solución del copolimero está ya disponible
15 en la forma de la mezcla de reacción, de manera que parte de ésta se puede utilizar para mezclar los componentes de catalizador. Si la polimerización se lleva a cabo en un disolvente, el mezclado de los componentes de catalizador se puede llevar a cabo en el disolvente que se emplea en el
20 espacio de polimerización.

Preferentemente la totalidad o parte de los monomeros, en la proporción en que han de ser introducidos en el espacio de reacción, se mezcla tambien con el catalizador fuera del espacio de polimerización. Esto asegura que
25 en el momento en que el catalizador penetra en el espacio de polimerización, está en contacto con una mezcla de monomeros de la composición que se desea para obtener un buen producto. Esto es de importancia particular, a causa de que la actividad del catalizador es la mas alta inmediatamente
30 despues que se ha formado el catalizador y despues decrece

313635

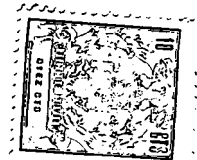


rapidamente.

La proporción molar en que se mezclan el compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado puede variar entre 1:1 y 100:1, pero oscila preferiblemente entre 1:1 y 20:1. La concentración del compuesto organometálico en la mezcla oscila preferiblemente entre 1 y 100 milimoles por litro de disolvente, pero se pueden utilizar también mayores concentraciones. La temperatura a la que los componentes de catalizador son mezclados entre sí y, si se desea, con los monómeros, oscila apropiadamente entre -100 y + 80°C. Para impedir que el catalizador pierda ya una gran parte de su actividad o, si los monómeros son mezclados con el catalizador fuera del reactor, que la polimerización comience ya fuera del reactor, el mezclado se efectúa preferiblemente a una temperatura por debajo de 0°C, y la mezcla es introducida en el espacio de polimerización lo más rápidamente posible después de su preparación preferiblemente dentro de 15 minutos y, si es posible, dentro de 1 minuto.

Alquenos-1 apropiados son por ejemplo: etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil penteno-1, hexeno-1, dodeceno-1 y estireno, y cicloalquenos apropiados son por ejemplo: ciclobuteno y ciclopenteno. Ejemplos de hidrocarburos con más de un doble enlace son: butadieno, isopreno, pentadieno -1,4 hexadieno-1, 4 2-fenil hexadieno-k,5 octadieno-1,5 monovinilciclohexeno, trivinilciclohexano, ciclo-pentadieno, dicitlopentadieno, ciclooctadieno, ciclododecatrieno, 5-alquénil 2-norbornenos, y 2-alcohol 2,5-norbornadienos. El procedimiento es particularmente apropiado para preparar copolímeros que contienen etileno y propileno y,

313635



como tercer constituyente, un hidrocarburo con dobles enlaces no conjugados, tal como dicitropentadieno, ciclooctadieno o hexadieno-1,4.

5 La polimerización se puede llevar a cabo de la manera usual. El componente organometálico del catalizador es preferiblemente un compuesto de aluminio, tal como trietilaluminio, hidruro de di-isobutil aluminio, cloruro de di-etil aluminio, dicloruro de mono-etil aluminio, o cloruro de etil etoxi aluminio, y el compuesto de metal pesado
10 do es preferiblemente un compuesto de vanadio, tal como tetracloruro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, bis acetil acetonato de vanadilo, y tri-alcoxidos de vanadilo. Especialmente las combinaciones de dicloruro de monoetil aluminio o de una mezcla de dicloruro de monoetilaluminio y monocloruro de dietilaluminio y oxitricloruro de vanadio son catalizadores muy apropiados. Los componentes de catalizador
15 se pueden utilizar también en combinación con bases de Lewis tales como éteres, aminas, fosfinas, arsinas, estibinas, y similares.

20 La polimerización se puede efectuar en un disolvente tal como hexano, heptano, benceno, gasolina, queroseno, diclorometano, cloruro de etilo, o 1,2-dicloroetano. Es también posible que uno o varios de los monómeros a polimerizar sirvan como disolvente, escogiéndose entonces la
25 temperatura y la presión de manera que los monómeros son mantenidos en estado líquido. La temperatura puede oscilar en general entre -100 y $+100^{\circ}\text{C}$. Preferiblemente la temperatura empleada está entre -10 y $+60^{\circ}\text{C}$. La presión puede
30 der de 1 atmósfera o superior, pero es preferiblemente más baja que 100 atmósferas.

313635



5 El procedimiento del presente invento se lleva a cabo ventajosamente de una manera continua, tal como por ejemplo disolviendo los componentes de catalizador y los monómeros a copolimerizar en un medio inerte apropiado, haciendo pasar esta solución a través de un espacio de polimerización a una velocidad apropiada, añadiendo monómeros y componentes de catalizador recientemente preparados a una parte de la solución que abandona el espacio de polimerización y recirculando esta parte al espacio de polimerización.

10 El mezclado de los componentes de catalizador y de los monómeros con la solución que contiene el polímero se puede llevar a cabo convenientemente en la tubería de alimentación para el espacio de polimerización, preferiblemente por medio de un mezclador de intercalado en la conducción. De esta manera dicho mezclado se puede completar muy rápidamente, utilizando una cantidad de energía relativamente pequeña comparada con el mezclado en un reactor de polimerización o en un recipiente de mezclado, separado.

15 Ya que los componentes de catalizador son mezclados entre sí, y preferiblemente también con los monómeros, fuera del espacio de polimerización, el catalizador es ya muy activo al penetrar en éste. Se ha encontrado que como resultado de éste el tiempo de permanencia en el espacio de polimerización puede ser mucho más corto que en otros procedimientos en los que dicho espacio se utiliza también para mezclar los componentes de catalizador y los monómeros. Cuando se aplica el presente invento, los tiempos de polimerización pueden ser de menos de 1 minuto y frecuentemente este tiempo puede ser sólo de 10-20 segundos.

313635



5 Como otra consecuencia de la utilización del invento, el tamaño del recipiente de polimerización puede ser reducido grandemente, ya que no se necesita agitar en dicho recipiente, lo que mejora grandemente la economía del procedimiento. Incluso es posible no utilizar en absoluto un recipiente especial de polimerización, y de acuerdo con una realización preferida del procedimiento según el invento, la polimerización se lleva a cabo haciendo pasar simplemente la mezcla de los componentes de catalizador y de los monómeros, a la temperatura deseada, a través de una tubería de longitud apropiada. En este caso el mezclado de los componentes de catalizador, del polímero insaturado y de los monómeros se puede llevar a cabo en la primera parte de la misma tubería.

15 El invento tal como se reivindica deberá ser interpretado por esto como que incluye la realización específica en la que el polímero insaturado es mezclado con los componentes de catalizador en la misma conducción en la que tiene lugar la polimerización.

20 Es también una ventaja del procedimiento de acuerdo con el presente invento que, en comparación con otros procedimientos, el compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado se pueden utilizar en proporciones molares relativamente bajas sin perjudicar la actividad del catalizador. Preferiblemente, dichos compuestos se utilizan en una proporción molar entre 6:1 y 3:1.

25 El invento será ilustrado por los siguientes ejemplos.

30 Ejemplo 1: Se llevaron a cabo un cierto número de experimentos utilizando un frasco de vidrio de 3 boas

313635



de 500 ml., provisto de un agitador y un tubo de entrada de gas, y que contenia 200 ml. de hexano seco, en el que se disolvieron a la temperatura ambiente, selecciones de 2 o mas de los siguientes componentes tal como lo indica la tabla seguidamente citada: $C_2H_5AlCl_2$, $VOCl_3$, dicitopentadieno (DCPD), un copolimero saturado consistente en 52% en peso de etileno y 48% en peso de propileno, un copolimero insaturado consistente en 51% en peso de etileno, 45% en peso de propileno, y 4% en peso de DCPD, y una mezcla gaseosa consistente en 50% en volumen de etileno y 50% en volumen de propileno. Estas sustancias se añadieron en cantidades tales que las concentraciones finales de $C_2H_5AlCl_2$, $VOCl_3$, y DCPD en el liquido eran de 10,2 y 15 mili-moles por litro, respectivamente, y las de los copolimeros de 2 g. por litro, estando el hexano virtualmente saturado con la mezcla gaseosa.

Los resultados se muestran en la tabla. En esta tabla un signo "mas" indica que sustancias se añadieron en cada experimento, mostrandose la formación o no formación de un precipitado por un signo "mas" o un signo "menos". Las sustancias fueron añadidas en el orden en que se mencionan en la tabla de izquierda a derecha.

25

313635

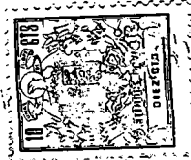


Experimento	$C_2H_5AlCl_2$	Mezcla gaseosa de etileno/propileno	Copolimero saturado	Copolimero insaturado	$VOCl_3$	DOPD	Precipitado
A	+				+		+
B	+				+	+	+
C	+	+			+		-
D	+	+			+	+	+
E	+	+	+		+	+	+
F	+	+		+	+	+	-
G	+			+	+	+	-
H	+			+	+		-

313635

1

313635



En cada uno de los experimentos A, B y D se formó un precipitado cuando los dos componentes de catalizador $C_2H_5AlCl_2$ y $VOCl_3$ fueron puestos juntamente, en presencia o no del hidrocarburo con mas de un doble enlace (DCPD). Sin embargo, cuando tambien estaba presente un copolimero insaturado, no se formó precipitado (Experimento F, G y H). Es curioso que la formación de un precipitado no se pueda evitar por la adición de un copolimero saturado (experimento E).

Ejemplo 2: Se repitieron los experimentos del ejemplo 1 con la diferencia de que, en lugar de ciclopentadieno, se utilizó ciclooctadieno como monomero. Los resultados fueron los mismos. Aqui, tambien, la formación de un precipitado se pudo evitar solo por la presencia de un polimero insaturado.

Ejemplo 3: Se llevaron a cabo dos series de experimentos de la misma manera que en el ejemplo 1 con la diferencia de que, en lugar de $C_2H_5AlCl_2$, se utilizó $(C_2H_5)_2AlCl$ en una serie y triisobutil aluminio en la otra. Los resultados fueron los mismos.

Ejemplo 4: De la misma manera que en el ejemplo 1, se llevaron a cabo dos series de experimentos en los que, sin embargo, en lugar de $VOCl_3$, se utilizó VCl_4 en una serie y $VO(OC_4H_9)_3$ en la otra. Los resultados fueron identicos.

Ejemplo 5: En una polimerización continua de una mezcla de etileno, propileno y dicilopentadieno, los componentes de catalizador $C_2H_5AlCl_2$ y $VOCl_3$, ambos disueltos en hexano, fueron mezclados en la conducción de alimentación al reactor a una temperatura de $-20^{\circ}C$ en una concentración tal que la mezcla de catalizador que penetraba en el reactor

313635



5 contenia 100 milimoles de $C_2H_5AlCl_2$ y 10 milimoles de $VOCl_3$ por litro de hexano. Dentro de un minuto despues de ser mezclada, la mezcla fué hecha pasar al reactor en el que fué diluida con una cantidad de hexano que era 9 veces superior y contenia 15 milimoles de dicitlopentadieno por litro. Tambien fué hecha pasar al reactor una mezcla gaseosa que contenia 30% en volumen de etileno y 70% en volumen de propileno. La polimerización se llevó a cabo a una presión de 1-atmosfera manometrica y a una temperatura de 30°C.

10 Despues de un tiempo de permanencia medio de aproximadamente 30 minutos, el polimero fué descargado de manera continua. Esta solución contenia 26 g. del copolimero insaturado de etileno-propileno-dicitlopentadieno por litro.

15 Se repitió el mismo experimento con la diferencia de que los componentes de catalizador fueron mezclados entre si en presencia de 2 g. de un copolimero insaturado consistente en etileno, propileno y dicitlopentadieno (52,44 y 4% en peso, respectivamente) por litro de hexano, Ahora, la mezcla de reacción contenia mucho mas copolimero,

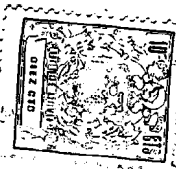
20 a saber 33 g/litro. Ademas, el reactor estaba mucho mas limpio despues de este experimento que en el primer caso.

Ejemplo 6: En una polimerización continua de una mezcla de etileno, propileno y dicitlopentadieno, dos corrientes iguales de heptano que contenia 5 milimoles de

25 $C_2H_5AlCl_2$ y una mezcla de 0,5 milimoles de $VOCl_3$ y 30 milimoles de dicitlopentadieno, respectivamente, por litro, fueron mezcladas inmediatamente antes del reactor de polimerización a una temperatura de 23°C y fueron hechas pasar seguidamente al reactor en que, a 2 atmosferas manometricas y 30°C, la mezcla fué puesta en contacto con una mezcla

30

31363



gaseosa consistente en 70% en volumen de propileno y 30% en volumen de etileno. Se continuó la polimerización durante 60 horas, durante cuyo tiempo se formaron 1600 g. de polímero, 11 g. del cual se adhirieron a la pared del reactor.

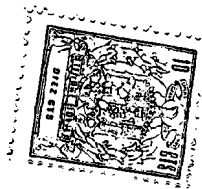
5 Si el copolímero insaturado de etileno, propileno y dicitopentadieno del ejemplo 5 se añadía a la solución de $C_2H_5AlCl_2$ en heptano, se formaban 1900 g. de polímero, del cual solo 1 g. se adhería a la pared del reactor.

10 Ejemplo 7: Se llevó a cabo una polimerización continua de una mezcla de etileno, propileno y dicitopentadieno en el aparato que se ha dibujado esquemáticamente en la figura.

El aparato comprende un circuito cerrado que comprende una tubería 1 con un diámetro interior de 50 mm y una longitud de 6 m, una bomba de circulación 8 y un mezclador 2 intercalado en la conducción. El aparato está provisto además con tuberías de alimentación 3,4 y 5, que conducen al mezclador 2 intercalado en la conducción, una tubería de alimentación 6, que conduce a la tubería 1, y una tubería de salida 7.

20 A través de la tubería 6 se cargó continuamente en la tubería 1 una mezcla de gasolina, etileno y propileno a una velocidad de 190 litros de gasolina, 220 moles de etileno y 830 moles de propileno por hora. A través de las tuberías, 3, 4 y 5, respectivamente, se alimentaron por hora 0,8 moles de sesquicloruro de aluminio, 0,08 moles de oxitricloruro de vanadio y 6,75 moles de dicitopentadieno, disueltos cada uno de ellos en 3 litros de gasolina, dentro del mezclador 2 intercalado en la conducción, en el que fueron mezclados íntimamente entre sí, con el propileno y etileno

313635



recientemente introducidos y haciendo circular el polímero
previamente formado. La bomba de circulación 8 fue regula-
da a una velocidad tal que dió un caudal de 1000 litros
por hora. El tiempo medio de permanencia de los reacciona-
5 tes en el circuito fué de aproximadamente 2,5 minutos. La
presión en el circuito se mantuvo a 10 atmosferas manomé-
tricas y la temperatura a 25°C. La reacción de polimeriza-
ción comenzó inmediatamente despues de que los reacciona-
tes hubieron sido mezclados en el mezclador intercalado
10 en la conducción, y se completó practicamente dentro de
una distancia de aproximadamente 1m. desde el mezclador 2
intercalado en la conducción, de manera que el tiempo real
de polimerización fué de aproximadamente 45 segundos. La
solución de polímero formado fué retirada continuamente
15 del circuito a traves de la tubería 7. A partir de la solu-
ción se obtuvo un terpolímero con un rendimiento de 8750 g.
por hora y con contenidos en etileno, propileno y dicitclo-
pentadieno de 56, 40 y 4% en peso, respectivamente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
20 en Holanda, el 2 de Junio de 1964 núm. 6406167, se acoge
a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre
Propiedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de paten-
30 te de invención en España, por veinte años son los siguientes:

313635

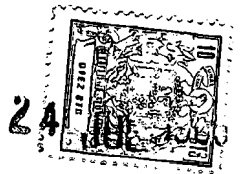


1.- Un procedimiento para preparar un copolímero insaturado, en el que se polimeriza en la fase líquida una mezcla de al menos un alqueno-1 con la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol, arilo, aralcohol o alcarilo, o un cicloalqueno, y al menos un hidrocarburo con más de un doble enlace, con ayuda de un catalizador de coordinación que contiene un compuesto organometálico de un metal de los grupos I, II, III o del grupo IV B y un compuesto de un metal pesado de los grupos IV A a VII A o del grupo VIII del sistema periódico de los elementos según Mendeleef, caracterizado porque se mezclan dichos componentes de catalizador en un medio líquido en presencia de una cantidad de un polímero insaturado soluble tal que no se forme ningún precipitado y se introducen subsiguientemente en el espacio de polimerización.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se hace uso, para la mezcla con los componentes del catalizador antes de la entrada en el espacio de polimerización, del copolímero insaturado que se forma en la polimerización.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se utiliza el polímero insaturado mezclado con los componentes del catalizador en una cantidad de 20-200 mg por milimol del componente organometálico del catalizador.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador contiene un compuesto de aluminio orgánico y un compuesto de vanadio.



313635

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero insaturado contiene etileno, propileno y un hidrocarburo con dos o más dobles enlaces no conjugados.

5 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los monómeros copolimerizados incluyen cualquiera de los alquenos-1 específicamente identificados aquí.

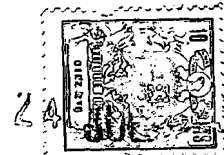
10 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los monómeros copolimerizados incluyen cualquiera de los cicloalquenos específicamente identificados aquí.

15 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los monómeros copolimerizados incluyen cualquiera de los hidrocarburos con más de un doble enlace específicamente identificados aquí.

20 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se mezclan también con los componentes del catalizador todas o partes de las cantidades totales de los monómeros, en la proporción en que han sido introducidos en la zona de reacción.

25

313635



10.- Un procedimiento para preparar un copolime-
ro insaturado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en el dibujo que se acompaña y con los
fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 JUL 1955

P.A.

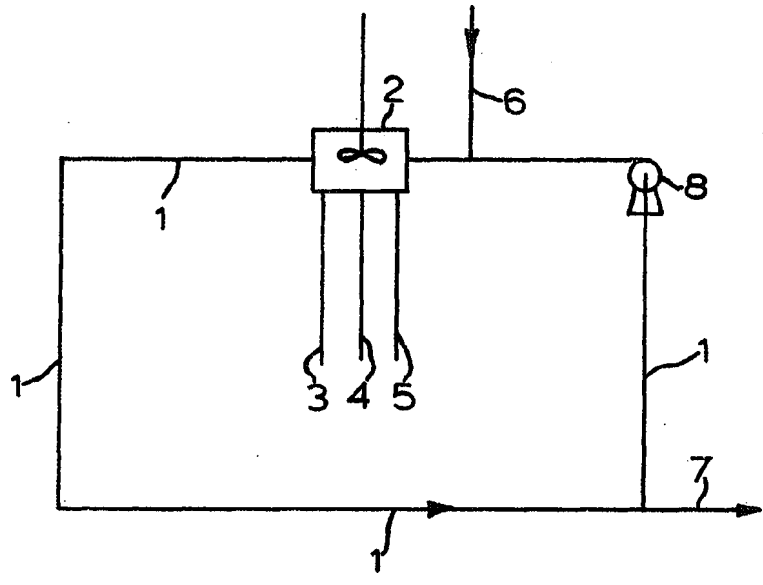
Alberto de Elzabur
Por Poder

M. O. G.

ESCAI A VARIABLE



373633



Affaire de Etalonnage
[Handwritten signature]