



21

321020

CASE U.475/b

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 300.675",
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE PESO MOLE-
GULAR ELEVADO", a favor de la firma italiana MONTECATINI
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,
domiciliada en Milan (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la solicitud de patente principal n° 300.675, de-
positada en 5 junio 1964, se habia revelado una nueva clase
de copolimeros lineales, amorfos y vulcanizables de etileno
y/o alfa-olefinas y polienos alifaticos, provistos por lo
5. menos de tres enlaces dobles, uno de los cuales, por lo
menos, es del tipo de vinilo, como en particular el decaetrie-
no-1,4,9.

**POOR
QUALITY**



321020

La peticionaria habia revelado además una nueva clas de copolímeros de etileno y/o alfa-olefinas con polienos alifáticos del tipo antes mencionado que contienen grupos arílicos como substituyentes.

5. Esta solicitud de patente se refiere en particular a copolímeros de etileno y/o alfa-olefinas y decatrienos-1,4,9-aril-substituidos.

Estos copolímeros, en los que cada una de las unidades monoméricas derivadas de los polienos utilizados como comómeros contiene por lo menos una insaturación residual, dan, mediante vulcanización con azufre, elastómeros que manifiestan buenas propiedades mecánicas.

Ahora se ha descubierto, conforme al invento aqui expuesto, que los mismos resultados que se han descrito en la solicitud de patente principal y en la primera adición a ella, pueden obtenerse cuando se emplea como comómero n-decatrieno-1,5,9.

Este monómero es de fácil asequibilidad, porque puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar bromuro de alil-magnesio y 1,4-diclorobuteno-2.

Junto con n-decatrieno-1,5,9, las monoolefinas alifáticas elegidas entre el etileno y las alfa-olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, pueden usarse en la preparación de los copolímeros de acuerdo con este inven-

321020



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

- Copolimerizando, por ejemplo, una mezcla de etileno, propileno y/o buteno-1 con n-decatrieno-1,5,9, se obtiene un polimerizado bruto constituido por macromoléculas insaturadas, en cada una de las cuales se hallan, distribuidas a? azar, unidades monoméricas de etileno, propileno y/o buteno-1, así como de decatrieno. Cada unidad monomérica derivada de la polimerización del polieno contiene todavía, por lo menos, una insaturación libre. Estos copolímeros, cuando se examinan por espectrografía infrarroja, muestran, en efecto, la presencia de insaturaciones.

- Tales insaturaciones constituyen puntos reactivos para ulteriores reacciones que hayan de realizarse sobre el copolímero. Por ejemplo, como ya se ha descrito en el caso de los copolímeros de las solicitudes de patente anteriores, permiten la vulcanización por medio de mezclas que contengan azufre del tipo de las que se usan corrientemente para los cauchos insaturados. O bien, los enlaces dobles presentes en las macromoléculas pueden, por ejemplo después de oxidación con ozono, dar lugar a grupos polares, tales como grupos carbonílicos, que a su vez pueden constituir puntos reactivos para reacciones ulteriores (por ejemplo, vulcanización con substancias básicas polivalentes) y utilizarse



321620

para mejorar la adherencia del polímero. Los enlaces dobles pueden utilizarse también en reacciones de adición con hidruros metálicos, por ejemplo LiH , NaBH_4 , $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, etc. Los átomos de metal a carbono así formados pueden

5. a su vez servir para reacciones sucesivas,

Los copolímeros objeto de este invento tienen estructura fundamentalmente lineal, como lo demuestra el hecho de que manifiestan propiedades, tales como, en particular, el comportamiento viscoso, que son prácticamente idénticas a

10. las de los copolímeros lineales conocidos, por ejemplo los copolímeros lineales de etileno-alfa-olefina.

Su peso molecular, determinado por vía viscosimétrica, es superior a 20.000. De hecho poseen una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C o en tolueno a 30°C ,

15. superior a 0,5.

Su composición puede definirse como práctica homogénea y las diversas unidades monoméricas están distribuidas en ella al azar.

Una confirmación de la homogeneidad de dichos copolí-
20. meros la proporciona el hecho de que pueden obtenerse productos bien vulcanizados utilizando los procedimientos que se emplean normalmente para curar los cauchos insaturados.

Los enlaces dobles existentes en los copolímeros objeto de este invento manifiestan una reactividad muy elevada
25. da en el proceso de vulcanización con mezclas a base de azu-



321020

fre y acelerantes, hasta el punto de que las hace vulcanizables no solamente con mezclas del tipo de las utilizadas con los cauchos de insaturación baja, como por ejemplo el caucho butilo, sino también con los cauchos de insaturación alta,

5. como el caucho natural o el SBR.

De ahí se deriva la posibilidad de covulcanizar estos copolímeros con cauchos muy insaturados, mejorando así en considerable extensión la resistencia de dichos cauchos a los ácidos y a los oxidantes.

10. Como conformación del hecho de que las insaturaciones están bien distribuidas a lo largo de la cadena macromolecular de los copolímeros objeto de este invento, los vulcanizados obtenidos de ellos, a diferencia de los polímeros como tales, que son completamente solubles en n-heptano hirviendo, resultan completamente insolubles en los disolventes orgánicos, como los hidrocarburos alifáticos, y pueden embeberse solo en grado limitado con algunos disolventes aromáticos.

15. Los cauchos vulcanizados obtenidos muestran muy buena resistencia mecánica y escasa deformación después de la rotura; en particular, muestran alargamientos elásticos muy reversibles y, en especial si se usan en la mezcla rellenos de refuerzo como el negro de humo, muestran también resistencias elevadas a la tracción.

20. Los copolímeros como tales, o sea sin vulcanizar, tienen las propiedades de los elastómeros no vulcanizados,

- 25.



321020

en el sentido de que manifiestan escaso módulo elástico inicial y alargamientos muy elevados en la rotura.

Los elastómeros obtenidos por curado pueden emplearse con ventaja, dadas sus altas características mecánicas, en

5. la preparación de artículos manufacturados y diversos artículos, tales como tuberías, tubos internos, cintas, láminas, hilos elásticos, etc.

Los copolímeros de acuerdo con este invento pueden extenderse o plastificarse, de manera ya conocida, con

10. aceites hidrocarburos. Aunque se usan de preferencia los aceites parafínicos y nafténicos, también pueden emplearse los aceites aromáticos.

Los sistemas catalíticos que pueden usarse en la preparación de los copolímeros objeto de este invento son los

15. mismos que se han descrito en la solicitud de patente principal y en la primera adición a ésta.

Se preparan a partir de compuestos organometálicos, o hidruros de metales del grupo 1º, 2º o 3º, o compuestos organometálicos complejos, o hidruros complejos de metales

20. de los grupos 1º y 3º, y de compuestos de metales de transición del grupo 4º o 5º.

En la preparación del catalizador, pueden usarse compuestos o hidruros metaloorgánicos, tales como alquilos de litio, hidruro de litio, tetraalquilos de litio-aluminio, hidruros

25. alquílicos de litio-aluminio, hidruro de litio-aluminio,



- 7 -

321020

- dialquilos de berilio, haluros alquílicos de berilio, diarilos de berilio, dialquilos de zinc, hidruros alquílicos de zinc, hidruro de zinc, hidruro cálcico, dialquilos de cadmio, diarilos de cadmio, haluros alquílicos de zinc,
5. trialquilos de aluminio, monohaluros dialquílicos de aluminio, dihaluros monoalquílicos de aluminio, sesquihaluros alquílicos de aluminio, alquilarilos de aluminio, alquilenos de aluminio, cicloalquilos de aluminio, cicloalquilalquilos de aluminio, arilos de aluminio, alquilarilos de aluminio, hidruros
 10. alquílicos de aluminio, halohidruros de aluminio, alcóxidos dialquílicos de aluminio, alquilalcoxihaluros de aluminio y complejos de los compuestos organometálicos antes mencionados con bases Lewis, de preferencia débiles. Como ejemplos de compuestos pertenecientes al grupo antes mencionado,
 15. cabe citar: el butil-lítico, el tetrabutilo de litio-aluminio, el tetrahexilo de litio-aluminio, el dihidruro diisobutílico de litio-aluminio, el dietil-berilio, el cloruro metílico de berilio, el dimetilo de berilio, el di-n-propilo de berilio, el diisopropilo de berilio, el di-n-butilo de
 20. berilio, el di-terci-butilo de berilio, el difenilo de berilio, el dimetilo de zinc, el diisobutilo de cadmio, el difenilo de cadmio, el trietilo de aluminio, el triisobutil-aluminio, el trihexil-aluminio, el monocloruro dietílico de aluminio, el monoyoduro dietílico de aluminio, el
 25. monofluoruro dietílico de aluminio, el monocloruro diisobu-



321020

- tfílico de aluminio, el dicloruro monoetilico de aluminio, el sesiquicloruro etílico de aluminio, el butenil-dietilo de aluminio, el isohexenildietil-aluminio, el 2-metil-1,4--di-(diisobutilaluminio)-butano, el tri-(ciclopentilmetil)-
5. -aluminio, el tri-(dimetilciclopentilmetil)-aluminio, el trifenil-aluminio, el tritolil-aluminio, el monocloruro de (diciiclopentilnetil)-aluminio, el monocloruro de dietil--aluminio en complejo con anisol, el monohidruro de dietil--aluminio, el monohidruro de diisobutil-aluminio, el di-
10. hidruro de monoetil-aluminio, el clorhidruro de aluminio, el monoetóxido monocloromonoetilico de aluminio, el propóxido dietílico de aluminio, el óxido dietilamílico de aluminio, el nonopropóxido de monocloromonopropil-aluminio y el monoetóxido de monocloromonopropil-aluminio,
15. Junto con los compuestos o hidruros organometálicos antes mencionados, en la preparación del catalizador se utilizan, como se ha dicho antes, compuestos de metales de transición del grupo IV o V, en particular compuestos de titanio, niobio, tan_tálio o vanadic.
20. Los compuestos de titanio, de preferencia solubles en los hidrocarburos, que pueden emplearse en la preparación del catalizador son los haluros (tales como por ejemplo $TiCl_4$ y TiI_4) y los compuestos en los que una, por lo menos,



321020

- de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (en particular, oxígeno o nitrógeno) ligado a un grupo orgánico, como por ejemplo los alcoholatos y haloalcoholatos de titanio, el acetilacetato de titanio y los tetrahydro-
5. furanatos, eteratos, aminatos, piridinato y quinolinatos de tricloruro y tetracloruro de titanio. Los compuestos de niobio y tantalio que pueden usarse son los haluros y los oxihaluros, así como los compuestos en que el niobio o el tantalio están ligados por una valencia, por lo menos, a un
10. heteroátomo, en particular nitrógeno u oxígeno, unido a un grupo orgánico.

Ejemplos, no limitativos, de los citados compuestos son:

- $NbCl_5$, $NbCl_4$, $NbOCl_3$, $NbBr_5$, $NbOBr_3$, $TaCl_4$, $TaCl_5$, $TaOCl_3$,
15. $TaBr_5$, $TaOBr_3$, $NbAcO_2(OC_2H_5)_2$, $NbAcCl_2(OH_3)_2$, $TaAcCl_2(OC_2H_5)_2$ (donde Ac es el radical acetilacetato).

- Los compuestos de vanadio, de preferencia solubles en los hidrocarburos, para usar en la preparación del catalizador son los haluros y los oxihaluros (como, por ejemplo, VCl_4 ,
20. $VOCl_3$ y VBr_4) y los compuestos en que una, por lo menos, de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (en particular, oxígeno o nitrógeno) unido a un grupo orgánico, como por ejemplo el triacetilacetato y el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato de vanadio y
25. los halogenacetilacetatos, alcoholatos, haloalcoholatos,



321020

tetrahidrofuranatos, aninatos, piridinatos y quinolinatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y tricloruro de vanadilo.

Pueden usarse también compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos, elegidos entre las sales orgánicas, 5. como por ejemplo el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.

En la práctica, para obtener los mejores resultados debe actuarse en presencia de sistemas catalíticos halogenados en los que uno, por lo menos, de los componentes contenga 10. átomos de halógeno.

Los mejores resultados se obtienen en la práctica cuando se usan en la preparación del catalizador compuestos de vanadio.

La copolimerización puede efectuarse a temperaturas que 15. van de -80° a 125°C . En caso de usarse catalizadores preparados a base de triacetilacetato de vanadio, halogenacetilacetatos de vanadilo o, en general, un compuesto de vanadio, tal como, además de los ya citados, VCl_4 o VOCl_3 , en presencia de haluros alquílicos de aluminio, para obtener 20. grandes rendimientos de copolímero por unidad en peso de catalizador usada, es conveniente efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas del orden de 0° a -80°C , y preferentemente de -10° a -50°C .

25. Procediendo en estas condiciones, los catalizadores manifiestan mucha mayor actividad que los mismos sistemas



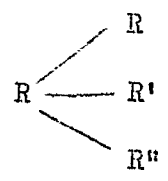
321020

catalíticos preparados a temperaturas más elevadas. Además, actuando en la escala de temperatura baja antes citada, la actividad de los catalizadores se mantiene prácticamente inalterada con el tiempo.

- 5. Cuando se usan catalizadores preparados a base de un haluro alquílico de aluminio y triacetilacetato de vanadio o alcoholatos o haloalcoholatos de vanadilo, a temperaturas entre 0°C y 125°C, para obtener grandes rendimientos de copolímero es conveniente actuar en presencia de agentes formadores de complejo particulares, elegidos entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias o las fosfinas trisustituidas que contienen por lo menos un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático.

- 10. El agente formador de complejo puede ser un éter de la fórmula RYR', donde Y es oxígeno o azufre y R y R' representan un grupo alquílico, lineal o ramificado, que tiene 1 a 14 átomos de carbono o un núcleo aromático provisto 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.

- 15. El agente formador de complejo puede ser una amina terciaria de la fórmula



- 20. 25.



321020

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

- 5. El agente formador de complejo puede ser también una fosfina terciaria



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

La cantidad de agente formador de complejo está comprendida preferentemente entre 0,05 y 1 mol por mol de haluro

- 20. alquílico de aluminio.

La actividad de los catalizadores utilizados en el procedimiento que aquí se expone varía al variar la proporción molar entre los compuestos empleados en la preparación del catalizador. En efecto, se ha comprobado que utilizando,

- 25. por ejemplo, trialquilos de aluminio y haluros u oxihaluros



321020

de vanadio, es ventajoso utilizar catalizadores en los que la relación entre los moles de los trialquilos de aluminio y los moles del compuesto de vanadio sea de 1 a 5, y preferentemente de 2 a 4. Aunque, cuando se usan monocloruro

5. dietílico de aluminio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) y triacetilacetato de vanadio (VAc_3) los mejores resultados se obtienen con una proporción molar de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ a VAc_3 entre 2 y 20, y preferentemente entre 4 y 10.

- La copolimerización puede efectuarse en presencia de un
10. disolvente hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, constituido, por ejemplo, por butano, pentano, n-heptano, diclohexano, benceno, tolueno, xileno o mezclas de ellos.

- También pueden emplearse como disolventes hidrocarburos halogenados, como por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo,
15. mo, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenceno, etc.

- Pueden lograrse coeficientes de copolimerización particularmente altos cuando la copolimerización se efectúa en ausencia de disolvente inerte, empleando los monómeros en estado líquido; por ejemplo, en presencia de una solución
20. etilénica en la mezcla de alfa-olefinas y n-decatrieno-1,5,9- que se mantiene en estado líquido.

- Para obtener copolímeros de composición muy homogénea, la proporción entre las concentraciones de los monómeros que han de copolimerizarse existentes en la fase reaccional
25. líquida deben mantenerse constantes, o por lo menos tan constantes como sea posible, durante la copolimerización.



321020

Con tal fin, puede resultar conveniente efectuar la copolimerización de manera continua, por alimentación y descarga continuas de una mezcla monomérica de composición constante y actuando con grandes velocidades espaciales.

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

10. En el caso de que se deseen copolímeros amorfos de n-decatrieno-1,5,9 con etileno y propileno, debe mantenerse en la fase líquida reaccional una proporción molar entre el etileno y el propileno que sea inferior, o a lo sumo igual, a 1:4, lo que corresponde a una proporción molar de etileno a propileno de 1:1 en la fase gaseosa, en condiciones normales.

15. Se prefieren de ordinario las proporciones molares en la fase líquida entre 1:200 y 1:4.

20. En el caso de usarse buteno-1 en lugar de propileno, la proporción molar de etileno a buteno debe ser inferior, o a lo sumo igual, a 1:20, lo que corresponde a una proporción molar entre etileno y buteno-1, en la fase gaseosa, de 1:1,5, en condiciones normales.

25. Se prefieren de ordinario las proporciones molares en la fase líquida entre 1:1000 y 1:20. Actuando en estas condiciones, se obtiene terpolímeros amorfos que contienen menos del 75% aproximadamente, en moles, de etileno.



321020

Quando se sobrepasan estos valores, el terpolímero muestra cristalinidad del tipo polietilénico.

El límite inferior del contenido de etileno no es crítico, aunque resulta preferible que los terpolímeros contengan 5. por lo menos 5%, en moles, de etileno. El contenido de alfa-olefina en el terpolímero amorfo puede variar, preferentemente, entre un mínimo de 5% en moles y un máximo de 95% en moles.

El contenido de decatrieno en el terpolímero está com- 10. prendido preferentemente entre 0,1 y 30%, en moles. Este límite superior puede aumentarse, pero, sobre todo por motivos económicos, la introducción en el terpolímero de un contenido de polieno superior al 30% en moles no es aconsejable. En cambio, cuando se deseen copolímeros binarios 15. amorfos de etileno y n-decatrieno-1,5,9, el contenido de decatrieno debe ser superior a 25% en moles.

Los ejemplos que siguen ilustran con detalle el invento sin limitar su alcance.

20.

EJEMPLO 1.

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 tubos para admisión y salida 25. de gas. El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo

321020

del aparato 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 200 cc de n-heptano anhidro y 3 cc

5. de n-decatrieno-1,5,9.

Por el tubo de admisión de gas se inyecta una mezcla de etileno y propileno 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 prepara el catalizador, actuando a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 0,5 milimoles de tricloruro de vanadilo y 2,5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 25 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación
15. mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno y propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

18 minutos después de añadir el catalizador, se detiene la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen
20. 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica el producto por tratamientos repetidos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua y se le coagula en acetona.

Después de secar en vacío, se obtienen 4,3 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene el aspecto
25. de un elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.



321020

El análisis por espectrografía infrarroja muestra la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y enlaces dobles trans (banda en 10,35 micras). La proporción molar de etileno a propileno es aproximadamente igual a 1.

5. En una mezcladora de rodillos para laboratorio se mezclan 100 partes en peso del terpolímero con 50 partes de negro de humo HAF, 5 partes de óxido de zinc, 1,5 partes de azufre, 1,5 partes de monosulfuro de tetrametilurano y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

10. Se vulcaniza la mezcla en una prensa a 150°C durante 60 minutos. Se obtiene una hoja vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	246 kg/cm ²
15. al alargamiento en la rotura	440%
módulo a 200%	69 kg/cm ²
módulo a 300%	152 kg/cm ²
deformación residual	10%

20. 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 200 cc de n-heptano anhidro y 3 cc de n-decatrieno-1,5,9. Por el tubo de admisión de gas se
25. envía una mezcla de propileno y etileno con una proporción



321020

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 nitrógeno, por reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de

5. vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio en 25 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

10. a la velocidad de 300 litros normales por hora.

Cuatro minutos después de introducido el catalizador, se detiene la reacción por adición de 100 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 8,2 g de 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.

20. El análisis por espectrografía infrarroja manifiesta la presencia de grupos vinílicos (bandas en 10 y 11 micras) y de enlaces dobles trans (bandas en 10,35 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente.

Se vulcaniza el terpolímero con la misma mezcla y los mismos procedimientos que en el ejemplo 1. Se obtiene una

- 25.



321020

hoja vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	200 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	400%
5. módulo a 200%	69 kg/cm ²
módulo a 300%	142 kg/cm ²
deformación residual	10%.

EJEMPLO 3.

10. En el mismo reactor que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a la temperatura constante de -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 5 cc de n-decatrieno-1,5,9. Por el tubo de admisión de gas se inyecta 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 nitrógeno, por reacción de 1,4 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 7 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 30 cc de tolueno anhidro.

20. El catalizador así formado se mantiene a -20°C durante 5 minutos y luego se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

25. 11 minutos después de introducir el catalizador, se detiene la reacción por adición de 10 cc de metanol que



321020

contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y se aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

- Después de secar en vacío, se obtiene 12,1 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, que tiene aspecto de elastómero sin vulcanizar y que resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.
- 5.

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

Se vulcanizan los terpolímeros con la misma mezcla y el mismo procedimiento que en el ejemplo 1. Se obtiene una hoja vulcanizada de las características siguientes:

- 15.
- | | |
|---------------------------|------------------------|
| resistencia a la tracción | 170 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 440% |
| módulo a 200% | 61 kg/cm ² |
| módulo a 300% | 115 kg/cm ² |
20. deformación residual 12%.



321020

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 27.162/64 del 22 de diciembre de 1964.

5.
 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 300.675, por "Procedimiento para preparar copolímeros de peso molecular elevado", esencialmente insaturados, amorfos y fundamentalmente lineales, de n-decatrieno-1,5,9
10. con uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas alifáticas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, los cuales copolímeros están constituidos por macromoléculas que contienen insaturaciones y formados por
15. unidades monoméricas que se derivan de cada uno de los monómeros empleados, mientras cada unidad monomérica se deriva de n-decatrieno-1,5,9 que contiene por lo menos un enlace doble libre, o bien por macromoléculas que contienen unidades de etileno, propileno y/o buteno-1 y n-decatrieno-
20. 1,5,9, que se caracterizan por polimerizarse la mezcla monomérica en presencia de un catalizador obtenido de:



21

- 22 -

321020

- a) compuestos de metales de transición del grupo IV o V,
- b) compuestos organometálicos, o hidruros de metales del grupo I, II o III, o compuestos organometálicos complejos o hidruros complejos de metales del grupo I y III.

5.

2. Mejoras, como se define en la reivindicación 1, caracterizadas por polimerizarse la mezcla monomérica en presencia de un catalizador halogenado, en el que uno, por lo menos, de los componentes contiene átomos de halógeno.

10.

3. Mejoras, como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por obtenerse el catalizador a base de compuestos de titanio, niobio, tantálio o vanadio.

15.

4. Mejoras, como se define en la reivindicación 3, caracterizadas por obtenerse el catalizador a base de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos.

20.

5. Mejoras, como se define en la reivindicación 4, caracterizadas por obtenerse el catalizador a base de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos y elegidos en el grupo constituido por los haluros y oxihaluros



21 01

321020

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) unido a un grupo orgánico.

5.

6. Mejoras como se define en la reivindicación 3, caracterizados por obtenerse el catalizador a base de compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos y elegidos entre las sales orgánicas y, preferentemente,

10. en el grupo constituido por el triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.

7. Mejoras, como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por obtenerse el catalizador a base de

15. un compuesto elegido entre: los alquilos de litio, el hidruro de litio, los tetraalquilos de litio-aluminio, los hidruros alquílicos de litio-aluminio, el hidruro de litio-aluminio, los dialquilos de berilio, los haluros alquílicos de berilio, los diarilos de berilio, los dialqui-

20. los de zinc, los haluros alquílicos de zinc, el hidruro de zinc, el hidruro cálcico, los dialquilos de cadmio, los diarilos de cadmio, los haluros alquílicos de zinc, los trialquilos de aluminio, los monohaluros dialquílicos de

21 DI



- 24 -

321020

- aluminio, los dihaluros monoalquílicos de aluminio, los sesquihaluros alquílicos de aluminio, los alquenilos de aluminio, los alquilenos de aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los cicloalquilalquilos de aluminio, los
5. arilos de aluminio, los alquilarilos de aluminio, los hidruros alquílicos de aluminio, los hidruros halogenados de aluminio, los alcóxidos dialquílicos de aluminio, los haluros de alquilalcoxi-aluminio y los complejos de los compuestos orgánicos de aluminio mencionados antes con
10. bases Lewis, de preferencia débiles.

8. Mejoras, como se define en las reivindicaciones 2, 5 y 7, caracterizadas por obtenerse el catalizador a partir de:

15. a) un compuesto de vanadio halogenado, soluble en los hidrocarburos,
- b) un compuesto metalorgánico, o un hidruro de un metal de los grupos I, II o III, o un compuesto organometálico complejo, o un hidruro complejo de metales de los
20. grupos I y III.

9. Mejoras, como se define en las reivindicaciones 2, 5 y 7, caracterizadas por obtenerse el catalizador a



321020

partir de:

- a) un compuesto de vanadio exento de halógeno,
 - b) un compuesto organometálico provisto de halógeno,
o un hidruro de un metal de los grupos I, II y III,
5. o un compuesto organometálico complejo, o un hidruro complejo de metales de los grupos I y III.

10. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas por efectuarse la polimerización a temperaturas que abarcan de -80°C a 125°C .

11. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1, 2 y 10, caracterizado por usarse catalizadores obtenidos a base de un compuesto de vanadio y un haluro alquílico de aluminio y por efectuarse tanto la preparación del catalizador como la polimerización a temperaturas entre 0° y -80°C , y preferentemente entre -10° y 50°C .

12. Mejoras, como se define en las reivindicaciones 1, 2, 9 y 10, caracterizados por utilizarse un catalizador obtenido de un compuesto de vanadio (elegido entre el triacetilacetato de vanadio y los trialcoholatos y haloalcoholatos de vanadilo) y un haluro alquílico de aluminio, y por actuarse a temperaturas entre 0° y 125° en presencia de un agente formador de complejos.

21



321020

13. Mejoras como se define en la reivindicación 12, caracterizadas por elegirse el agente formador de complejos entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias y las fosfinas trisubstituidas que contienen por lo menos un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático.

14. Mejoras como se define en la reivindicación 13, caracterizadas en que la cantidad de agente formador de complejo es de 0,05 a 1 mol por mol de haluro alquílico de aluminio.

15. Mejoras como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por emplearse catalizadores obtenidos a base de trialquilos de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio y por estar comprendida entre 1 y 5, y preferentemente entre 2 y 4, la proporción entre los moles de trialquilo de aluminio y los moles de compuesto de vanadio.

20.

16. Mejoras como se define en las reivindicaciones 2 y 3, caracterizadas por usarse un catalizador obtenido a base de monocloruro dietílico de aluminio y triacetilacetato de vanadio, estando comprendida entre



32120

2 y 20, y preferentemente entre 4 y 10, la relación entre los moles de monocloruro dietílico de aluminio y los moles de triacetilacetato de vanadio.

5. 17. Mejoras como se define en la reivindicación 3, caracterizadas por desarrollarse la polimerización en presencia de los monómeros en estado líquido y en ausencia de disolvente inerte.
10. 18. Mejoras como se define en la reivindicación 3, caracterizadas por desarrollarse la polimerización en presencia de un disolvente.
15. 19. Mejoras como se define en la reivindicación 20, caracterizadas por desarrollarse la polimerización en presencia de un disolvente hidrocarburo, elegido entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o sus mezclas.
20. 20. Mejoras como se define en la reivindicación 20, caracterizadas por desarrollarse la polimerización en presencia de un disolvente hidrocarburo halogenado.
25. 21. Mejoras como se define en la reivindicación 3, caracterizadas por efectuarse la polimerización de manera



continúa mediante la adición, periódica o continua, de los componentes del catalizador al sistema de polimerización y manteniendo constantes las relaciones de las concentraciones de los monómeros en la fase líquida.

5.

22. Mejoras, conforme a la reivindicación 1, en el procedimiento para la preparación de un copolímero amorfo de n-decatrieno-1,5,9 con etileno y propileno, caracterizadas en que la proporción molar de etileno a propileno, en la fase líquida de la reacción, es inferior, o a lo sumo igual, a 1:4.

10.

23. Mejoras, conforme a la reivindicación 1, en el procedimiento para la preparación de un copolímero amorfo de n-decatrieno-1,5,9 con etileno y buteno-1, caracterizadas en 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.

20.

24. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 300.675, por "Procedimiento para preparar copolímeros de peso molecular elevado".



- 29 -

321020

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 páginas foliadas y escritas a máquinas por una sola de sus caras.

Madrid, a **21 DIC. 1965**

p. a. **JAIME ISERN**

E.P.