

325991

PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: 278-B-67  
=====

325991



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
COPOLIMEROS DE OLEFINAS CON COMPUESTOS  
TERPENICOS".

*Solicitante:* SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,  
entidad francesa, residente en: 16, Cours  
Albert 1<sup>er</sup>, PARIS (8e), Francia.

El presente invento se refiere a un nuevo tipo de copolímeros de olefinas, particularmente de alfa-olefina con terpenos insaturados. Se trata más especialmente de copolímeros de olefinas alfa

5. con hidrocarburos terpénicos no saturados. Entre los



- nuevos copolímeros, la invención se refiere de un modo más especial a los terpolímeros obtenidos partiendo de etileno, de un alfa olefina alifática y de un terpeno, tal como mirceno, limoneno, alocimeno, pineno u otro. Los productos a que se refiere especialmente el invento, son copolímeros de peso molecular elevado, prácticamente lineares, amorfos, no saturados y vulcanizables.
- 5.
- Los terpolímeros particularmente interesantes, según el invento, se obtienen partiendo de monómeros que son por una parte, el etileno y por otra parte, un alfa olefina alifática, de fórmula general  $R-CH=CH_2$ , cuyo grupo alcohol R contiene de 1 a 6 átomos de carbono y un terpeno no saturado.
- 10.
- El invento se relaciona igualmente con el procedimiento para la preparación de estos nuevos copolímeros.
- 15.
- Ya se conoce preparar copolímeros sucedáneos del caucho partiendo de etileno y de alfa olefinas, por ejemplo, de etileno y de propileno, pero estas materias presentan el inconveniente de ser difícilmente vulcanizables debido a su saturación. Para la obtención de elastómeros vulcanizables por los medios habituales, es necesario que la molécula presente cierto grado de insaturación. El presente invento permite precisamente obtener en los nuevos copolímeros un grado de insaturación suficiente para que la vulcanización clásica por el azufre sea posible al mismo título que la vulcanización por medio de los generadores de radicales libres, particularmente
- 20.
- 25.
- 30.



los peróxidos.

- El procedimiento según el invento, permite obtener elastómeros que conservan las propiedades interesantes de los cauchos, tipo etileno-propileno, es decir, una resistencia excepcional al ozono, a las intemperies, al calor y a los agentes químicos, unida a buenas propiedades mecánicas. Estas ventajas se obtienen gracias a la elección del constituyente que aporta la insaturación, así como a la proporción bien estudiada de este constituyente en el copolímero; con respecto a este último punto de vista, los productos, según el invento, tienen cualidades particularmente interesantes cuando existe por lo menos una doble unión para 50 motivos etileno-alfa olefina particularmente para 50 motivos etileno-propileno. Por otra parte, el procedimiento, según la invención, permite distribuir la insaturación de un modo muy regular en el terpolímero, lo cual hace posible la reticulación completa y uniforme de las moléculas durante la reacción de vulcanización. En efecto, la invención produce terpolímeros que, antes de la vulcanización, se caracterizan por un estado prácticamente amorfo, lo cual indica una distribución de monómeros al azar y una ausencia de secuencias del mismo monómero. Gracias a estas cualidades, los nuevos copolímeros, una vez que se han vulcanizado, dan productos muy interesantes que pueden utilizarse para la fabricación de diferentes objetos, tales como por ejemplo, cables eléctricos, bandas transportadoras, tubos, fundas, neumáticos y otros.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



El nuevo procedimiento consiste en copolimerizar el etileno con una o varias alfa olefinas, más particularmente el propileno y una cierta proporción de uno o de varios terpenos insaturados en presencia de un catalizador de tipo Ziegler.

5. El invento puede efectuarse por el empleo de uno o varios terpenos acíclicos, particularmente de los que contienen 10, 15 o 30 átomos de carbono y por lo menos 2 dobles uniones, como por ejemplo, mirceno, ocimeno, alocimeno, beta-farneseno, escualeno, etc. También pueden emplearse terpenos monocíclicos o bicíclicos con 10 átomos de carbono; los primeros que contienen 2 dobles uniones, pueden ser tales como limoneno, terpinenos, fellandrenos, terpinoleno, etc.;

10. los segundos, con una doble unión, se representan por ejemplo, por el alfa-tuyeno, sabineno, beta-pineno, canfeno, u otros.

Los terpenos preferibles son los hidrocarburos, pero también pueden utilizarse los derivados de ácidos de alcoholes o de aldehidos terpénicos, bajo reserva, como es natural, de que estos derivados no presenten acción alguna inhibidora o destructora respecto al sistema catalítico empleado. Así, pues, se pueden utilizar, por ejemplo, derivados

20. monoterpénicos acíclicos, tales como citral, geranial, neral, etc., de la fórmula  $C_{10}H_{16}O$ ; geraniol, nerol, linalol, isómeros  $C_{10}H_{16}O$ ; farnesol o nerolidol, alcoholes de fórmula global  $C_{15}H_{26}O$ , los aldehidos correspondientes  $C_{15}H_{24}O$ , farnesal u otros. Entre los

25. derivados terpénicos cíclicos, se pueden citar, a

30.

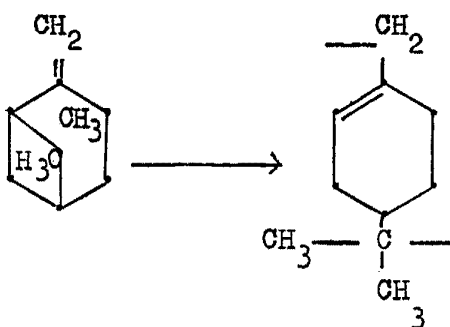




en la cadena de polímero, quedando la doble unión disponible para la reacción de reticulación.

En el caso particular del  $\beta$ -pineno la reacción de polimerización puede representarse según el esquema:

5.



10.

La copolimerización, según el invento se cataliza por los sistemas conocidos que comprenden un compuesto alcoholado de uno o de varios metales de los grupos I, II o III de la clasificación periódica de los elementos (A) y un compuesto halogenado de un metal de transición de uno de los grupos IV, V o VI (B). Tales sistemas catalíticos formados por ejemplo, por alcoholos aluminio y halogenuros de Ti, Zr, V, Mo, W, etc., se han descrito por ejemplo en la patente francesa Nº 1.121.962 del 5 de Junio de 1955 y en la patente francesa Nº 1.162.882 del 20 de Diciembre de 1956.

Para la constitución del sistema catalítico los compuestos A pueden mezclarse a los compuestos B antes de su introducción en el reactor, pudiendo así preformarse el catalizador y eventualmente "envejecido" para ser después introducido en la mezcla a polimerizar de modo continuo o discontinuo. Los compuestos A y B pueden introducirse también separada-

30.

325991 - 7 -



mente.

5. Con preferencia, el sistema catalítico comprende tales cantidades de compuestos A y B que la relación molar del metal de A al metal de transición de B esté comprendida entre 1 y 20.

10. La polimerización se efectúa en presencia de un tercer disolvente o bien con el exceso de uno de los monómeros para formar la fase líquida del medio reaccional. Los disolventes utilizables son los mismos que se utilizan habitualmente en las polimerizaciones y copolimerizaciones de las olefinas, a saber, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, por ejemplo, heptano, ciclohexano, benceno, etilbenceno o mezclas de tales disolventes.
15. También se pueden emplear hidrocarburos halogenados inertes respecto al catalizador, por ejemplo, clorobenceno, tetracloretileno.

20. La copolimerización se efectúa por regla general entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $+110^{\circ}\text{C}$ , siendo el margen preferible de  $-30^{\circ}$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ .

25. Aun cuando las presiones usualmente aplicadas sean del orden de 1 a 10 atmósferas, se puede, y algunas veces resulta necesario, trabajar a presiones más elevadas o más bajas. En particular, puede ser conveniente operar a una temperatura y a una presión tales que uno o varios de los monómeros en presencia, sean líquidos durante la reacción y sirvan así de agente de distribución.

30. El compuesto terpénico insaturado, añadido según el invento, se introduce por regla general, en

- en su totalidad en el reactor tal cual es o bien en solución en un disolvente antes de la adición del sistema catalítico. Sin embargo, se puede introducir todo o parte de este compuesto terpénico durante la
5. polimerización, de modo continuo o discontinuo.

- El procedimiento, según el invento, puede efectuarse de modo continuo; en este caso, el disolvente, los monómeros y el sistema catalítico se introducen en continuo en una zona de polimerización
10. con suministros tales que su tiempo de permanencia en esta zona sea suficiente para la obtención de la concentración deseada en copolímeros en la mezcla reaccional. Por regla general, el tiempo de permanencia necesario disminuye cuando se aumenta la concentración de los monómeros y de los catalizadores en
15. la mezcla de alimentación.

- En los nuevos productos, según el invento, y en particular en los terpolímeros, el límite inferior de la proporción en etileno no se determina,
20. pero el límite superior debe ser de preferencia de 75 moles % para evitar una cristalinidad del tipo polietilénico. En cuanto a la proporción en alfa olefina en los terpolímeros amorfos, ésta puede variar normalmente de 5 a 75 moles %. La proporción total
25. del terpolímero en dieno, es decir, en el terpeno insaturado, definido anteriormente, puede variar de 0,1 a 20 moles %. De un modo general, la composición de los copolímeros, según el invento, puede variar entre amplios límites en relación con los de la mezcla
30. de monómeros.

325991-9-



La duración de la copolimerización, función en primer lugar, de la temperatura y de la naturaleza del sistema catalítico, varía generalmente entre 1 y 8 horas alrededor.

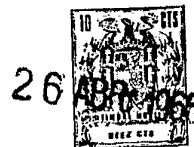
5. Al final de la operación, se destruye el catalizador del modo conocido, el medio reaccional se somete a un arrastre con vapor en vacío a una temperatura de 30° a 60°C, con objeto de eliminar el disolvente y los monómeros no transformados. El copolímero obtenido o "goma" se seca finalmente en vacío a 40°C alrededor.

10. La goma así obtenida presenta un grado de insaturación suficiente para poder ser vulcanizada por las técnicas clásicas, aplicables a los elastómeros no saturados. Su ejecución puede efectuarse con los medios habituales de la industria del caucho.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1 -

20. La reacción se efectúa en un reactor cilíndrico de vidrio, de diámetro interior de 10 cm. y de una capacidad de 1.000 ml. Este aparato va provisto de: un agitador, un termómetro, 2 ampollas de introducción del par catalítico, un refrigerante con un tubo de salida de los gases y un tubo de admisión de los gases, terminando cerca del fondo del reactor, por una corona provista de varios orificios, con objeto de que pueda tener lugar una mejor difusión de la mezcla gaseosa, en el seno del disolvente. El reactor se coloca en un baño termostático, regulado a
- 25.
- 30.



30<sup>o</sup> ± 1<sup>o</sup>C.

- Los monómeros gaseosos se limpian de sus impurezas perjudiciales, particularmente humedad y aire; sus caudales son controlados por unos rotámetros y unos contadores y mezclados antes de su introducción en el seno del medio reaccional. En el reactor, mantenido a una corriente de nitrógeno se introducen 650 ml de ciclohexano previamente seco y desgasificado y 5 g de limoneno.
- 5.
10. En las ampollas que coronan el reactor, y que están a su vez mantenidas bajo nitrógeno se introduce en una 1,5 milimole de  $\text{VOCl}_3$  diluido a 50 ml con ciclohexano y en la otra 7,5 milimoles de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al Cl}$  diluido a 50 ml con ciclohexano.
15. Se interrumpe la corriente de nitrógeno; se envía una mezcla gaseosa de 1 parte en volumen de etileno con 2,33 partes de propileno al reactor a razón de 70 litros normales por hora. Después de cinco minutos, la relación volumétrica propileno/etileno se pone a 0,5 y los constituyentes del catalizador se introducen gota a gota de modo que estén completamente inyectados en 30 minutos.
20. Cada cinco minutos los exámenes de la temperatura y de los contadores de entrada y de salida permiten seguir la reacción y la absorción.
25. El medio se hace viscoso y por regla general, se limita a una concentración en polímero de 5 a 6 %.
30. Cuando al cabo de 70 minutos la absorción cesa, se interrumpe el paso de los gases.

325991 - 11 -



Se destruye el catalizador con 100 a 150 ml de agua.

5. La mezcla reaccional se desprovée del disolvente mediante un arrastre con vapor de agua en vacío a 50°C alrededor.

10. Después de secado en vacío, se obtienen 35 gramos de un producto sólido que tiene la apariencia de un elastómero no vulcanizado y completamente soluble en el heptano normal hirviendo. Este elastómero es vulcanizable al azufre, según las técnicas usualmente utilizadas para los cauchos insaturados.

EJEMPLO 2 -

15. Se efectúa el mismo ensayo que en el Ejemplo 1, pero se utilizan 12 milimoles de  $(C_2H_5)_2AlCl$  en lugar de 7,5 milimoles. Se obtienen 42 gramos de goma.

EJEMPLO 3 -

20. Ensayo efectuado, según el ejemplo 1 con las modificaciones siguientes:

- temperatura : 10°C
- $VOCl_3$  : 0,75 milimole
- $(C_2H_5)_2AlCl$  : 3,75 milimoles

Se obtienen 22 gramos de goma.

EJEMPLO 4 -

25. Efectuado como el ejemplo 1, pero con 10 gramos de limoneno en lugar de 5.

Se obtienen 15 gramos de goma.

EJEMPLO 5 -

30. Ensayo efectuado, según el Ejemplo 1, con 5 gramos de mirceno en lugar de limoneno.



Se obtienen 25 gramos de goma vulcanizable con azufre.

EJEMPLO 6 -

5. En las condiciones de la técnica del Ejemplo 1, se efectúa la polimerización a  $-20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$  con 630 ml de n-heptano conteniendo 5 ml de beta-pineno. El sistema catalítico comprende, por una parte 4 milimoles de  $\text{VOCl}_3$  en 60 ml de heptano y por otra parte 20 milimoles de tri-isobutil-aluminio en 60 ml de
10. heptano.

La mezcla de 2 volúmenes de propileno con 1 volumen de etileno se pasa a razón de 99 litros/h.

15. La saturación del contenido del reactor con dicha mezcla de olefinas dura 20 minutos, antes de la inyección de los catalizadores, que se efectúa gota a gota, en 30 minutos.

Cuando la absorción del gas ha disminuído, se interrumpe la polimerización mediante adición de 15 ml de etanol.

20. El medio viscoso así obtenido, se trata como en el Ejemplo 1.

Se obtienen entonces 45 g de goma que presenta los caracteres de un elastómero no vulcanizado. Su ensayo al viscosímetro Mooney dan + 5 unidades.

25. EJEMPLO 7 -

30. Efectuadas unas operaciones idénticas a las del ejemplo 6, pero con polimerización llevada a cabo a  $0^{\circ}\text{C}$ , después de 15 minutos de saturación del disolvente con la mezcla propileno-etileno, dan 36 g de goma de índice de Mooney de + 10 unidades.

325991

- 13 -



EJEMPLO 8 -

5. Las operaciones de los ejemplos 6 y 7 se repiten, esta vez con polimerización a + 20°C, después de saturación de 15 minutos. Se obtienen 30 g de goma cuyo número de Mooney es de + 3,5 unidades.

EJEMPLO 9 -

10. En el modo operatorio del ejemplo 7, es decir, polimerización a 0°C, se utilizan 16 milimoles de tri-isobutilaluminio en lugar de 20. La cantidad de goma obtenida es de 35 g y la viscosidad Mooney + 12 unidades.

EJEMPLO 10 -

15. En un reactor como el de los ejemplos precedentes, pero provisto de una sola ampolla para la introducción del catalizador, se colocan 730 ml de heptano que se mantienen a -20°C y se saturan con una mezcla etileno-propileno de relación molar 2,5 durante 25 minutos. El caudal de la mezcla gaseosa es de 200 l/h.

20. Por otra parte, en un matraz de 250 ml. mantenido a -20°C en atmósfera de nitrógeno, se hacen reaccionar en 50 ml de heptano conteniendo 10 ml de beta-pineno, 10 milimoles de  $VCl_4$  con 50 milimoles de  $(C_2H_5)_2AlCl$ , durante 15 minutos.

25. El sistema catalítico, así formado, se introduce en el reactor.

30. La polimerización se para al cabo de 15 minutos por la interrupción de la llegada del gas al reactor y por la introducción de 15 ml de etanol en este último.



Después de coagulación de la goma en etanol y secado en vacío, a alrededor de 50°C se recogen 26 g de producto cuya viscosidad Mooney es + 9 unidades.

EJEMPLOS 11 a 14 -

5. Las operaciones del ejemplo 1 se repiten con 5 g de mirceno (en lugar de limoneno) y con otras modificaciones, indicadas en el cuadro que viene a continuación, que da igualmente las cantidades de goma obtenida y la viscosidad de la misma.

10.	Número del ejemplo .....	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
	Temperatura de polimerización...	102	02	202	-202
	Catalizador: milimoles $\text{VOCl}_3$ ...	2	4	4	5
	" $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ..	16	-	-	25
	" $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ ..	-	12	12	-
15.	Disolvente .....	ciclo hexano	n-hep tano	n-hep tano	n-hep tano
	Disolvente su cantidad en ml ...	600	690	690	690
	Relación molar            ) durante la				
	propileno/etileno        ) saturación..	2,3	2	2	2
20.	en el gas de                { en la poli-				
	monómeros                 { merización ..	0,5	2	2	2
	Caudal de gas ..... 1/h .....	99	99	99	99
	Duración de la saturación (minu- tos) .....	15	15	15	15
25.	Duración de la introducción de los catalizadores .....	30	30	30	30
	Peso de polímero obtenido (g)....	22	21	18	20
	Viscosidad Mooney .....	18	8	14	8

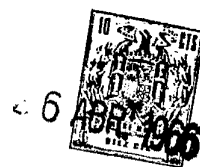
- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-

325991 - 15 -



5. tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 29 de Abril de 1965, bajo el número PV.15.250, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
10. referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE OLEFINAS CON COMPUESTOS TERPENICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de olefinas con compuestos terpénicos, caracterizado porque se somete a la polimerización la mezcla de por lo menos una olefina, con un terpeno insaturado, libre o combinado, en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto alcoholado
20. de uno o varios metales de los grupos I, II o III y un compuesto halogenado de un metal de transición de uno de los grupos IV, V o VI.
25. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la olefina es etileno y/o un alfa-olefina.
30. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea la mezcla de etileno con por lo menos un alfa-olefina.
- 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea un terpeno acíclico



de 10, 15, 20 o 30 átomos de carbono.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se emplea mirceno, alocimeno, ocimeno, beta-ferniseneno, escualeno.

5. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado, porque el terpeno es mono o bicíclico, con 10 átomos de carbono.

10. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el terpeno es el limoneno, el beta-pineno.

8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4ª o 6ª, caracterizado porque el terpeno está bajo la forma combinada particularmente alcohol, aldehído o cetona.

15. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la polimerización tiene lugar entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $+110^{\circ}\text{C}$  y de preferencia  $-30^{\circ}$  y  $+50^{\circ}\text{C}$  a una presión de 1 a 10 atmósferas en continuo o en discontinuo, conteniendo la mezcla reaccional menos de 75 moles % de etileno, 5 a 75 moles % de alfa-olefina y 0,1 a 20 moles % de un terpeno insaturado.

25. 10ª.-Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque los nuevos copolímeros prácticamente lineares, amorfos, no saturados, constituidos por cadenas alifáticas, que contienen grupos terpénicos conservan por lo menos una doble unión.

30. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 10ª, caracterizado porque los nuevos elastóme-

325991<sup>17</sup> -

26



ros constituidos por uno o varios de los copolímeros se vulcanizan con azufre.

5. 12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el nuevo elastómero constituido por uno o varios de los copolímeros citados, se vulcanizan por medio de un generador de radicales libres.

10. 13<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de olefinas con compuestos terpénicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

26 ABR. 1966

Madrid,

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES  
D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
F. P. Firmado: F. Hernández Ruiz.