

328607

PATENTE DE INVENCION

Ref: 321.B-68.

328607



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
COPOLIMEROS DE OLEFINAS CON COMPUESTOS
ESPIRO-DICICLICOS DIETILENICOS".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE;
entidad francesa, residente en: 16, Cours
Albert 1^{er}, PARIS (8e), Francia.

El presente invento se relaciona con un nuevo tipo de copolímeros de olefinas, particularmente de alfa-olefina, con compuestos espiro-dicíclicos, dietilénicos. Se trata más especialmente de copolímero de

5. olefinas alfa con tales compuestos. Entre los nuevos

328607



5. copolímeros, la invención se refiere más especialmente a los terpolímeros obtenidos partiendo de etileno, de un alfa olefina alifática y de un espiroacetal cuya molécula contiene dos ciclos de grupos oxo y dos grupos alcenilos. Los productos tratados principalmente por el invento son copolímeros de peso molecular elevado, prácticamente lineares, amorfos, no saturados y vulcanizables.

10. Los terpolímeros particularmente interesantes, según el invento, se obtienen a partir 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 alcoholilo R contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un compuesto espiro-dicíclico dietilénico, en particular un acetal.

15. El invento se refiere igualmente al procedimiento para la preparación de estos nuevos copolímeros.

20. Ya es conocido preparar copolímeros elastómeros a partir del etileno y de alfa olefinas, por ejemplo, de etileno y de propileno, pero estas materias presentan el inconveniente de ser difícilmente vulcanizables a causa de 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 justamente tener 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 generadores

25.

30.

328607

- 3 -



de radicales libres, particularmente peróxidos.

- El procedimiento, según la presente invención, permite obtener elastómeros que conservan aún las propiedades interesantes de los cauchos, tipo
5. etileno-propileno, es decir, una resistencia excepcional al ozono, a la intemperie, 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
 10. a la proporción bien estudiada de este constituyente en el copolímero; respecto a este último punto de vista, los productos, según el invento, tienen cualidades particularmente interesantes cuando hay por lo menos una doble unión para 50 motivos etileno-alfa olefina
 15. particularmente para 50 motivos etileno-propileno. Por otra parte, el procedimiento del invento, 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, el invento da lugar
 20. a la obtención de terpolímeros, que antes de vulcanización, se caracterizan por un estado prácticamente amorfo, lo cual indica una distribución de los monómeros al azar y una ausencia de secuencias del mismo monómero. Gracias a estas cualidades, los nuevos copolímeros, una vez vulcanizados, dan productos interesantes que pueden utilizarse para la fabricación
 25. de diferentes objetos, tales como por ejemplo, cables eléctricos, bandas transportadoras, tubos, fundas o
 30. vainas, neumáticos y otros análogos.



El nuevo procedimiento consiste en copolimerizar el etileno con una o varias alfa olefinas, más particularmente el propileno, y cierta proporción de un compuesto espiro-dicíclico dietilénico, en presencia de un catalizador de tipo Ziegler.

5. Los compuestos espiro-dicíclicos convenientes para la ejecución del invento, son cuerpos de dos ciclos hidrocarbonados que tienen un carbono común, teniendo cada uno de los ciclos una cadena alifática no saturada. Uno o los dos ciclos pueden contener otros átomos que C y H especialmente oxígeno y/o azufre; estos ciclos pueden por otra parte ser saturados o no saturados. En cuanto a las cadenas etilénicas que terminan en los citados ciclos, éstas pueden comprender un número variable de átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 32 y por regla general, de 2 a 12; la doble unión se halla en alfa con relación al ciclo, o bien en otra posición.

10. Un ejemplo particular de tales compuestos es el de los acetales espiro-dicíclicos dietilénicos que son convenientes muy especialmente para la preparación de los polímeros, según el invento. Estos acetales comprenden dos ciclos que contienen grupos oxo y un grupo alcenilo que termina en cada ciclo; éstos son particularmente diacnil-tetraoxo-espiroalcanos. Aun cuando tales acetales con número de carbonos muy diversos puedan emplearse, este número es por regla general de 11 a 31 y más especialmente de 11 a 19.

15. Los acetales especialmente convenientes para

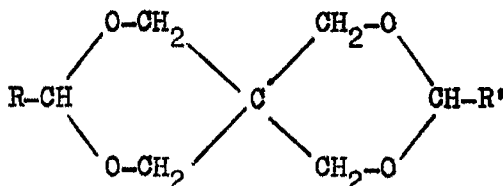
328607

- 5 -



1966

la preparación de los nuevos copolímeros pueden representarse por la fórmula:



5.

en la que R y R', diferentes o idénticos, son alcenilos. Cada uno de estos radicales no saturados R y R' puede estar constituido por una cadena lineal o ramificada, que tiene por ejemplo, de 2 a 12 átomos de carbono. Uno o varios de los átomos de oxígeno pueden reemplazarse por azufre y/o por carbonos que llevan hidrógenos o alcoholos.

10.

A título de ejemplos no limitativos, los acetales siguientes resultan muy convenientes:

15.

- di-isopropenil-3,9 tetraoxo-2,4,8,10 espiro(5,5)

undecano en el que R y R' son $-\text{C}=\text{CH}_2$;



- divinil-3,9 tetraoxo-2,4,8,10 espiro (5,5)undecano

en el que R y R' son $-\text{CH}=\text{CH}_2$;

20.

- isopropenil-3 vinil-9 tetraoxo-2,4,8,10 espiro (5,5)

undecano cuerpo asimétrico en el que R es $-\text{C}=\text{CH}_2$



mientras que R' es $-\text{CH}=\text{CH}_2$

25.

Los acetales diénicos antes indicados pueden utilizarse en estado puro o en mezcla con otros acetales espiro-dicíclicos insaturados.

En las copolimerizaciones con las olefinas, según el invento, una de las dobles uniones del acetal insaturado participa en la reacción de copolimerización,



mientras que la segunda doble unión permanece disponible para reacciones ulteriores, particularmente para la reticulación. Este hecho se ha revelado por el examen en infrarrojo de los copolímeros obtenidos por el nuevo procedimiento; este examen ha demostrado la presencia de insaturaciones que permiten la vulcanización ulterior del copolímero por el azufre, según los métodos habitualmente utilizados para el caucho.

5. La copolimerización, según el presente invento, se cataliza por los sistemas conocidos que comprenden un compuesto alcoholado de uno o 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 IVB, VB o VIB (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 de 5 de Junio de 1955 y en la patente francesa nº 1.162.882 de 20 de Diciembre de 1956.

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

15. De preferencia, el sistema catalítico comprende cantidades de compuestos A y B tales que la relación molar del metal de A al metal de transición de B esté

20. 30.

328607

- 7 -



comprendida entre 1 y 30.

- La polimerización se efectúa en presencia de un tercer disolvente, o bien con exceso de uno de los monómeros para formar la fase líquida del medio reaccional. Los disolventes utilizables son los mismos que los que se utilizan usualmente 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. También se pueden emplear hidrocarburos halogenados inertes en relación con el catalizador, por ejemplo, clorobenceno y tetracloretileno.
- 5.
- 10.

- La copolimerización se efectúa por regla general, entre -80°C y $+110^{\circ}\text{C}$, siendo el margen preferente de -30° a $+50^{\circ}\text{C}$.
- 15.

- Aun cuando las presiones usualmente aplicadas sean del orden de 1 a 10 atm, se puede, y algunas veces hasta 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 presentes sean líquidos durante la reacción y sirven así de agente de distribución.
- 20.

- El compuesto espiro-dicíclico insaturado, añadido conforme al invento, se introduce por regla general 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 espiro-dicíclico
- 25.
- 30.



en el curso de la 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, con caudales tales que sus tiempos de permanencia en dicha zona sean suficientes 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 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 es determinante, pero el límite superior debe ser de preferencia de 75 moles % para evitar una cristalización del tipo polietilénico. En cuanto a la proporción en alfa olefina en los terpolímeros amorfos, puede normalmente variar de 5 a 75 moles %. La proporción total del terpolímero en dieno, es decir, en el acetal insaturado, definido anteriormente, puede variar de 0,1 a 20 moles % y más particularmente de 0,1 a 2 moles %. De un modo general, la composición de los copolímeros, según el invento puede variar entre amplios límites en relación con las de la mezcla de monómeros.

- La duración de la copolimerización, función en primer lugar, de la temperatura y de la naturaleza del sistema catalítico, varía por regla general entre

328607

- 9 -



1 hora a 8 horas alrededor.

5. Al final de la operación, se destruye el catalizador del modo conocido, se somete el medio reaccional 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 unos 40°C.

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 puesta en práctica puede efectuarse con los medios habituales de la industria del caucho.

15. Los ejemplos siguientes ilustran el invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1 -

20. El aparato de reacción consiste en un cilindro de vidrio de un diámetro de 10 cm y de una capacidad de 1000 ml provisto de un agitador y de tubos de introducción y de salida, sumergido en un baño termotático a +20°C. El tubo de introducción alcanza el fondo del cilindro y termina en una corona de distribución de 8 cm de diámetro.

25. Se introducen en el reactor 800 ml de ciclohexano anhidro conteniendo 2 gramos de diisopropenil 3,9 tetraoxo 2,4,8,10 espiro 5,5 undecano.

30. Se pone el agitador en marcha y se hace pasar una corriente de nitrógeno a la instalación durante 1 hora, luego una mezcla gaseosa propileno-etileno



en la relación molar de 2,9 con un caudal de 60 litros normales/hora.

5. En dos ampollas coronando el reactor, se introducen separadamente, mediante sifonado, a presión de nitrógeno, 5 milimoles de VOCl_3 en 100 ml de ciclohexano y 30 milimoles de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ en 100 ml de ciclohexano anhidro.

10. Tan pronto como el disolvente del reactor se ha saturado de gas, la relación molar propileno-etileno de la mezcla se pone a 0,5 y los dos constituyentes del catalizador se introducen separadamente gota a gota.

15. Se hace pasar y evacuar de modo continuo la mezcla propileno-etileno a razón de 60 litros normales/hora. Al cabo de 2 horas después de la inyección del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo 30 ml de alcohol a 95%.

20. Se purifica el producto en una ampolla a decantar en el coagulante y tratándola varias veces con alcohol a 95%. Después de secado en vacío se obtienen 32 gramos de un producto sólido que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y completamente soluble en el heptano normal hirviente.

25. El espectro infrarrojo del producto demuestra que la relación molar etileno-propileno es de alrededor de 1 y que existen las dobles uniones.

EJEMPLO 2 -

30. El aparato de reacción se parece al del ejemplo 1. En este reactor, mantenido a $+20^\circ\text{C}$, se introducen 800 ml de ciclohexano anhidro conteniendo

328607

- 11 -



6 gramos de diisopropenil 3,9 tetraoxo 2,4,8,10 espiro (5,5) undecano. La marcha de la reacción es idéntica a la del ejemplo 1, a saber:

- 5. - introducción de la mezcla gaseosa propileno/etileno en la relación molar de 2,9 a razón de 60 litros normales hora.
 - primera probeta : 8 milimoles de VOCl_3 en ciclohexano anhidro.
 - segunda probeta : 48 milimoles de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ en ciclohexano anhidro.
- 10.

Después de saturación, introducción de la mezcla gaseosa propileno/etileno en la relación 0,5 a razón de 60 litros normales/hora e inyección del par de catalizadores separadamente y gota a gota.

15. Circulación de la mezcla gaseosa de modo continuo.

Interrupción de la reacción 2 horas después del principio de la inyección del catalizador, por 50 ml de alcohol a 95%.

20. Purificación y aislamiento del producto como en el ejemplo 1.

Después de secado en vacío, se obtienen 45 gramos de un producto sólido que tiene el aspecto de un elástomero no vulcanizado y completamente soluble en heptano normal hirviente.

25. El espectro infrarrojo del producto demuestra que la relación molar etileno/propileno es de alrededor de 1 y que existe insaturación.

- NOTA -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del



- invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, 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
5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 2 de Julio de 1965, bajo el número PV.23 205, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
10. siendo lo que constituye la esencia del 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 ESPIRO-DICICLICOS DIETILENICOS"; caracterizándose
15. por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de olefinas con compuestos espiro-dicíclicos dietilénicos en presencia de un sistema catalítico que comprende un derivado orgánico de metal
20. de uno de los grupos I, II y III de la Clasificación Periódica de los elementos y un halogenuro de un metal de transición de uno de los grupos IVB, VB y VIB, caracterizado porque se mezcla, por lo menos, una especie de olefina con un compuesto espiro-dicíclico-dietilénico,
25. manteniendo la mezcla a una temperatura de -80° a $+110^{\circ}\text{C}$ hasta la formación de un polímero, destruyendo después el sistema catalítico y separándole del medio reaccional.
30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla comprende etileno

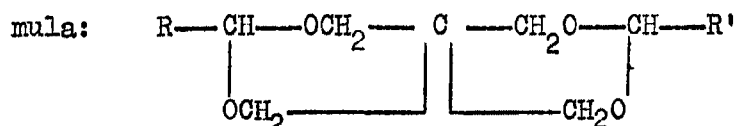
328607



- 1 JUL. 1966

y propileno.

3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el compuesto espiro-dicíclico-dietilénico es un acetal de la fórmula:



en la que R y R' son radicales alcenilos que encierran cada uno, de 2 a 32, y preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono.

4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque la mezcla contiene menos de 75 moles % de etileno, 5 a 50 moles % de propileno y 0,1 a 20 moles % de compuesto espiro-dicíclico-dietilénico.

5ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la preparación tiene lugar de preferencia entre -30º y 50ºC, a una presión de olefina de 1 a 10 atmósferas.

6.-"Procedimiento, para la preparación de copolímeros de olefinas con compuestos espiro-dicíclicos dietilénicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

- 1 JUL. 1966

Madrid,

SOCIÉTÉ NATIONALE DES PÉTROLES
D'AQUITAINE.

ROMEZ ABEJO Y MODEI
S. P. Firmas.