

3 6 6 7 2 4

P.- 41.638

2078 S/EJS

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C08
SUBCLASE F

Memoria descriptiva



20 JUN 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON, N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO
DE ETILENO CURABLE" (Clase Internacional C08f)



La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero curable al azufre de etileno, al menos otro -alqueno y un 5-alquilideno norborneno-2, el cual posee propiedades de flujo en frío reducido.

5 Se conocen en la técnica polímeros de etileno, un -alqueno y un 5-alquilideno norborneno-2 que pueden curarse con azufre; véase, p. ej., la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 953.622 y la Memoria Descriptiva de la Patente de los Estados Unidos 3.191.173, que mencionan la aplicación de 5-metileno norborneno-2 y 5-etilideno norborneno-2, respectivamente, como el tercer monómero. A modo de indicación de la cantidad de tercer monómero que se necesita para asegurar un curado suficiente del polímero, se recomienda utilizar una cantidad tal del tercer monómero que el polímero tenga un número de yodo de 5 como mínimo, y/o el polímero contendrá al menos aproximadamente 0,03 moles del tercer monómero por cada 100 g. Para el 5-metileno norborneno-2 esto es equivalente a aproximadamente 2,4 y 3,3% en peso respectivamente, y para el 5-etilideno norborneno-2 a 2,7 y 3,6% en peso respectivamente.

15 No obstante, los expertos en la técnica determinarán la cuantía en que deben intervenir estos comonómeros conocidos desde hace largo tiempo en el polímero para cada aplicación independiente de éste; al hacer la elección debe prestarse la debida atención no sólo a la velocidad de curado deseada y a las propiedades mecánicas del vulcanizado, sino también al alto precio del comonómero.

25 Por la Memoria Descriptiva de la Patente Holandesa 6.711.349 se sabe que pueden prepararse polímeros a partir de dos -alquenos que contienen de 2 a 4 átomos de



5 carbono, dicitopentadieno, y un alquilideno norborneno,
o un alquenil norborneno dado, siendo la relación molar de
dicitopentadieno a los compuestos de norborneno de 1:5 a
5:1, preferiblemente de 1:3 a 3:1. El objeto es preparar
copolímeros rápidamente curables, utilizando una cantidad
lo más pequeña posible del costoso compuesto de norborneno.

10 Resultará evidente que una reducción de la canti-
dad de 5-alquilideno norborneno-2 a copolimerizar disminu-
ye el precio de coste del polímero acabado. Se sigue tam-
bién de ello que la velocidad de curado del polímero permanece en un nivel aceptable, y que las propiedades del producto curado permanecen iguales, si no mejoradas; esto último sucede en particular con la resistencia al envejecimiento a temperatura elevada. Una desventaja de la reducción
15 en el contenido de comonomero es, en cambio, que aumenta el flujo en frío. Flujo en frío es el fenómeno consistente en que el polímero sin curar es propenso a la deformación bajo carga a la temperatura ambiente, con la consecuencia de que durante el almacenamiento del producto sin curar,
20 normalmente embalado, es probable que se produzcan graves dificultades, debidas, p.ej., al desplome o hundimiento de las balas apiladas.

25 La invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para producir polímeros curables al azufre de etileno, al menos otro -alqueno y un 5-alquilideno norborneno-2, que poseen valores superiores de flujo en frío y, por consiguiente, pueden almacenarse fácilmente. Otro objeto es la producción de polímeros que pueden elaborarse fácilmente, poseen una elevada velocidad de curado y se
30 pueden curar muy fácilmente con azufre para obtener produc-



tos con excelentes propiedades. Otras ventajas se detallarán más adelante.

5 El procedimiento para la producción de un polímero curable al azufre de etileno, al menos otro -alqueno y un 5-alquilideno norborneno-2, con propiedades de flujo en frío reducido, se caracteriza por el hecho de que también se incorpora dicitropentadieno en el polímero, siendo la cantidad de dicho dicitropentadieno igual al menos a 0,2% en peso del polímero total, y siendo su relación molar al 10 5-alquilideno norborneno-2 menor de 1:5.

15 Cuando se incorpora en el polímero menos de 0,2% en peso de dicitropentadieno, en la mayor parte de los casos no se consigue mejora alguna en el comportamiento relacionado con el flujo en frío, o únicamente una mejora muy escasa. Preferiblemente, se emplean cantidades de 0,4 a 2,2% en peso de dicitropentadieno. La relación molar de dicitropentadieno al 5-alquilideno norborneno-2 en el copolímero preparado, más específicamente es menor de 1:6. Se insiste en que la aplicación de dicitropentadieno como 20 tercer monómero en la preparación de polímeros etileno-alqueno es conocida en la técnica, pero que, generalmente, se emplean en el polímero cantidades mucho mayores del mismo (véase, p.ej., la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 880.904).

25 La bibliografía no indica en ningún caso que la mezcla del monómero poli-insaturado que ha de utilizarse de acuerdo con la invención, tenga un efecto favorable sobre el comportamiento del polímero en lo referente a flujo en frío.

30 Los -alquenos adecuados para el propósito son

20 JU



los -alquenos que tienen como máximo 9 átomos de carbono, p.ej., propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, octeno-1, sus isómeros ramificados, p.ej., 4-metilpenteno-1, o estireno y/o -metilestireno, o mezclas de estos -al-

5 quenos. Particularmente adecuado es el propileno o una mezcla de propileno y buteno-1.

Preferiblemente, el 5-etilideno norborneno-2 se emplea como 5-alquilideno norborneno-2, debido a que éste no precisa estar presente en gran exceso durante la polimerización, ni incorporarse en gran cantidad, para dar un producto fácilmente curable con propiedades excelentes. Otros alquilideno norbornenos adecuados son, p.ej., 5-metileno norborneno-2, 5-isopropilideno norborneno-2, 5-isobutilideno norborneno-2, 5-heptilideno norborneno-2, 5-decilideno norborneno-2 y 5-tridecilideno norborneno-2. El polímero contiene normalmente al menos 0,125 moles de 5-alquilideno norborneno por cada 1000 g. Dado que cuando se incorporan más de aproximadamente 0,75 moles de 5-alquilideno norborneno-2 por cada 1000 g. de polímero, normalmente no se observa flujo en frío en el mismo, los polímeros de acuerdo con la invención contienen usualmente alrededor de 0,125-0,75 moles de 5-alquilideno norborneno-2 por cada 1000 g. de polímero. La proporción de incorporación a utilizar en la invención se mantiene preferiblemente baja, p.ej., entre

10

15

20

25

0,125 y 0,400 moles de 5-alquilideno norborneno-2 por cada 1000 g. de polímero. Esto se cumple en particular si el derivado de norborneno empleado es el 5-etilideno norborneno-2.

En la polimerización se hace uso de un catalizador de coordinación preparado por combinación de un compues-

30



to de un metal de los sub-grupos 4 a 6, u 8, del sistema
 periódico de Mendelejeff, con inclusión de torio y uranio
 (el denominado "componente metálico pesado") con un metal,
 aleación, hidruro metálico o compuesto organometálico de
 5 un metal de los grupos 1 a 3, o del 4º grupo principal del
 sistema periódico antes mencionado (el denominado "componen-
 te de aluminio") en presencia, si se desea, de otras sus-
 tancias, tales como pequeñas cantidades de compuestos con
 pares de electrones libres, p.ej., agua, alcohol, oxígeno
 10 o una base de Lewis. Se da preferencia a un catalizador ob-
 tenido por combinación de compuestos de vanadio y/o tita-
 nio que son solubles en el agente de dispersión, tales como
 oxitricloruro de vanadio y/o tetracloruro de vanadio,
 con uno o más compuestos orgánicos de aluminio, tales como
 15 trialcoholaluminio, monohidruros de dialcoholaluminio, mo-
 nohaluros de dialcoholaluminio y/o dihaluros de monoalcohol-
 aluminio. Más en particular, se hace uso de una combina-
 ción de oxitricloruro de vanadio con dicloruro de monoeti-
 laluminio y/o monocloruro de dietilaluminio. La relación
 20 entre el componente de aluminio y el componente metálico
 pesado puede variarse entre amplios límites, p.ej., entre
 2:1 y 100:1, y preferiblemente entre 3:1 y 15:1. En una
 realización continua del procedimiento, los componentes
 del catalizador se suministran preferiblemente a la zona
 25 de polimerización como solución en un diluyente.

La reacción de polimerización se lleva a cabo
 normalmente a una temperatura comprendida entre -20°C y
 80°C, preferiblemente entre 10 y 50°C. La presión está com-
 prendida usualmente entre 1 y 50 atmósferas, pero pueden
 30 emplearse también presiones mayores o más pequeñas. El



20 JUN

procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de manera continua. El diluyente puede ser cualquier líquido que sea inerte frente al catalizador, tal como uno o más hidrocarburos alifáticos saturados, tales como butano, pentano, hexano, heptano o fracciones de petróleo; hidrocarburos aromáticos, p.ej., benceno o tolueno, o hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, p.ej., tetracloroetileno.

Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en condiciones tales de temperatura y presión que uno o varios de los monómeros empleados, en particular el -alqueno, p.ej., propileno, se encontrará en forma líquida y estará presente en una cantidad tan grande que pueda actuar como diluyente. En tal caso no es preciso utilizar ningún otro diluyente. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en un reactor de polimerización lleno con gas y líquido, pero, preferiblemente, en un reactor completamente lleno de líquido.

El peso molecular de los polímeros puede variar normalmente por aplicación de los denominados controladores de la longitud de cadena, tales como acetona, butadieno, compuestos de alcohol-zinc y haluros de alcohol, y preferiblemente, hidrógeno. Cantidades muy pequeñas de hidrógeno tienen ya un efecto suficiente sobre el peso molecular; y son sin embargo solubles en el medio de polimerización.

El polímero existente en la mezcla de reacción obtenido por la polimerización puede recuperarse por destilación, con adición, si es necesario, de agua, vapor de agua o metanol; este tratamiento puede ir precedido, si se desea, por la desactivación del catalizador con agua,



alcohol o un ácido.

El polímero obtenido de acuerdo con la invención contiene usualmente entre 20 y 74% en peso de etileno y entre 24 y 78% en peso de uno o varios otros -alquenos, y al menos 0,140 moles de dicitlopentadieno y 5-alquilideno norborneno-2 por cada 1000 g. de polímero, siendo la relación molar de dicitlopentadieno al 5-alquilideno norborneno-2 menor de 1:5.

A los polímeros acabados se pueden añadir los productos químicos usuales, tales como óxido de zinc, ácido esteárico, azufre, anti-oxidantes, aceleradores orgánicos, p.ej., disulfuro de tetrametil tiouramilo, los denominados aglutinantes, tintes y pigmentos. Si se desea, al menos alguno de estos aditivos puede estar ya presente durante la polimerización, tal como uno o varios anti-oxidantes. Estos se pueden añadir como tales, pero preferiblemente se dispersan en el líquido o líquidos utilizados como diluyentes en la polimerización, y/o en uno o varios de los monómeros líquidos o licuados a emplear. Es también posible añadir cargas reforzadoras o no-reforzadoras, tales como carbonato cálcico, caolín y negro de humo y aceites extendedores al polímero; si se desea, esto puede hacerse durante la polimerización.

Los polímeros curados constituyen un producto con propiedades excelentes que es adecuado para su aplicación en cubiertas para neumáticos de automóvil. El mezclado de los polímeros de acuerdo con la invención con otros cauchos ligeramente insaturados, p.ej., caucho de butilo y/o cauchos altamente insaturados, p.ej., cauchos de butadieno-estireno, y el curado subsiguiente, permite obtener produc-



tos con muy buenas propiedades mecánicas. Los polímeros pueden emplearse ulteriormente en la producción de cubiertas para neumáticos de bicicleta, cintas transportadoras, calzado, revestimientos para suelos y tiras para cierre o pegado.

5

Los polímeros obtenidos de acuerdo con la invención pueden curarse muy fácilmente calentándolos en presencia de azufre a 100-250°C, preferiblemente a 140-170°C. Si se desea, puede hacerse uso de las formulaciones de curado empleadas normalmente con el caucho de butilo. Pueden añadirse también fuentes de radicales libres, tales como peróxidos, pero esto no es necesario.

10

Los polímeros obtenidos de acuerdo con la invención pueden transformarse en grumos, láminas, fibras o balas.

15

El flujo en frío se determina como sigue: se comprime el polímero hasta convertirlo en un cilindro macizo o bala exponiéndolo durante 1/2 minuto a una presión de 45 kg/cm² a 90°C. El cilindro mide 15 mm. de altura y 18 mm. de diámetro; las dimensiones de la bala son aproximadamente 7,5 cm. de altura, aproximadamente 15 cm. de anchura y aproximadamente 30 cm. de longitud. A una temperatura de 20°C, el cilindro, o la bala, se expone a una carga de 0,1 kg/cm², que es aproximadamente equivalente a la presión ejercida por una pila de balas que mide aproximadamente 1,2 m. de altura. El flujo en frío se expresa como la relación (en %) de la altura bajo carga al cabo de un período de tiempo dado (24 h.) a la altura original sin aplicación de carga alguna. En el caso de un flujo en frío elevado, altura bajo carga disminuye fuertemente

20

25

30



y la relación (en %) es consiguientemente baja; esto es desfavorable. Si no se produce flujo alguno en frío, o si este es muy pequeño, la relación es elevada, p.ej., 85-95%; un vapor aceptable es aproximadamente 75-80% o superior.

5 Las muestras que hayan de compararse deben tener pesos moleculares aproximadamente iguales, porque esta propiedad tiene un efecto acusado sobre el flujo en frío.

La resistencia a la tracción, el coeficiente de alargamiento y el alargamiento de rotura se miden de acuerdo con NEN 5602; la deformación permanente, de acuerdo con NEN 5606; la dureza, de acuerdo con NEN 5601 (método 1); la resistencia al desgarramiento, de acuerdo con NEN 5603 (procedimiento de Delft); la deformación por compresión, de acuerdo con NEN 5611; la acumulación de calor, de acuerdo con ASTM D 623-59(procedimiento A), y la recuperación Lüpke, de acuerdo con DIN 53512.

15 Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar la invención, sin limitar su alcance en manera alguna absolutamente.

20 Ejemplos para comparación

En un reactor metálico de polimerización se polimerizan mezclas de etileno y propileno con 5-etilideno norborneno-2, empleando una mezcla de dicloruro de monoetilaluminio y monocloruro de dietilaluminio a 35°C. Se utiliza hidrógeno como controlador del peso molecular. La presión es de 20 at. El polímero se compone de 52,4% en peso de etileno, 41,1% en peso de propileno y 6,5% en peso de 5-etilideno norborneno-2, ó 52,7% en peso de etileno, 43,8% en peso de propileno y 3,5% en peso de 5-etilideno norborneno-2. La plasticidad Mooney de los polímeros (ML 4-100°C)

27 JU



es de 88 y 53, respectivamente.

Se utilizan cilindros comprimidos del polímero resultante para medidas del flujo en frío bajo una carga de 0,1 kg/cm². Para el polímero con 6,5% en peso de 5-etilideno norborneno-2, el flujo en frío medido al cabo de 24 horas es igual a 75%, siendo el valor correspondiente al polímero con 3,5% de 5-etilideno norborneno-2 sólo de 48%. Esto demuestra que con incorporación de 3,5% en peso de 5-etilideno norborneno-2 en el polímero, el comportamiento en lo que respecta al flujo en frío es francamente deficiente. En estas condiciones no es posible el apilamiento sencillo de las balas de polímero comprimido.

Para determinar el nivel en que se sitúan las propiedades de los polímeros, 100 partes en peso del polímero con 3,5% en peso de 5-etilideno norborneno-2 se mezclan con

5 partes en peso de óxido de zinc

1 parte en peso de ácido esteárico

50 partes en peso de negro de humo ("horno de alta abrasión")

25 partes en peso de aceite nafténico ("Circosol 42 XH")

1 parte en peso de disulfuro de tetrametiltiouramilo

0,5 partes en peso de 2-mercaptobenzotiazol

1,5 partes en peso de azufre

y se curan durante 10, 20 y 40 minutos a 160°C. Los valores encontrados para las diversas propiedades se dan a continuación:



Después de curar a 160° durante

	10 min	20 min	40 min
Módulo de 300%(kg/cm ²)....	76	99	124
5 Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	247	230	222
Alargamiento de rotura (%)	580	475	410
Deformación permanente (%)	5	5	5
Dureza (° Shore A)	65	66	67
10 Resistencia al desgarramiento (kg/cm ²)	-	40	*
Deformación por compresión(%) 70°C	-	15,2	-
Acumulación de calor, (°C), 37,5°C	-	29,8	-
Recuperación Lüpke, (%), 20°C...	54	560	-
15 Ensayo de Flexión de la Cinta (min.)	-	58	-

Ejemplo 1

20 Empleando el procedimiento de polimerización considerado en los ejemplos para comparación se prepara un polímero constituido por 51,9% en peso de etileno, 41,4% en peso de propileno, 6,3% en peso de 5-etilideno apr norborneno-2 y 0,4% en peso de dicitlopentadieno. El polímero tiene una plasticidad Mooney (ML 4-100°C) igual a 25 83; expuesto a una carga de 0,1 kg/cm² durante 24 horas, el polímero muestra un flujo en frío igual a 89%.

30 Empleando la misma formulación de curado que se ha utilizado en los ejemplos para comparación, y curando la mezcla a 160°C durante 10, 20 y 40 minutos, resultan los siguientes valores para las propiedades mencionadas en la



tabla que sigue:

	Después de curado a 160°C durante			
	10 min	20 min	40 min	
5	Módulo del 300% (kg/cm ²)	124	153	163
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	235	222	219
	Alargamiento de rotura(%)	470	400	350
	Deformación permanente(%)	5	5	5
	Dureza (° Shore A)	66	67	68
10	Resistencia al desgarramiento (kg/cm ²)	-	39	-
	Deformación por compresión (%), a 70°C	-	14	-
	Acumulación de calor (°C) 37,5°C	-	30	-
	Recuperación Lüpke (%) 20°C	-	59	-
15	Ensayo de Flexión de la Cinta 20°C (min)	-	560	-

Ejemplo 2

20 Utilizando el mismo procedimiento de polimerización empleado en los ejemplos para comparación, se fabrica, un polímero constituido por 52,2% en peso de etileno, 44,4% en peso de propileno, 3,0% en peso de 5-etilideno norbórneo-2 y 0,4% en peso de dicitlopentadieno. El polímero tiene una plasticidad Mooney (ML 4-100°C) igual a 53; 25 expuesto a una carga de 0,1 kg/cm² durante 24 horas, el polímero muestra un flujo en frío igual a 80.

30 Utilizando la misma formulación de curado empleada en los ejemplos para comparación, y curando la mezcla a 160°C durante 10, 20 y 40 minutos, resultan los siguientes valores para las propiedades mencionadas en la tabla que



sigue:

		Después de curado a 160°C durante		
		10 min	20 min	40 min
5	Módulo del 300% (kg/cm ²)	76	102	124
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	249	228	224
	Alargamiento de rotura(%)	580	480	420
	Deformación permanente(%)	5	5	5
10	Dureza (° Shore A)	65	66	67
	Resistencia al desgarramiento (kg/cm ²)	-	40	-
	Deformación por compresión(%) a 70°C	-	15,5	-
	Acumulación de calor (°C) 37,5°C	-	30	-
15	Recuperación Lüpke (%) 20°C	-	58	-
	Ensayo de Flexión de la Cinta 20°C (min)	-	580	-

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 3 de Mayo de 1968, bajo el Nº 68-06352, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:



1.- Un procedimiento para la preparación de un polímero de etileno curable, con al menos un alfa-alqueno y un 5-alcoholideno norborneno-2, el cual posee propiedades de flujo en frío reducido, y de derivados vulcanizados del mismo, caracterizado porque es incorporado dicitopentadieno al polímero, en una cantidad de al menos 0,25 en peso, calculada sobre la cantidad de polímero, siendo la relación de dicitopentadieno a 5-alcoholideno norborneno-2, inferior a 1:5, y, finalmente, curar los polímeros así preparados con un agente de curado que contiene azufre.

2.- Un procedimiento según la reiv. 1, caracterizado porque el polímero contiene de 0,4 a 2,25, en peso, de dicitopentadieno.

3.- Un procedimiento según las reiv. 1 ó 2, caracterizado porque el 5-alcoholideno norborneno-2, es utilizado en cantidades de 0,125 a 0,75 moles por cada mil gramos de polímero.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reiv. 1 a 3, caracterizado porque es utilizado el 5-etilideno norborneno-2, como 5-alcoholideno norborneno-2.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reiv. 1 a 4, caracterizado porque es utilizado 5-etilideno norborneno-2 en cantidades de 0,125 a 0,400 moles por cada mil gramos de polímero.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reiv. precedentes, caracterizado porque son polimerizados etileno, uno o varios alfa-alquenos y los compuestos poliinsaturados, en tal relación que el polímero resultante estará compuesto de 20 a 74,6 en peso de etileno, 24 a

14 ENE.



78% en peso de uno o varios alfa-alquenos y al menos 0,140 moles de dicitlopentadieno y 5-alcoholideno norborneno - por cada 1000 gramos de polimeros, siendo la relación molar de dicitlopentadieno a 5-alcoholideno norborneno-2, inferior a 1:5.

7.- Un procedimiento para la preparación de un polímero de etileno curable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

14 ENE 1971

Madrid,

P.A.

~~OFICINA DE PATENTES~~
Por ~~Patente~~