

378517

Case U.1066



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

SECCION PRONCA
CLASIFICACION
CLAVE C-08
SUBCLASE F

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS DE ETILENO/PROPYLENO/1,3-BUTADIENO/ETILIDEN-NORBORNENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros etileno/propileno/etiliden-norborneno/butadieno y al procedimiento para prepararlos por medio de catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

- En la patente italiana Nº 816.508, la peticionaria
5. ha reivindicado ya la preparación de copolímeros de etileno/propileno/etiliden-norborneno por medio de catalizadores solubles o catalizadores muy dispersos en el medio líquido de polimerización. Los copolímeros así obtenidos resultaban, ya para
 10. contenido bajo de insaturaciones (1,5 a 2% en peso), fácilmente vulcanizables con los métodos usuales, pues presentaban

= 2 =

378517



velocidades de vulcanización particularmente altas.

- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que pueden obtenerse elastómeros de etileno/propileno con las mismas características de vulcanizabilidad y con grandes velocidades de vulcanización, si se substituye, en el curso de la
5. preparación de dichos elastómeros, el etiliden-norborneno por una mezcla de etiliden-norborneno y 1,3-butadieno en relación molar comprendida entre 5:1 y 1:5.

- Esta substitución permite gran ventaja económica
10. en el procedimiento de preparación de los copolímeros de etileno/propileno/etiliden-norborneno, por cuanto se puede substituir la mitad a lo menos de la cantidad necesaria de etiliden-norborneno por otro dieno, el 1,3-butadieno, notoriamente mucho menos caro y más fácil de recuperar, para la parte
15. no convertida, de la mezcla de reacción.

- Otra ventaja radica en que, substituyendo parte del etiliden-norborneno por 1,3-butadieno, se obtienen copolímeros con peso molecular mucho más bajo, de modo que, en condiciones apropiadas, resulta superfluo utilizar reguladores del peso
20. molecular.

Sin embargo, si es preciso pueden usarse los reguladores del peso molecular conocidos en la práctica anterior, como, por ejemplo, hidrógeno o alquilos de zinc.

- La preparación de los copolímeros de etileno/propileno/etiliden-norborneno/butadieno reivindicada en esta
- 25.

37851



patente se efectua por los procedimientos ya descritos en la patente de esta peticionaria citada antes.

Más particularmente, dicha polimerización se lleva a cabo utilizando catalizadores, de preferencia solubles o

5. muy dispersos en el medio de polimerización y que contienen halógeno, obtenidos por reacción de:
- a) un hidruro o compuesto organometálico de berilio, aluminio y litio-aluminio, como, por ejemplo: dialquilos de berilio, trialquilos de aluminio, tetraalquilos de litio-aluminio, cloruros de alquil-berilio, cloruros (mono- di- o sesqui-cloruros) de alquil-aluminio, bromuros de fenil-aluminio, monofluorotrialquilos de litio-aluminio, yoduro de fenil-berilio, etc., con
10. b) un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos, elegido, por ejemplo, entre: los haluros u oxihaluros de vanadio, los alcoholatos de vanadio o vanadilo, los acetilacetatos de vanadio y de vanadilo, los haloalcoholatos y haloacetilacetatos de vanadio y de vanadilo, los complejps obtenidos de haluros y oxihaluros de vanadio con bases de Lewis, etc.
15. 20.

La copolimerización se efectua a temperaturas comprendidas entre -80° y $+125^{\circ}\text{C}$, pero preferentemente entre -30° y $+30^{\circ}\text{C}$, pues dentro de este intervalo muestran su mayor actividad y estabilidad los catalizadores indicados antes.

25. La copolimerización se efectua en fase líquida, lo mismo en presencia que en ausencia de disolventes para el copolímero

378517



formado, tales como, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos. Pueden usarse también hidrocarburos clorados incapaces de reaccionar con los catalizadores que se usan, como, por ejemplo: clorobenceno, tetracloroetileno, cloruro de metilo, etc.

10. Cuando se actúa en ausencia de disolventes, el medio líquido de polimerización está constituido predominantemente por la mezcla licuefacta de etileno/propileno en la que el terpolímero formado no es soluble. En este caso, la polimerización se desarrolla "en suspensión".

15. Para obtener copolímeros de composición muy homogénea, es preciso mantener constante en toda la polimerización las relaciones entre las concentraciones de los cuatro monómeros en el medio líquido de polimerización. Variando estas relaciones, puede variarse la composición dentro de amplios límites.

Las relaciones molares preferidas entre el etileno y el propileno, en la fase líquida, para obtener polímeros amorfos que contengan menos del 85% en moles de etileno, están comprendidas entre 1:200 y 1:4.

20. Utilizando relaciones superiores a 1:4, se obtienen por lo general polímeros que muestran cristalinidad del tipo polietilénico. El contenido preferido de propileno está comprendido entre 50% y 15% en moles; el de la suma de los dos dienos, entre 0,1% y 20% en moles.

25. La relación molar preferida entre el butadieno y

378517



A causa de estas propiedades, los copolímeros que son objeto de este invento pueden hallar aplicación en cualquier campo en el que se usen cauchos naturales y otros cauchos sintéticos, pues pueden usarse convenientemente en substitución de estos.

5.

Los ejemplos que siguen se dan con fines meramente ilustrativos y no limitativos del alcance del invento.

EJEMPLO 1

10.

El aparato de reacción está constituido por un cilindro de vidrio de 8 cm de diámetro y 3.000 cc de capacidad, provisto de agitador, termómetro y tubos de admisión y salida de los gases.

15.

El tubo alimentador de gas llega al fondo del reactor y termina por un diafragma poroso. En el aparato, que se mantiene a +5°C por sumersión en un baño termostático, se introducen 1500 cc de tolueno y 2 cc de 5-etiliden-2-norborneno.

20.

Por el tubo de admisión de gas se introduce luego en el reactor una mezcla de propileno/etileno/butadieno. Los tres monómeros se hacen circular con la velocidad siguiente:

propileno	=	450 litros/hora
etileno	=	300 litros/hora
butadieno	=	2 litros/hora.

SECRET =



378517

el etiliden-norborneno en los tetrapolímeros resultantes está comprendida entre 5:1 y 1:5, aunque se logran también características de buena vulcanizabilidad con los polímeros que tienen para la relación citada antes un valor comprendido

5. entre 1:10 y 10:1.

Los copolímeros de este invento tienen estructura lineal, es decir, carecen de ramificaciones largas, como lo prueba el hecho de que sus propiedades, y en particular su comportamiento viscoso, son prácticamente iguales a las de los copolímeros lineales de etileno/propileno conocidos.

10.

Los copolímeros de este invento tienen por lo general pesos moleculares superiores a 20.000, o sea que presentan viscosidades intrínsecas, determinadas en tetrahidronaftaleno a 135°C (o en tolueno a 30°C), superiores a

15. 0,5 dl/g.

Para su contenido de insaturaciones mayor del 0,4% molar, los copolímeros obtenidos resultan fácilmente vulcanizables con los métodos de vulcanización usuales, como, por ejemplo, con azufre, aceleradores y negro de humo.

20.

En los ejemplos que siguen se exponen algunas velocidades de vulcanización. De estos ejemplos resulta también evidente que los copolímeros vulcanizados tienen excelentes propiedades fisicoquímicas y dinámicas, comparables a las de los mejores copolímeros de etileno/propileno/etiliden-norbor-

25. neno.

378517



A causa de estas propiedades, los copolímeros que son objeto de este invento pueden hallar aplicación en cualquier campo en el que se usen cauchos naturales y otros cauchos sintéticos, pues pueden usarse convenientemente en

5. substitución de estos.

Los ejemplos que siguen se dan con fines meramente ilustrativos y no limitativos del alcance del invento.

EJEMPLO 1

10. El aparato de reacción está constituido por un cilindro de vidrio de 8 cm de diámetro y 3.000 cc de capacidad, provisto de agitador, termómetro y tubos de admisión y salida de los gases.

15. El tubo alimentador de gas llega al fondo del reactor y termina por un diafragma poroso. En el aparato, que se mantiene a +5°C por sumersión en un baño termostático, se introducen 1500 cc de tolueno y 2 cc de 5-etiliden-2-norborneno.

20. Por el tubo de admisión de gas se introduce luego en el reactor una mezcla de propileno/etileno/butadieno. Los tres monómeros se hacen circular con la velocidad siguiente:

propileno	=	450 litros/hora
etileno	=	300 litros/hora
butadieno	=	2 litros/hora.

378517



Después de 30 minutos de saturación, se introducen en el reactor 6 milimoles de $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ y 0,15 milimoles de triacetilacetato de vanadio disueltos en 10 cc de tolueno.

5. Durante la prueba se prosiguen la alimentación y la descarga de la mezcla gaseosa de propileno/etileno/butadieno. Al cabo de 60 minutos de la introducción del catalizador, se interrumpe la polimerización por adición de 10 cc de metanol.

10. Luego se purifica el producto en un embudo s parador, por lavados repetidos con ácido clorhídrico diluido y a continuación con agua. Por último, se coagula con una mezcla de acetona/metanol.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 26 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X y con el aspecto de un elastómero no vulcanizado, completamente soluble en n-heptano hirviente.

20. En el análisis espectrográfico infrarrojo, el producto demuestra contener 40% en peso de propileno, 1,3% en peso de butadieno y 3,5% en peso de etiliden-norborneno. El índice de viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) asciende a 111.

25. Se mezclan 100 partes en peso de este copolímero con 80 partes en peso de negro de humo ISAF, 55 partes de aceite Flexon 766, 1 parte de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinc, 0,75 partes de mercaptobenzotiazol, 1,5 partes de monosulfuro de tetrametiltiuramo y 1,75 partes

378517



de azufre. Se vulcaniza esta mezcla en una prensa a 150°C por períodos de tiempo diferentes.

En la tabla que sigue se muestran las propiedades de los productos vulcanizados:

5.	Tiempo en minutos	15	30	60	90	120	180	240
	Resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	221	207	196	200	198	201	195
	Alargamiento en la rotura (%)	520	420	390	380	380	390	380
10.	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm ²)	52	70	73	75	79	73	72
	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm ²)	98	129	140	149	147	140	138
	Deformación permanente (en %)	24	16	10	10	8	8	10

15. Como se desprende de los datos anteriores, el grado máximo de reticulación (deducible de los índices del módulo de elasticidad) se alcanza en 90 minutos de vulcanización. A los 30 minutos, el valor del módulo asciende a un 90% del módulo máximo.

20. El índice T Δ Goodrich, determinado en una probeta vulcanizada por 60 minutos, fue de 19°C.

En este ejemplo y en los siguientes, el índice T se determinó con ^{un} flexómetro Goodrich según las normas ASTM 623 (25 minutos a 100°C; carrera, 4,445 mm; 1800 ciclos por minuto; carga sobre la probeta, 10,01 kg/cm²; diámetro de

25.

378517



la probeta, 1,78 cm; altura de la probeta, 2,54 cm).

EJEMPLO 2

Se prosiguió bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1, pero utilizando 1 cc de etiliden-norborneno.

5. Se obtienen así 25,7 g de un copolímero amorfo que contiene 41% en peso de propileno, 1,8% en peso de etiliden-norborneno y 1,7% en peso de butadieno. La viscosidad Mooney es de 106.

10. Se vulcaniza luego el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades del producto vulcanizado están registradas en la tabla que sigue:

	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
15.	Resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	238	221	224	214	210	215	207
	Alargamiento en la rotura (en %)	630	510	490	460	460	480	460
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm ²)	42	51	55	56	54	53	56
20.	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm ²)	80	102	113	112	108	106	109
	Deformación permanente (en %)	28	20	16	16	16	14	16
	T Δ Goodrich (en °C)			24				

25.



378517

EJEMPLO 3

Se efectua una prueba de copolimerización de etileno/propileno/butadieno actuando en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1, pero suministrando el butadieno a la velocidad de 4 litros por hora.

5.

Se obtienen asi 20 g de un producto que contiene 39% en peso de propileno y 4% en peso de butadieno. La viscosidad Mooney es de 93.

Luego se vulcaniza el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados están registrados en la tabla que sigue:

10.

15.

20.

Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
Resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	206	209	212	189	187	181	190
Alargamiento en la rotura (en %)	680	620	630	590	580	580	580
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm ²)	30	33	33	35	37	36	35
Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm ²)	58	67	71	68	71	66	70
Deformación permanente (en %)	42	30	32	30	30	26	28
T Δ Goodrich (en °C).			38				

378517



Como se desprende de los datos anteriores, el rendimiento de copolímero y las propiedades de los productos vulcanizados resultan inferiores al rendimiento y las propiedades de los copolímeros descritos en los Ejemplos 1 y 2.

5. EJEMPLO 4

Se vulcanizó con la misma mezcla y en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1 un copolímero de etileno/propileno/etilideno-norborneno que contenía 35% en peso de propileno y 3,5% en peso de etilideno-norborneno y que presentaba una viscosidad Mooney de 129.

10.

Las propiedades de los productos vulcanizados están registradas en la tabla que sigue:

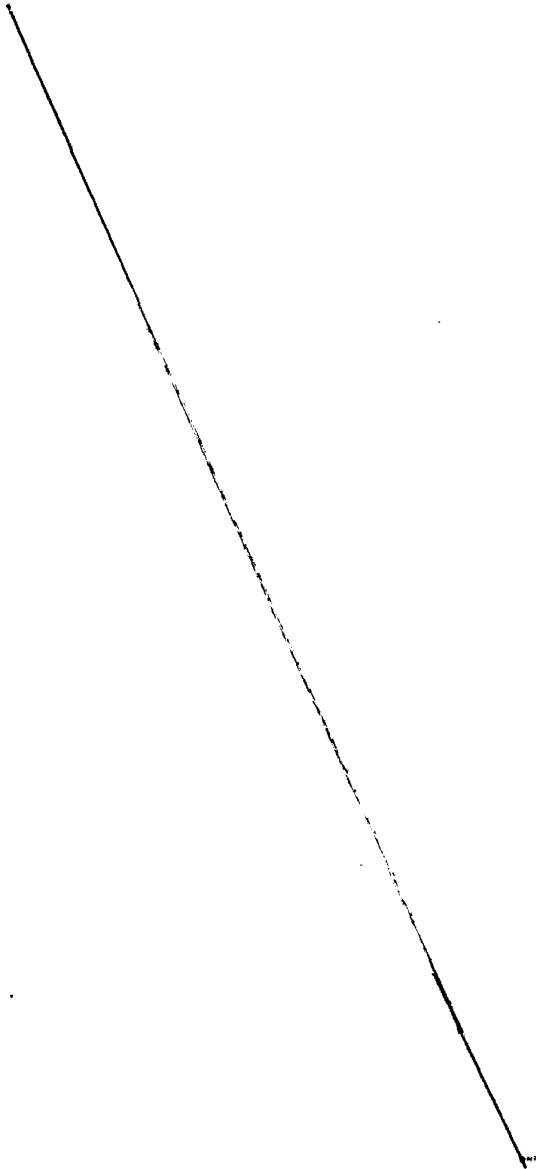
		15	30	60	90	120	180	240
15.	Tiempo, en minutos							
	Resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	227	192	186	183	190	186	184
	Alargamiento en la rotura (en %)	560	440	370	340	350	340	340
	Módulo de elasticidad a 200% (en kg/cm ²)	45	57	81	86	79	80	87
20.	Módulo de elasticidad a 300% (en kg/cm ²)	87	109	146	162	158	159	166
	Deformación permanente (en %)	28	20	10	10	8	8	8
	T Δ Goodrich (en °C)			21				

378517



Como se desprende de los datos anteriores, la rapidez de vulcanización es menor que la de los copolímeros que se han descrito en los Ejemplos 1 y 2.

A los 30 minutos, el valor del módulo es, en efecto, el 70% aproximadamente del módulo máximo.



378517



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 15.532 A/69 del 14 de Abril de 1969.

5. 1. Procedimiento para preparar copolímeros de etileno/propileno/1,3-butadieno/etilideno-norborneno, caracterizado por copolimerizarse dichos monómeros a temperaturas comprendidas entre -80° y 125°C con ayuda de un sistema catalítico que comprende:
10. a) a lo menos un compuesto organometálico o hidruro de berilio, aluminio o litio-aluminio y
- b) a lo menos un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente a) del sistema catalítico se elige entre los trialkilos de aluminio y los haluros de alquil-aluminio.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente a) del sistema catalítico es el sesquicloruro de etil-aluminio.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado en que el componente b) del sistema catalítico se elige entre los haluros de vanadio, los oxihaluros de

378517



vanadio, los alcoholatos de vanadio o de vanadilo, los haloalcoholatos de vanadio o de vanadilo, los acetilacetona-
tos de vanadio o de vanadilo y los haloacetilacetona-
tos de vanadio o de vanadilo.

5. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el componente b) del sistema catalítico se elige entre los haluros y oxihaluros de vanadio complejados con bases de Lewis.
10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que uno a lo menos de los componentes del sistema catalítico contiene halógeno.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la copolimerización a temperaturas comprendidas entre -30°C y $+30^{\circ}\text{C}$.
15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la copolimerización se efectúa en fase líquida y en ausencia de disolventes para el copolímero formado.
20. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la copolimerización se efectúa en fase líquida y en presencia de disolventes para el copolímero formado.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracteri-

= 15 =
378517



zado en que el disolvente para el copolímero se elige entre los hidrocarburos clorados que no reaccionan con el sistema catalítico, los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos cicloalifáticos, los hidrocarburos aromáticos y las respectivas mezclas.

5.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que la relación molar entre el etileno y el propileno en la fase líquida de la polimerización está comprendida entre 1:200 y 1:4, y en que el polímero obtenido aparece amorfo en el examen con los rayos X.

10.

12. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de copolímeros vulcanizables de azufre, de alto peso molecular, de etileno, propileno, 1,3-butadieno y etiliden-norborneno, que tienen una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, mayor de 0,5 dl/g, y que contienen, a lo menos 0,4% en moles de insaturación, unidades de butadieno y dicitlopentadieno en relaciones molares comprendidas entre 10:1 y 1:10, caracterizado en que los citados monómeros se copolimerizan a temperaturas comprendidas entre -80°C y +125°C, con ayuda de un sistema catalítico que comprende:

15.

20.

a) a lo menos un compuesto organometálico o hidruro de berilio, aluminio o litio-aluminio, y

378517



b) a lo menos un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos.

5. 13. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de copolímeros insaturados, vulcanizables de azufre, de alto peso molecular, de etileno, propileno, 1,3-butadieno y etiliden-norborneno, que tienen contenidos de unidades de etileno menores del 85% en moles, y amorfos al examen por rayos X, caracterizado en que los citados monómeros se copolimerizan a temperaturas comprendidas entre
10. -80°C y + 125°C, con ayuda de un sistema catalítico que comprende:

a) a lo menos un compuesto organometálico o hidruro de berilio aluminio o litio-aluminio, y

b) a lo menos un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos.
15.

14. Procedimiento para preparar copolímeros de etileno/propileno/1,3-butadieno/etiliden-norborneno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
20.

Madrid, a 13 de Abril de 1970

p.a.

JAIMÉ ISERN
P. P.

Notado: ROQUE SANZ HERRERO