

0000

384172<sup>2</sup>



PATENTE DE INVENCION

384172

SECCION T <sup>va</sup>	
CLASIFICACION	
CLASE C. 08	
SUBCLASE F	

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE UNA  
MONOLEFINA Y DE UNA DIOLEFINA"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,  
entidad italiana, establecida en  
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 22406 A/69,  
depositada en Italia en  
24 de Septiembre de 1969.

384172



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de una monoolefina y de una diolefina.

Más particularmente la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de una monoolefina y una diolefina utilizando sistemas catalíticos especiales.

Es sobradamente conocido que no todos los sistemas catalíticos tipo Ziegler utilizados normalmente son capaces de producir tal tipo de copolimerización; en efecto, los mismos presentan generalmente una reactividad muy diferente con respecto a los dos monómeros.

Se ha reivindicado frecuentemente la obtención de copolímeros de mono y diolefinas, pero los polímeros obtenidos no son copolímeros reales, excepto en algunos casos en los que por otra parte los copolímeros obtenidos presentan un bajo peso molecular y una homogeneidad de composición muy pobre; además, dichos copolímeros son obtenidos como una fracción mínima con relación a los homopolímeros simultáneamente formados y no son entrecruzados cuando se someten a vulcanización.

De acuerdo con la presente invención, se obtienen copolímeros de elevado peso molecular que presentan cristalinidad a los rayos X y que son entrecruzables por vulcanización.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo como se ha dicho más arriba

384172



mediante la utilización de un catalizador que comprende:

a) un compuesto de vanadio del tipo  $V(NR_2)_4$  o  $V(NR_2)_2X_2$  en los que R puede ser un radical alquilo, arilo o cicloalquilo, y X un halógeno tal como Cl, Br o I,

5 b) un compuesto de aluminio del tipo  $AlR_xX_{3-x}$  en el que R puede ser un radical alquilo, arilo o cicloalquilo, o hidrógeno, y X un halógeno tal como Cl, Br o I, y en el que  $1 \leq x \leq 2$ .

La proporción molar entre el compuesto de aluminio y el  
10 compuesto de vanadio está comprendida entre 2 : 1 y 15 : 1. El catalizador de acuerdo con la invención no requiere maduración alguna.

La polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente que puede consistir en un hidrocarburo alifático,  
15 aromático o cicloalifático, a una presión comprendida entre la presión ambiente y 150 atmósferas, y a una temperatura comprendida entre  $-30^\circ C$  y  $100^\circ C$ .

Al final de la reacción el polímero es recuperado de manera convencional, por ejemplo por adición de un exceso de  
20 alcohol metílico, conteniendo un antioxidante, y después es secado antes de su utilización. La monoolefina puede ser seleccionada entre etileno, propileno, buteno, isobuteno, penteno, hexeno y similares; por otra parte, la diolefina puede ser seleccionada entre butadieno, isopreno, fenilbutadieno,  
25 dieno, pentadieno y similares. Se han obtenido buenos resultados con la mezcla etileno-butadieno.

Los monómeros pueden ser simultáneamente introducidos en

384172

2



la proporción deseada, al comienzo de la reacción; sin embargo, es ventajoso introducir primero la cantidad fijada de butadieno e inyectar después etileno a presión constante durante el tiempo deseado de reacción. Es preferible preparar el catalizador en presencia de ambos monómeros.

Según la composición inicial de la mezcla de monómeros, el contenido de la unidad de butadieno de los copolímeros obtenidos, que presentan substancialmente una cadena 1.4 trans, varía de menos de 1% a aproximadamente un 95%.

El peso molecular de los copolímeros es generalmente muy elevado y depende de la cantidad de butadieno reaccionado.

De hecho, para los copolímeros con un contenido máximo de alrededor del 10% por moles, los valores de  $[\eta]$  medidos a 135°C en decalíneas, varían entre 12 (algunos % de butadieno) y 5 (11% de butadieno).

Los copolímeros obtenidos pueden ser parcialmente solubilizados por extracción prolongada mediante heptano en ebullición.

Las fracciones de polímeros separadas en tiempos distintos contienen ambas unidades de monómeros y su composición es tal que presenta una homogeneidad de estructura suficiente.

El análisis por rayos X de los copolímeros que contienen predominantemente etileno, revela una cristalinidad mayor del 40% del tipo de polietileno modificado por las unidades de butadieno copolimerizado presentes en el látex.

Más particularmente dicho análisis revela una cristalinidad del tipo de polietileno modificado mayor del 60%.

384172



384172

Dicha modificación da lugar a un cambio de las reflexio-  
nes usualmente observadas en un polietileno altamente  
cristalino y particularmente de la reflexión 200 observada  
a  $2\theta (\text{Cu K}\alpha) = 23.95$ . Una variación gradual de dicho  
5 ángulo corresponde a un aumento del contenido de butadieno  
en el copolímero, y al mismo tiempo se observa una reducción  
de la cristalinidad de acuerdo con el creciente grado de  
desorden causado por la distribución al azar de las unidades  
o pequeños bloques de butadieno a lo largo de la cadena  
10 polimérica. En tal caso no puede observarse cristalinidad  
alguna imputable a largas series de polibutadieno. Por el  
contrario, para los copolímeros que contienen predominante-  
mente unidades de butadieno, se observa tanto una cristali-  
nidad por rayos X del tipo de polibutadieno 1.4 trans modi-  
15 ficado como la ausencia de cristalinidad imputable a series  
etilénicas.

La ausencia de cristalinidad de polietileno ha sido  
consecuencia de la ausencia de las separaciones de las bandas  
metilénicas en la zona de 13.5 a 14  $\mu$  en el espectro I.R.

20 El entrecruzamiento de los copolímeros etileno-butadieno  
de acuerdo con la presente invención viene probado por los  
resultados de las pruebas de penetración y compresión que se  
llevan normalmente a cabo en copolímeros de bajo contenido de  
butadieno ( $\leq 10\%$  por mol), siendo diferentes dichos resul-  
25 tados antes y después de la vulcanización.

En ambos casos se han mostrado evidencias válidas de la  
mayor resistencia de los copolímeros después de la vulcani-

384172



zación, de acuerdo con la vulcanización realizada. Los copolímeros, que tienen un contenido bajo de butadieno, mantienen invariables, después del entrecruzamiento del azufre, las particulares y excelentes características conexas a la matriz de polietileno, a la vez que presentan una mayor resistencia 5 térmica.

Los copolímeros obtenidos de esta manera presentan una particular importancia para su utilización en aquellos campos de aplicación en los que se utilizan actualmente materiales 10 más caros, como para el recubrimiento de cables para aplicaciones especiales, para la fabricación de tubos para líquidos calientes y más generalmente para materiales de particular resistencia contra solventes calientes o vapores en la industria automotriz y similares.

15 Los copolímeros que poseen un contenido elevado de butadieno, tienen considerable importancia para obtener materiales que presentan una destacada resistencia contra los agentes oxidantes.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención 20 pero no constituyen limitaciones de la misma.

#### Ejemplo 1

Fueron introducidos en un recipiente de 250 cc de acero inoxidable, 100 cc de heptano conteniendo 1.5 mmoles de  $V \left[ N(C_2H_5)_2 \right]_4$ , 13.5 mmoles de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Seguidamente, en 25 menos de un minuto, fueron añadidos al mismo los dos monómeros, en cantidades respectivas de 6 g de butadieno y 19 g de etileno.

384172



El recipiente fue mantenido bajo agitación durante 18 horas a temperatura ambiente, luego el polímero fue recuperado por adición de un exceso de alcohol metílico que contenía un antioxidante, y finalmente secado al vacío a 50°C.

5 Se obtuvieron 8.5 g de copolímero que en el análisis de rayos X mostró un 80% de cristalinidad del tipo de polietileno modificado (reflexión 200 a  $2\theta$  (Cu K $\alpha$ ) = 23.91) y mostró un contenido de butadieno por mol menor de 10%.

El copolímero obtenido fue entrecruzado por moldeo a 10 200°C durante 30 minutos, según la siguiente fórmula:

Copolímero	100
Antioxidante 2246	1
Oxido de zinc	5
Acido esteárico	1
15 NOBS especial (N-oxidietilen-benzotiaril-sulfuramida)	2.5
Vulcacit DM (dibenzotiarildisulfuro)	0.5
Azufre	1.5

Después se realizaron pruebas de penetración y compresión en probetas de 6 mm de espesor comparando el comportamiento del polímero vulcanizado con el del mismo copolímero 20 sin vulcanizar.

Las pruebas de penetración se llevaron a cabo con una penetración de 1 mm<sup>2</sup> de sección, 1 kg de carga y un aumento térmico de 50°C/h.

25 El diagrama de la Fig. 1, en el que las temperaturas en grados centígrados vienen dadas en las abscisas y la pene-

384172



tracción en milímetros en las ordenadas, muestra un típico curso de dichas pruebas. Resulta evidente la mejor resistencia mostrada por el copolímero después de la vulcanización, tal y como muestra la curva 2 que se refiere al copolímero vulcanizado.

Las pruebas de compresión fueron realizadas sometiendo las probetas de copolímero, inmersas en un baño de aceite de silicona a temperatura constante de 150°C, a una presión de 3.250 kg/cm<sup>2</sup> y midiendo el aplastamiento en función del tiempo.

Asimismo en este caso, como se aprecia en el diagrama de la Fig. 2, en el que el tiempo en minutos viene dado en abscisas y el aplastamiento en milímetros en ordenadas, se observa una mayor resistencia de los copolímeros cuando son sometidos a vulcanización, tal y como se desprende de la curva 2, que se refiere al copolímero vulcanizado.

#### Ejemplo 2

100 cc de heptano conteniendo 1.5 mmoles de  $V \left[ N(C_2H_5)_2 \right]_4$ , 9 mmoles de  $Al(C_2H_5)Cl_2$  fueron introducidos en un recipiente de acero inoxidable de 250 cc.

Seguidamente fueron añadidos 5 g de butadieno y 16 g de etileno, lo más rápidamente posible.

El recipiente se mantuvo bajo agitación durante 18 horas a temperatura ambiente, siendo recuperado el polímero por adición de alcohol metílico, conteniendo un antioxidante, y finalmente secado bajo vacío a 50°C. Se obtuvieron 7.2 g de copolímero; este último tenía las siguientes características:

384172



un contenido de butadieno de 10% en moles, una cristalinidad del 79% del tipo de polietileno modificado (reflexión 200 a  $2\theta$  (Cu  $K\alpha$ ) = 23.84) y las unidades de butadieno substancialmente como una cadena 1.4 trans.

5 Ejemplo 3

Operando en condiciones análogas a las del ejemplo precedente, se utilizaron las siguientes cantidades de productos:

100 cc de heptano, 1.5 mmoles de  $V[N(C_2H_5)_2]_4$ , 9 mmoles de  $Al(C_2H_5)Cl_2$ , 11 g de butadieno y 12 g de etileno. Se obtu-  
vieron 5 g de polímero con un contenido molar de butadieno del 15% y presentando 74% de cristalinidad del tipo de polietileno modificado (reflexión 200 a  $2\theta$  (Cu  $K\alpha$ ) = 23.72).  
Mediante heptano en ebullición (48 h) fue extraído 15% de polímero: en esta fracción el butadieno presente ascendía al  
15 13% por mol.

Ejemplo 4

En las mismas condiciones operativas que las de los ejemplos precedentes, fueron utilizados 100 ml de heptano, a los que fueron añadidos 1.5 mmoles de  $V[N(C_2H_5)_2]_4$ , 13.5 mmoles de  $Al(C_2H_5)Cl_2$  y seguidamente 6 g de butadieno y 9 g de etileno. Se obtuvieron 2.4 g de copolímero con un contenido molar de etileno del 28.5% y presentando todavía una cristalinidad del tipo de polietileno modificado.

Ejemplo 5

25 Manteniendo constantes las condiciones operativas y la cantidad de catalizador, fueron introducidos 20 g de butadieno y 6 g de etileno en el recipiente: al final de la reac-

384172



ción se obtuvieron 5.4 g de copolímero, cuyo polímero tenía un contenido molar de butadieno del 69% y presentaba una cristalinidad del tipo de polibutadieno modificado 1.4 trans.

El 30% de copolímero se extrajo utilizando heptano en ebullición (52 h); en esta fracción el butadieno ascendió al 68% en moles.

#### Ejemplo 6

Se introdujeron 100 ml de clorobenceno en un recipiente de acero inoxidable de 250 ml. Se añadieron al mismo 1.5 mmoles de  $V \left[ N(C_2H_5)_2 \right]_2 Cl_2$  y 3 mmoles de  $Al(C_2H_5)Cl_2$ . Después de ello los monómeros fueron rápidamente adicionados en cantidades de 5.5 g de butadieno y 15 g de etileno.

El recipiente se mantuvo bajo agitación durante 18 h a temperatura ambiente, y seguidamente el copolímero se extrajo por adición en exceso de alcohol metílico, conteniendo un antioxidante; finalmente el copolímero fue secado al vacío a  $50^\circ C$ . Se obtuvieron 11 g de producto con un contenido de moles de butadieno inferior al 10%.

#### Ejemplo 7

Con las mismas condiciones que en el ejemplo precedente, se emplearon 1.5 mmoles de  $V \left[ N(C_2H_5)_2 \right]_2 Cl_2$  y 6 mmoles de  $Al(C_2H_5)Cl_2$  juntamente con 7 g de butadieno y 18 g de etileno, obteniéndose 54.4 g de producto con un contenido molar en butadieno del 13.5%.

N O T A:



384172

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamen-

5 mental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 22406 A/69, depositada en Italia en 24 de Septiembre de 1969, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor,

10 siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1º.- Procedimiento para la preparación de copolímeros de una monoolefina y una diolefina, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente inerte, a una

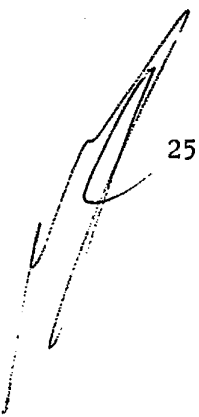
15 presión comprendida entre la presión ambiente y 150 atmósferas, a una temperatura comprendida entre -30 y 100°C, y mediante el empleo de un sistema catalítico que consiste en

a) un compuesto de vanadio del tipo  $V(NR_2)_4$  o  $V(NR_2)_2 X_2$ , en el que R puede ser un radical alquilo que contenga un

20 número de átomos de carbono de 2 a 6, un radical alquilo o cicloalquilo, y X un halógeno tal como Cl, Br, o I,

b) un compuesto de aluminio del tipo  $AlR_x X_{3-x}$ , en el que R puede ser un radical alquilo, arilo o cicloalquilo, o

25 hidrógeno, y X un halógeno tal como Cl, Br o I, y en el que  $1 \leq x \leq 2$ .



2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte-

384172



rizado porque el compuesto de vanadio es  $V [N(C_2H_2)_2]_4$ .

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto de vanadio es  $V [N(C_2H_5)_2]_2 Cl_2$ .

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de aluminio es  $Al(C_2H_5)Cl_2$ .

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la monoolefina se escoge entre el etileno y las olefinas homólogas mayores que tengan más de 10 átomos de carbono.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la diolefina se escoge preferiblemente entre butadieno, isopreno, fenilbutadieno y pentadieno.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de vanadio oscila entre 2 : 1 y 15 : 1.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo preferentemente a una presión mayor que la ambiente.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el solvente inerte es seleccionado entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos,

384172

2



cicloalifáticos o halogenados.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el solvente inerte es el heptano.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el solvente inerte es el clorobenceno.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la monoolefina es el etileno.

14<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la diolefina es el butadieno.

15 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el etileno y el butadieno son introducidos en la mezcla de reacción en una composición de moles de butadieno comprendida entre el 0.1 y 10%.

16<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el etileno y el butadieno son introducidos en la mezcla de reacción en una composición de moles de butadieno comprendida entre el 10 y el 95%.

20 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en los copolímeros etileno-butadieno obtenidos, de bajo porcentaje de insaturación (0.01+10% en moles), las unidades del butadieno están enlazadas 1.4 trans y presentan una cristalinidad del tipo de etileno modificado mayor del 40%.

25 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17<sup>a</sup>, caracterizado porque los copolímeros etileno-butadieno presentan una

384172



cristalinidad del tipo de etileno modificado mayor del 60%.

19<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los copolímeros etileno-butadieno obtenidos tienen un contenido de butadieno 5 entre el 10 y el 95% en moles y presentan una cristalinidad del tipo de polibutadieno 1.4 trans modificado.

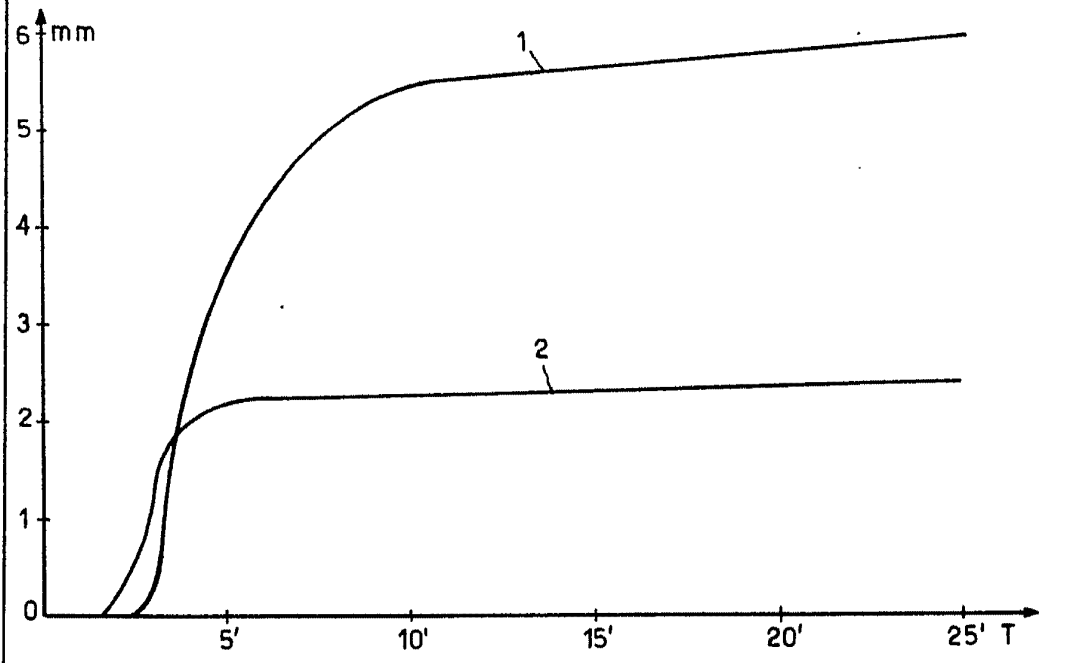
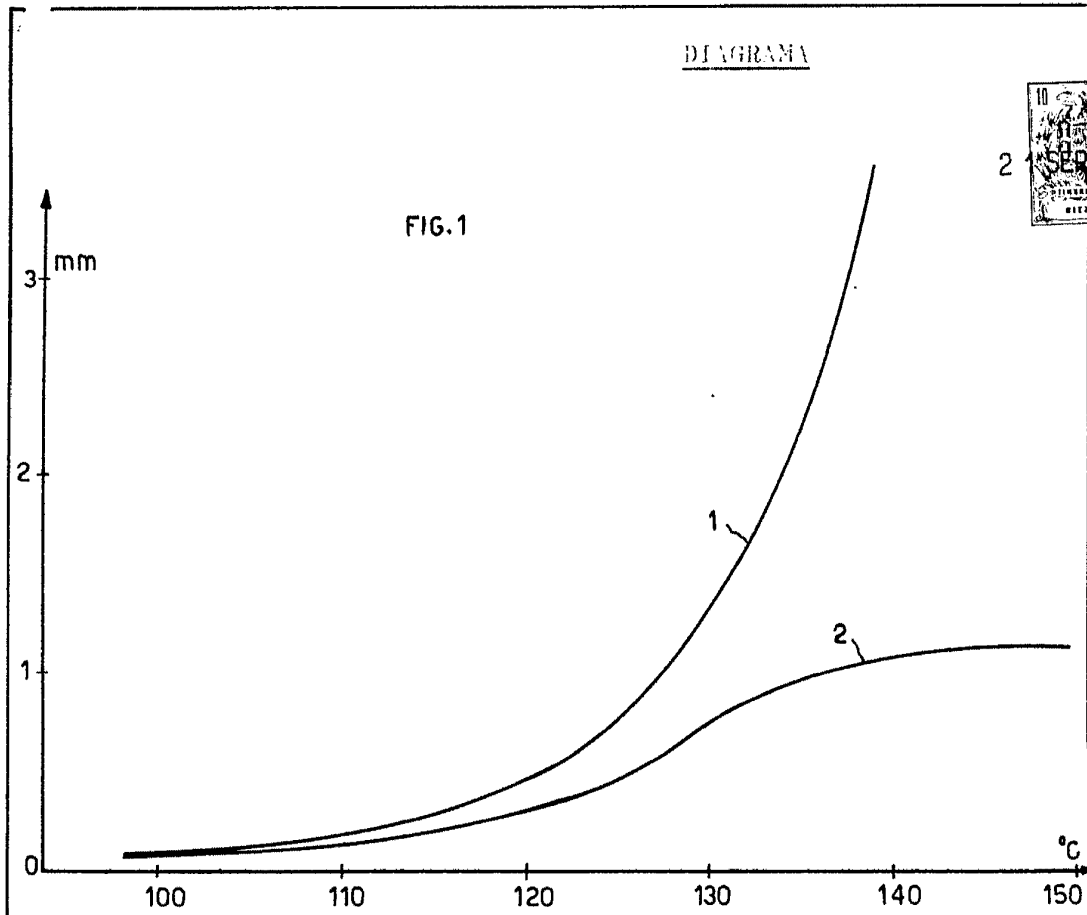
20<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE UNA MONOLEFINA Y DE UNA DIOLEFINA, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria 10 ria que consta de catorce hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 21 de Septiembre de 1970.

SNAM PROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: W. Scheff Stiner

DIAGRAMA



BARCELONA, 21 de Septiembre de 1970  
SNAM PROGETTI S.p.A.

P.F.

J. GOMEZ ACERO Y MOJEL

0.9402