

387 199

CAS Ut. 1490



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

387 199

por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE TERPOLIMEROS DE ETILEN-  
-PROPILEN-POLIENOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI  
EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los polímeros EPDM, identificados así en la designación D1418-56T de la ASTM, a base de los monómeros de coste relativamente bajo etileno y propileno, están siendo objeto de intensas investigaciones para usarlos como materias primas en los materiales para cubiertas de neumáticos. Además del etileno y el propileno, los polímeros EPDM contienen una cantidad secundaria, de ordinario inferior a un 15% en peso, de unidades derivadas de un monómero diénico no conjugado. Este monómero diénico proporciona un número limitado de lugares de insaturación de enlace doble en los grupos alifáticos o ciclo-

POOR  
QUALITY

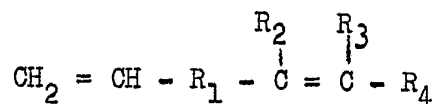


alifáticos de las cadenas laterales, en virtud de los cuales pueden efectuarse curas como las de azufre. Los materiales EPDM han de curarse o vulcanizarse para que desplieguen sus mejores propiedades físicas. Para los fines de este invento,

- 5. se considera que la expresión "polímero EPDM" incluye polímeros de dos alfa-monoolefinas, a lo menos, y un polieno, a lo menos, hidrocarbúrico no conjugado.

- 10. Las alfa-monoolefinas tienen la estructura R - CH = CH<sub>2</sub>, donde R es hidrógeno o alquilo de 1 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de alfa-monoolefinas útiles incluyen: el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 1-metil-1-penteno, el 1-hexeno, el 1-octeno, el 4-metil-1-hepteno y el 1-octadeceno. Se prefieren las olefinas de cadena lineal.

- 15. Los políenos hidrocarbúricos no conjugados típicos incluyen los compuestos de la fórmula



- 20. en la que R<sub>1</sub> es un radical alquilénico, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o radicales alquílicos (preferentemente, de 1 a 4 átomos de carbono) y R<sub>4</sub> es un radical alquílico. Las unidades R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> se eligen preferentemente de modo que el polieno tenga de unos 6 a unos 22 átomos de carbono. Los políenos típicos incluyen: el 1,4-hexadieno, el 1,5-hexadieno, el 1,9-octadieno, el 6-metil-1,5-heptadieno, el 15-propil-1,15-heptadecadieno, el 2-metiltetrahidroindeno, el dicitlopentadieno, el
- 25.

387199



5-alquenil-substituido-2-norborneno, el 5-metilen-2-norborneno, el ciclopentadieno, el 1,5-ciclooctadieno y el 5-etilen-2-norborneno.

- Los polímeros son vulcanizables y pueden prepararse por polimerización directa de etileno, propileno y un monómero poliénico, utilizando técnicas conocidas de polimerización en solución a temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $125^{\circ}\text{C}$ , con combinaciones de compuestos de los metales pesados de transición de los grupos IV, V y VI, empezando por el titanio, el vanadio y el cromo,
5. y compuestos organometálicos como los alquilos de berilio o de aluminio, como catalizadores de coordinación. El polieno no conjugado constituye de ordinario de 0,5% en peso a un 15% en peso del terpolímero, y la relación ponderal de etileno/propileno se halla entre 20:80 aproximadamente y 80:20 aproximadamente.
  10. Los catalizadores típicos incluyen los haluros líquidos como el oxiclорuro de vanadio y los haluros de vanadio en los que el vanadio es pentavalente o tetravalente, el oxidiclорuro de cromo y los respectivos compuestos de otros metales de transición de los grupos IV a VI del sistema periódico de Mendeleiv y un compuesto organometálicos, que puede ser un compuesto alquílico de un metal del grupo 2<sup>o</sup> o 3<sup>o</sup> del sistema periódico, como un compuesto alquílico de litio, berilio, magnesio, zinc y cadmio del grupo 2<sup>o</sup> o aluminio y otros elementos del grupo 3<sup>o</sup>. Una relación molar apropiada del compuesto de metal de transición al alquilo metálico es de 1:5
  - 15.
  - 20.
  - 25.

387199



a 1:50, y preferentemente de 1:5 a 1:20. Un catalizador específico es el preparado por la reacción de trihexil-aluminio y oxiclорuro de vanadio. Otros son el tris-acetilacetato de vanadio, el bis-acetilacetato de vanadilo y el tris-

5. -benzoilacetato de vanado.

Ejemplos de copolímeros hechos a partir de alfa-monocolefinas y polienos no conjugados y la respectiva preparación están descritos en las patentes norteamericanas Nº 2.933.480, Nº 3.000.866, Nº 3.063.973, Nº 3.093.620 y

10. Nº 3.467.631.

Muchos de los polímeros EPDM han sido evaluados respecto a la resistencia a la abrasión por desgaste en carretera en materiales de rodadura de las cubiertas para turismos. En general, los polímeros EPDM que actualmente se fabrican son inferiores en esta propiedad a los mejores materiales de rodadura de caucho diénico (SBR/CB) que utiliza la industria. Esta afirmación es cierta lo mismo si el terpolímero EPDM tiene como sistema catalítico un catalizador de coordinación, tal como

15.

una mezcla de tetracloruro de vanadio u oxitricloruro de vanadio y un compuesto reductor de la fórmula  $(R)_3Al$  ó  $(R)_2AlX$  (donde R es alquilo de 1 a 12 átomos de carbono y X es cloro o bromo), una mezcla de triisobutil-aluminio y tetracloruro de titanio o tris-acetilacetato de vanadio, o que si tiene

20.

como tercer monómero dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, un 25. 2-alquil-norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 2-metil-

387199



- tetrahidroindeno u otros dienos no conjugados sugeridos para este uso en la práctica, como en las patentes norteamericanas citadas antes, la patente norteamericana Nº 3.365.418 y la patente belga Nº 623.741. La abrasión de uso de la rodadura de un material curado para rodaduras de neumáticos hecho de cualquier terpolímero EPDM solo no es comparable a la de un material de rodadura para neumáticos hecho de las mezclas poliméricas de caucho diénico, de excelentes cualidades de desgaste, que actualmente se usan.
- 5.
10. Cuando se terpolimerizan propileno y un polieno no conjugado en un sistema de solución, puede variarse el peso molecular medio del producto polimérico regulando la concentración del catalizador y la concentración del modificador. Las concentraciones altas de catalizador favorecen la creación de cadenas poliméricas más cortas y materiales de peso molecular más bajo. Las concentraciones bajas de catalizador conducen a polímeros de peso molecular más alto y con moléculas de cadena larga. La uniformidad del peso molecular del polímero puede regularse polimerizando en presencia de cantidades graduadas de hidrógeno, como se revela en la patente norteamericana nº 3.146.223. El aumento en la cantidad de los modificadores de la polimerización produce polímeros de peso molecular más bajo. La variación de las proporciones del catalizador conducen a terpolímeros con distribución variable del peso
- 15.
- 20.
25. molecular. Una relación Al/V alta, por ejemplo de 10-20:1,

387199



conduce a una distribución estrecha. Las relaciones de  $A_1/V$  bajas, por ejemplo de 5:1, conducen a una distribución amplia del peso molecular, Se ha comprobado que la distribución estrecha del peso molecular es característica de los polímeros de peor elaboración.

5. El peso molecular del polímero se mide indirectamente midiendo los índices de viscosidad en solución diluida (DSV) y los índices Mooney del polímero. El DSV se determina tomando la viscosidad capilar en solución diluida en un viscosímetro Ubbelohde con una solución de 0,2 g del polímero en 100 cc de tolueno, a 25°C. El índice de viscosidad es proporcional al peso molecular medio del polímero. El índice Mooney se toma en la máquina Mooney de rotor ancho, por 10 minutos y a 212°F. Es posible preparar polímeros con índices de DSV entre 0,5 aproximadamente y 4,5 aproximadamente. Al elaborar los polímeros EPDM para productos tales como rodaduras y paredes laterales para neumáticos, se favorecen generalmente los índices Mooney de 50 a 130 para el polímero bruto. Estos valores corresponden a índices de DSV entre 1,4 aproximadamente y 2,3 aproximadamente. Los polímeros de peso molecular más bajo son por lo general demasiado blandos, mientras que los polímeros de peso molecular más alto son demasiado rígidos y resistentes a la amasadura y otras operaciones de mezcla, para que resulten útiles en general en las operaciones de fábrica.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 7 - 387199



Las propiedades de los polímeros, tales como elaborabilidad, dureza y resistencia a la tracción, pueden variarse regulando las proporciones de propileno y etileno, que en junto constituyen hasta un 90% en peso del polímero EPDM corriente. Los expertos en la materia consideran de ordinario que un terpolímero de etileno/propileno/polieno que contenga de 25 a 38% en peso de propileno es bajo en cuanto al contenido de propileno, mientras que uno con 39 a 50% en peso es mediano en contenido de propileno y uno con 51% en peso o más es alto en contenido de propileno. Cuando el porcentaje en peso de propileno es de 65 o más, el polímero resulta muy difícil de elaborar como material para cubiertas.

Los polímeros EPDM de que se dispone actualmente o los polímeros de condición normal se hacen en condiciones que favorecen productos elaborables en las operaciones normales de la fabrica. La distribución del peso molecular es generalmente amplia y el DSV es de 1,4 aproximadamente a 2,3 aproximadamente. Ni siquiera la composición habilidosa permite formar estos polímeros en materiales para rodadura de neumáticos y rodaduras de neumáticos que tengan buena resistencia a la abrasión en comparación con los valores obtenidos de los cauchos diénicos y sus mezclas.

La resistencia a la abrasión de los polímeros puede mejorarse haciendo polímeros en condiciones extremas, a saber, distribución estrecha del peso molecular, índice de DSV alto

387199



(superior a 2,3) y porcentaje ponderal bajo de propileno (25 a 38). Estos materiales adolecen de la desventaja de no elaborarse bien en el equipo corriente en las fábricas.

- Los polímeros pueden hacerse en condiciones extremas por técnicas conocidas en la práctica, según se ha descrito antes. Es sorprendente hallar que estos terpolímeros de condiciones extremas pueden luego hacerse elaborables mezclándolos con terpolímeros de condiciones normales, es decir, los de índice Mooney e índice DSV bajos. Más sorprendente es que después de tal mezcla para lograr elaborabilidad, estos terpolímeros de condiciones extremas conserven su resistencia a la abrasión y den mezclas iguales o mejores que las de los compuestos tradicionales para rodadura de neumáticos, tanto en las evaluaciones de desgaste en laboratorio como en las evaluaciones de desgaste en carretera.
- 5.
- 10.
- 15.

- Lo mismo los polímeros EPDM hechos en condiciones normales que los hechos en condiciones extremas pueden vulcanizarse con empleo de compuestos portadores de azufre, que suministren azufre en las condiciones de curado. Ejemplos representativos de estos compuestos son los que tienen puentes con dos o más átomos de azufre, por ejemplo grupos de disulfuro y grupos de tetrasulfuro. El disulfuro de tetrametilentiuramo y el tetrasulfuro de dipentametilentiuuramo son ejemplos específicos. También pueden hallarse presentes durante el curado aceleradores tales como los mercaptobenzo-
- 20.
- 25.

9 387 199



5. tiazoles. Una proporción típica de compuesto portador de azufre es 1-6 phr. Pueden añadirse rellenos y pigmentos corrientes, inclusive negros de humo y sílice de partículas finas. Las mezclas de este invento pueden extenderse con aceite por medio de aceites de petróleo, en particular aceites parafínicos y naftónicos.

10. Los polímeros EPDM se evalúan como materiales de rodadura para neumáticos componiéndolos con aceite, negro de humo, azufre, aceleradores, etc., extruyendo una banda de rodadura, curando dicha banda de rodadura sobre una carcasa y evaluando el neumático en pruebas controladas de desgaste en carretera que miden milésimas de pulgada por milla la pérdida de la banda de rodadura. Para cada banda de rodadura de prueba se rueda también un neumático testigo, que se clasifica con un índice de 100. Se emplea asimismo una prueba de laboratorio que coincide bien con las pruebas reales en carretera. Esta es la prueba de abrasión Pico, que se efectúa en la máquina comprobadora descrita en la patente norteamericana  
15. Nº 2.799.155. En esta prueba, se asigna el índice de 100 a las evaluaciones medias de 5 materiales de rodadura normales de caucho diénico que sirven de testigo. La prueba con el flexómetro Goodrich (ASTM D623-67) se utiliza para evaluar la histéresis o la producción de calor.

20. Se ha preparado una serie de polímeros EPDM para  
25. mostrar las propiedades del peso molecular alto y bajo, del por-



centaje ponderal alto y bajo de propileno y del porcentaje ponderal alto y bajo de dieno. Estos terpolímeros se han ensayado individualmente y en mezclas respecto al rendimiento potencial y el rendimiento actual en materiales de rodadura para cubiertas de neumático.

5.

Se ha descubierto que cuando se forman mezclas particulares de polímeros EPDM constituidas por dos componentes (A) y (B), los materiales EPDM combinados pueden elaborarse en el equipo normal para caucho y curarse como bandas de rodadura

10.

para neumáticos que son equiparables o superan a las bandas de rodadura de caucho diénico en las pruebas de abrasión en laboratorio y en carretera. En el aspecto del kilometraje de los neumáticos, se logra un grandísimo incremento sobre los materiales de EPDM de que se dispone corrientemente en la práctica.

15.

Las mezclas copoliméricas de este invento son mezclas homogéneas de dos o más terpolímeros EPDM en uno de los componentes (A) y (B) o en ambos. Una faceta inesperada del invento es que una mezcla con un índice de DSV determinado y un porcentaje ponderal de propileno determinado resulta satisfactoria como material potencial para neumáticos mientras que un terpolímero solo del mismo índice de DSV y el mismo porcentaje ponderal de propileno no es satisfactorio.

20.

En las mezclas de este invento el compuesto (A) comprende EPDM de peso molecular alto (DSV superior a 2,3) y contenido ponderal bajo de propileno. El componente (B)

25.

387199



- comprende EPDM de peso molecular más bajo ( $DSV < 2,2$  y preferentemente inferior a 1,4) y contenido alto, bajo o mediano de propileno (25 a 75%). En 100 partes en peso de componente (A) más componente (B), para obtener bandas de rodadura útiles
5. deben hallarse de 25 a 75 partes del material (A) y 75 a 25 partes del material (B). Los materiales solos pueden reemplazarse por mezclas en las combinaciones de este invento. La mixturación puede realizarse por cualquiera de los métodos conocidos en la práctica para mezclar los polímeros. Los com-
  10. ponentes poliméricos pueden mezclarse entre si en forma de materia sólida desmenuzada y combinarse en una mezcladora intensiva que funda y mezcla los polímeros. Alternativamente, pueden disolverse los polímeros en un disolvente apropiado (como benceno, tolueno o xileno) y recuperarse de la solución
  15. por enfriamiento y precipitación o evaporando el disolvente. Los componentes individuales de las mezclas pueden prepararse por cualquiera de los métodos conocidos en la práctica.

- Además de proporcionar mayor resistencia a la abrasión en carretera como material para bandas de rodadura, las
20. mezclas particulares de polímeros EPDM de este invento han resultado sorprendentes por ser de elaboración fácil en el equipo mezclador y molturador convencional, a pesar de la gran proporción de material propilénico de peso molecular alto que con frecuencia contienen. La conservación de las propiedades
  25. de elaboración es de la mayor importancia para los compositores

387199



y fabricantes de neumáticos.

- Los materiales EPDM utilizados en la práctica de este invento se hacen por procedimientos y con los catalizadores y dienos no conjugados conocidos en la práctica. Las proporciones de propileno cargadas en las mezclas de etileno, propileno y polieno monoméricos son generalmente inferiores a las que en los polímeros EPDM de que se dispone en el comercio se usan para lograr los materiales propilénicos de peso molecular bajo necesarios para los componentes A y B de las mezclas de este invento.
- 5.
  - 10.

EJEMPLO I

- Se utiliza un cilindro de vidrio de 3500 cc de capacidad y 10 cm de diámetro, provisto de agitador y de tubos para admisión de gas y para descarga. El tubo de admisión llega hasta el fondo del cilindro y está rematado por una placa porosa (de 5 cm de diámetro). Mientras se mantiene la temperatura a  $-10^{\circ}\text{C}$ , se introducen 2100 cc de n-heptano anhidro y 100 cc de metilte-trahidroindeno. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno que tiene una relación molar fija en cada prueba, pero que con frecuencia varia de una prueba a la siguiente, y se la hace circular a la velocidad de 1200 litros normales por hora.
- 15.
  - 20.

En un matraz de 100 cc, se forma previamente el cata-

387199



- lizador, actuando a  $-10^{\circ}\text{C}$  y bajo nitrógeno, por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 10 milimoles de etil-sesquicloruro de aluminio,  $1/2 \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ , en 25 cc de n-heptano anhidro. Este catalizador se suministra al
5. reactor empleando presión de nitrógeno. Se alimenta continuamente mezcla de etileno/propileno y se la descarga a la velocidad de 200 litros normales por hora.

- Un minuto después de la introducción del catalizador, se detiene la reacción añadiendo 10 cc del metanol que contienen
10. 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica el producto en un embudo separador por tratamiento repetido con ácido clorhídrico diluido y con agua y luego se coagula en acetona. El polímero deseado se analiza para hallar el porcentaje ponderal de propileno, el índice de DSV y el número de enlaces  $-\text{C}=\text{C}-$
15. por 1000 átomos de carbono de la cadena principal.

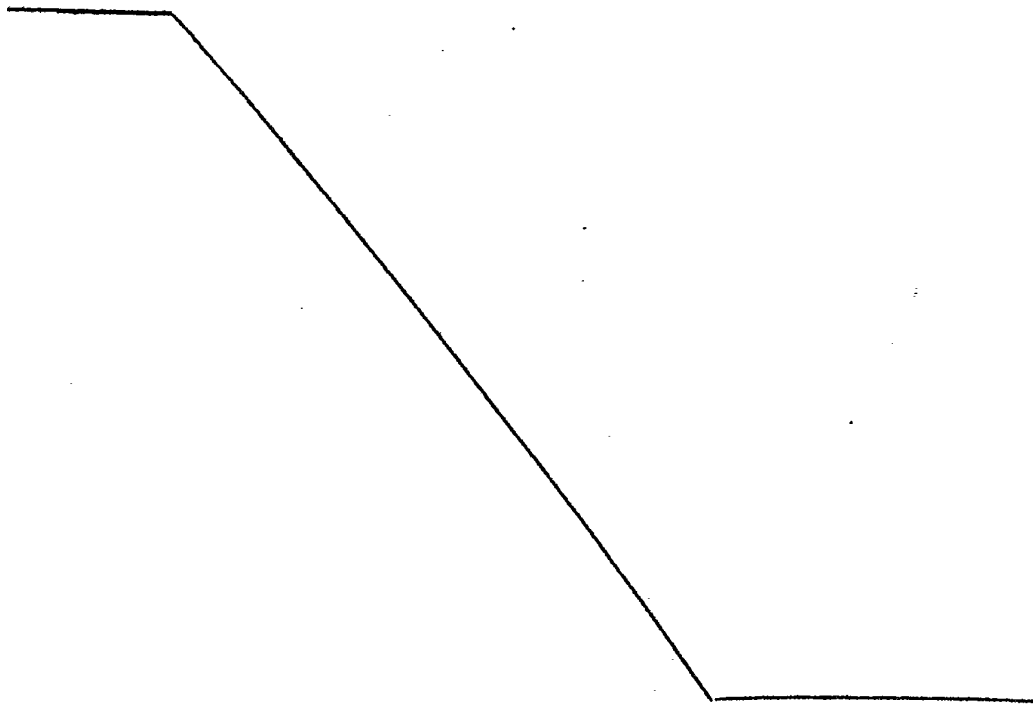
Para evaluar la abrasión, se mezclan los polímeros según la formulación siguiente y se curan por 60 minutos a  $302^{\circ}\text{F}$ .

	<u>Material</u>	<u>Partes</u>
20.	Polímero	100
	Negro de humo	80 a 100
	Aceite de elaboración	50 a 80
	Disulfuro de tetrametiltiuramo	1,5
	Mercaptobenzotiazol	0,75
25.	Azufre	1,5
	Oxido de zinc	5,0

387199



- En la Tabla I que sigue, el polímero EPDM de control es un polímero comercial (Nordel 1070) que de ordinario da en las contrucciones de neumáticos tan buen rendimiento como cualquier EPDM de los corrientes en el comercio. El material normal para rodadura es una mezcla de cauchos SBR y CB que se emplea de ordinario en las construcciones de las bandas de rodadura. Tiene un índice satisfactorio de desgaste Pico y buena histéresis (Flexómetro Goodrich  $\Delta T$ ). El índice 100 de abrasión de desgaste Pico se obtiene asignando dicho valor
5. a las clasificaciones medias de desgaste de 5 compuestos normales de rodadura para neumáticos, como se describe en la patente norteamericana Nº 2.799.155. Cualquier material que muestre un índice de desgaste Pico superior a 100 es potencialmente interesante como material para bandas de rodadura.



387199



TABLA 1

<u>Prueba</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>					
Temperatura del reactor °C	-10	-10	-10					
Presión del reactor, psig	58.5	50	46					
% molar de etileno	5.5	2.3	0.9					
% molar de propileno	44.5	97.7	99.1					
% molar de hidrógeno en fase gaseosa	0.28	0.89	0.21					
Relación de Al/V	5/1	5/1	5/1					
DSV	2.2	1.1	1.6					
% en peso de propileno	32	47	66					
-C=C- por 1000 átomos de carbono de la cadena principal	5.3	6.2	4.7					
<u>Prueba Nº</u>	<u>DSV</u>	<u>% en peso de propileno</u>	<u>Elaboración</u>	<u>Módulo al 300% en psi</u>	<u>Resistencia a la tracción, psi</u>	<u>% de alargamiento</u>	<u>Indice de desgaste Pico</u>	<u>Flexómetro Goodrich, Δ T, en °F</u>
1	2.2	32	Mala (rígida)	2000	3250	430	118	55
2	1.1	47	Mala (blanda)	1000	1700	460	28	103
3	1.6	66	Buena	1200	1750	400	65	90
Con-: EPDM trol	2.2	43	Buena	1200	3000	500	119	70
Material normal de rodadura SBR/CB (65/35)							120	65

387199



- El EPDM de control es igual al material normal de rodadura en la prueba de desgaste y no es tan bueno en la histéresis (se desea  $\Delta$  T más bajo). El polímero de la prueba 1, propileno de porcentaje de peso bajo, iguala al
5. EPDM de control en el índice de desgaste y lo sobrepasa considerablemente en la histéresis. No obstante, el polímero de la prueba 1 tiene malas propiedades de elaboración. Los polímeros de las pruebas 2 y 3 muestran que, en un polímero EPDM, el incremento del porcentaje ponderal de propileno contribuye a
  10. la elaboración, pero al mismo tiempo disminuye el índice de desgaste y eleva indeseablemente la histéresis.

#### EJEMPLO II

- En el procedimiento general del Ejemplo I se emplean variaciones de la relación de carga de los monómeros, la cantidad de hidrógeno existente en la fase gaseosa y la relación de
15. Al/V, para preparar otra serie de polímeros EPDM de peso molecular diverso y propiedades de elaboración diversas. Las pruebas 7, 13, 15, 16, 17 y 18 emplean etiliden-norborneno en calidad de polieno. Todas las otras pruebas utilizan el metil-tetrahi-
  20. droindeno. Las concentraciones de polieno están ajustadas para proporcionar de 4,5 a 5,5  $-C=C-$  por 1000 átomos de carbono de la cadena principal.

= 16a =

387199



Prue- ba N°	DSV	Porcen- taje ponde- ral de propie- lano	Elabora- ción	Módulo al 300%, en psi	Resis- tencia a la trac- ción, en psi	% de alarga- miento	Indice de des- gaste Pico	Flexó- metro $\Delta T$ , en °F
4	3.4	33	Mala (rígida)	1750	3750	490	107	46
5	3.1	54	Regular				Bajo	
6	2.5	33	Mala				-	
7	2.5	47	Regular	900	2700	690	102	61
8	2.8	51	Mala (rígida)	1350	2600	490	92	60
9	2.1	63	Buena	1500	2300	440	66	59
10	1.3	30	Buena	600	2500	430	110	78
11	1.3	33	Buena				-	
12	1.7	33	Buena	1900	2700	420	90	66
13	2.2	36	Mala	1350	3150	500	110	67
14	1.0	65	Mala (blanda)	-	300	290	30	110+
15	3.8	33	Mala (rígida)				Alto	
16	1.2	33	Buena				Regu- lar	
17	2.7	46	Mala (rígida)				Regu- lar	
18	1.1	46	Satisfac- toria				Bajo	
19	1.2	60	Demasiado blanda				Bajo	
20	1.2	48	Regular (blanda)				Bajo	
21	2.5	49	Regular				Regular	

387199



- La prueba 4 (DSV alto, porcentaje ponderal bajo de propileno) da buenos índices de desgaste y de flexión, pero la elaboración es mala. La prueba 7 (DSV alto, peso ponderal mediano de propileno) tiene características de elaboración tan solo regulares. La prueba 8 (DSV alto, porcentaje ponderal alto de propileno) tiene índice bajo de desgaste y mala calidad de elaboración.
- 5.
- La prueba 9 (DSV mediano, porcentaje ponderal alto de propileno) tiene buena elaboración, pero es inferior en la resistencia a la abrasión y el desgaste. El polímero EPDM comercial de control (véase el Ejemplo I; DSV mediano, porcentaje ponderal mediano de propileno) tiene elaboración satisfactoria y muestra buena resistencia Pico a la abrasión, pero no satisface desde el punto de vista comercial en las pruebas de desgaste en carretera (como se demostrará en el Ejemplo III).
- 10.
- 15.
- La prueba 12 (DSV mediano, porcentaje ponderal bajo de propileno) tiene buena calidad de elaboración, pero es bajo en el índice de desgaste.
- La prueba 14 (DSV bajo, porcentaje ponderal alto de propileno), se elabora muy mal. La prueba 18 (DSV bajo, porcentaje ponderal mediano de propileno) es deficiente en la resistencia a la abrasión por desgaste. La prueba 10 (DSV bajo, porcentaje ponderal bajo de propileno) se elabora bien, tiene buen uso pero presenta producción elevada de calor.
- 20.
- 25.
- Cada combinación de propileno de peso molecular alto,

387199



5. mediano y bajo y de porcentaje ponderal alto, mediano y bajo en un copolímero EPDM se prepara y evalua como material potencial para bandas de rodadura. Ningún copolímero EPDM solo tiene el equilibrio de propiedades de elaboración, flexión y uso necesario para ser un sucedáneo satisfactorio de los materiales de rodadura actuales a base de caucho diénico.

EJEMPLO III

10. Los terpolímeros hechos en los Ejemplos anteriores se combinan por molturación como materiales de goma bruta en diversas proporciones, se componen con agentes curantes, negro de humo y aceite de elaboración, se curan durante 60 minutos a 302°F y se comprueban de la manera expuesta en la Tabla 3. Todas las combinaciones de buen resultado tienen un componente A (DSV alto, porcentaje ponderal bajo de propileno) y un componente B (DSV bajo). Cuando los materiales de los componentes A y B se apartan de estos requisitos, las combinaciones tienden a ser insatisfactorias como materiales para bandas de rodadura.
- 15.

387199



## EJEMPLO III

Mezcla Nº	Componente A o B y Nº de la prue- ba	% en peso de compo- nente	DSV de la mez- cla	% en peso de propi- leno en la mezcla	Elaboración de la mez- cla	
5.	Polímero EPDM comercial de control, del Ejemplo 1		2.2	43	Buena	
	I	A - 4 B - 14	70 30	2.4	46	Buena
	II	A - 4 B - 10	50 50	2.3	32	Buena
10.	III	A - 8 B - 2	50 50	2.6	45	Regular
	IV	A - 4 A - 8 B - 2	33.3 33.3 33.3	2.4	44	Buena
15.	V	A - 4 B - 1 B - 3	25 40 35	2.3	44	Buena
	VI	A - 15 B - 16	45 55	2.4	33	Buena
	VII	A - 15 A - 17 B - 18	34 33 33	2.5	42	Buena
20.	VIII	A - 6 B - 11	50	1.8	33	Buena
	IX	A - 6 B - 19	50 50	1.8	46	Buena
	X	A - 6 B - 20	50 50	2.0	39	Regular
25.	XI	A - 21 B - 20	50 50	1.8	48	Regular
	XII	A - 5 B - 11	40 60	2.0	41	Regular
	XIII	A - 5 B - 19	40 60	2.0	57	Buena

387199



Módulo a 300%, en psi	Resisten- cia a la tracción, en psi	% de alar- gamiento	Indice de des- gaste Pico	Flexóme- tro Goodrich $\Delta \frac{T}{\sigma F}$ , en	Indice de la prueba en ca- rretera
1200	3000	580	119	70	100
1600	3000	490	137	65	110
1500	3200	540	133	72	110
1300	3200	530	117	61	96
1250	3050	570	120	62	119
1550	3000	500	115	65	113
1400	2800	530	102	68	106
1400	2600	500	102	62	108
2050	2850	395	121	60	
2100	2700	380	115	52	
2300	2900	380	128	60	
1800	2550	410	97	62	
1700	2500	400	99	69	
1800	2250	360	91	65	



- Las mezclas I a VII se evalúan en la prueba de desgaste Pico con el índice de control de 100 basado en el coeficiente medio de desgaste de 5 compuestos corrientes para bandas de rodadura de la manera que se describe en la patente norteamericana Nº 2,799.155. Todas las mezclas EPDM y el testigo EPDM comercial del Ejemplo I exceden del índice Pico de 100. Las mezclas I a VII y el polímero de control EPDM se evalúan además en pruebas en carretera de 3200 a 9600 millas de duración y el rendimiento del polímero EPDM comercial se toma aquí como índice patrón de 100. Las mezclas VIII a XIII solo se han evaluado hasta ahora en la prueba de abrasión Pico. Algunas de las últimas rebasan el índice de 100 y merecen ulterior estudio en pruebas de carretera. De las mezclas I a VII evaluadas en el estudio en pruebas de carretera, únicamente la mezcla III deja de sobrepasar al control. Esta mezcla tampoco satisface los criterios del invento, por cuanto el componente A es un copolímero EPDM de alto DSV y alto porcentaje ponderal de propileno. El componente A ha de ser un material de alto DSV y escaso porcentaje ponderal de propileno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otras mezclas que dejan de sobrepasar el índice del control son las mezclas XI, XII y XIII. La mezcla XI no satisface los criterios del invento por cuanto falta por completo tanto del componente A como del componente B el elemento de propileno de porcentaje ponderal bajo. La mezcla XII no
- 25.

387199



- satisface el criterio del invento por cuanto el elemento de porcentaje ponderal bajo de propileno aparece en el componente B y no está combinado con DSV alto en el componente A. La mezcla XIII no satisface los criterios del invento por cuanto ni el componente A ni el componente B tienen un porcentaje ponderal bajo de propileno.
- 5.

- Quando se mezclan dos polímeros de DSV bajo, la mezcla resulta demasiado blanda para elaborarla, lo mismo que el polímero solo de DSV bajo de la prueba 15 del Ejemplo 2.
10. El índice Pico es completamente insatisfactorio.

Quando se mezclan dos polímeros de DSV alto, la combinación es demasiado difícil de elaborar en el equipo mezclador corriente.

EJEMPLO IV

15. Se ha evaluado la capacidad de elaboración en mezcladoras de rodillo de un terpolímero de etileno, propileno y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (MTHI) de las características siguientes:

- |     |   |                                    |              |
|-----|---|------------------------------------|--------------|
| 20. | - | propileno                          | 29% en peso  |
|     | - | insaturación                       | 3,4% en peso |
|     | - | DSV                                | 2,0          |
|     | - | Viscosidad Mooney ML/1 a 4/a 100°C | 103          |

preparado según se ha descrito en diversas patentes de las peticionarias, por ejemplo la patente italiana Nº 678.563.



De este terpolímero se preparó una mezcla vulcanizable actuando en mezcladoras de rodillos según la formulación siguiente (las cifras se refieren a partes en peso):

- terpolímero 100
- 5. - aceite Necton 60 55
- negro de humo ISAF 80
- óxido de zinc .5
- ácido esteárico 1
- mercaptobenzotriazol (MBT) 0,75
- 10. - monosulfuro de tetrametiltiuramo (TMTMS) 1,5
- azufre 1,5.

La capacidad de elaboración de esta mezcla se evaluó en los rodillos, lo mismo que su capacidad de extrusión, según las normas expuestas en la ASTM-D2230-637, método A,

- 15. utilizando una extrusora cuyo tornillo presentaba las características siguientes:

- diámetro 30 mm
- longitud 400 mm
- calibre 15 mm
- 20. - anchura de la rosca 4 mm
- paso de la rosca (inclinación) 20°
- velocidad 5 a 74 rpm

y actuando en las condiciones siguientes:

- velocidad del tornillo 40 rpm
- 25. - temperatura del cabezal 100°C

387199



- temperatura del cuerpo 80°C
- temperatura de alimentación 60°C.

Luego se vulcanizó la mezcla en una prensa a 165°C por 15 minutos,

5. Se determinaron a continuación los factores siguientes en el compuesto vulcanizado:
- Carga de rotura, tracción de rotura y módulo a 300% de alargamiento según ASTM-D412/63, probeta de tipo C.
  - Deformación residual según el método ASTM-D412/62
10. - Dureza IRHD según el método ASTM-D1415/62T.
- Aumento de temperatura  $\Delta T^{\circ}$ , por compresión hasta fatiga, según las normas ASTM-D623/62, método A.
  - Pérdida de material en el medidor de abrasión Akron, según las normas BS-903, parte A-9 (1967, método C).

15. Los resultados expuestos en la Tabla 4 muestran que el terpolímero no pudo elaborarse con facilidad en las mezcladoras de rodillos, ya que, por ser demasiado tenaz, no pudo formar una hoja y además tampoco el compuesto vulcanizable se adhirió al rodillo y tendió a formar una bolsa.

20.

#### EJEMPLO V

Se valuó la capacidad de elaboración, en mezcladoras de rodillos, del material siguiente: un terpolímero de etileno, propileno y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno con las caracte-

25. rísticas siguientes:

387199



- propileno 43% en peso
- insaturación 3,8% en peso
- DSV 1,7
- viscosidad Mooney ML (1 a 4) a 100°C 87.

5. De este terpolímero se preparó un compuesto vulcanizable utilizando la misma formulación que en el Ejemplo IV.

10. Luego se evaluó la capacidad de elaboración en mezcladoras de rodillos de dicho compuesto vulcanizable y también su capacidad de extrusión, además de determinarse las propiedades de los vulcanizados obtenidos de él, como se había hecho con el compuesto del Ejemplo IV.

15. Los resultados, expuestos en la Tabla 4, indican que el terpolímero no se elaboró con facilidad en las mezcladoras de rodillo porque las tiras que formó resultaron incoherentes, con grandes agujeros, mientras su compuesto vulcanizable no resultó fácil de elaborar porque produjo tiras que eran débiles e insuficientemente elásticas.

#### EJEMPLO VI

20. Se evaluó la capacidad de elaboración, en los rodillos, de un terpolímero de etileno, propileno y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (MTHI) de las características siguientes:

- propileno 36% en peso
- insaturación 4,9% en peso

= 25 =

387199



- DSV 3,5
- viscosidad Mooney ML (1 a 4) > 200.  
a 100°C

A continuación se preparó a partir de este terpolí-  
mero un compuesto vulcanizable, utilizando la misma formulación

5. que para el Ejemplo IV, salvo que se emplearon 120 partes de  
aceite Necton 60 y 140 partes de negro de humo ISAF.

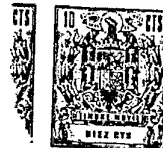
10. Se evaluó la capacidad de elaboración en los rodi-  
llos y la capacidad de extrusión de la mezcla, como se había  
hecho en el Ejemplo IV, y se determinaron también las propie-  
dades mecánicas del compuesto vulcanizable hecho con ella.

15. Los resultados que se exponen en la Tabla 4 mues-  
tran la escasa elaborabilidad del terpolímero, por cuanto se  
fragmentó en migajas sobre los rodillos, mientras que la  
mezcla vulcanizable hecha de él dió tiras con bordes que  
tendían a deshilacharse.

#### EJEMPLO VII

20. Se evaluó la capacidad de elaboración, en las mezcla-  
doras de rodillos, de un terpolímero de etileno, propileno  
y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (MTHI) de las caracterís-  
ticas siguientes:

- propileno 72% en peso
- insaturación 5,1% en peso
- DSV 0,7.



El terpolímero resultó imposible de elaborar e inutil en la preparación de las mezclas vulcanizables ordinarias, a causa de que se pegó a los rodillos malaxadores. Los resultados están expuestos en la Tabla 4.

5. EJEMPLO VIII

Se evaluó la capacidad de elaboración, en mezcladoras de rodillos, de un terpolímero de etileno, propileno y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (MTHI) de las características siguientes:

- 10. - propileno 39% en peso
- insaturación 4,4% en peso
- DSV 0,9
- viscosidad Mooney ML (1 a 4) a 100°C 13

15. El terpolímero no resultó elaborable ni utilizable en la preparación de los compuestos vulcanizables usuales, por pegarse a los rodillos. Los resultados están expuestos en la Tabla 4.

EJEMPLO IX

20. Se evaluó aquí la capacidad de elaboración, en los rodillos, de un terpolímero de etileno, propileno y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (MTHI) de las características si-



güentes:

- propileno 35,7% en peso
- insaturación 3,7% en peso
- DSV 3,5
- 5. - viscosidad Mooney ML (1 a 4) >200.  
a 100°C

De este terpolímero se preparó una mezcla vulcanizable según la misma formulación que en el Ejemplo IV, salvo que se usaron 80 partes de aceite Necton 60 y 105 partes de negro de humo ISAF.

10. Luego se evaluó la capacidad de elaboración en los rodillos y la capacidad de extrusión de esta mezcla, tal como se había hecho en el Ejemplo IV. Se determinaron también las propiedades mecánicas de las mezclas vulcanizadas. Los resultados anotados en la Tabla 4 muestran la mala elaborabilidad del terpolímero, que se fragmentó en migajas sobre los rodillos, y del compuesto vulcanizable, que dio tiras con bordes deshinchados y las cuales tendieron a separarse en la bancada.
- 15.

EJEMPLO X

20. Utilizando mezcladoras de rodillos se preparó un compuesto constituido por 70 partes en peso del terpolímero del Ejemplo VI y 30 partes en peso del terpolímero del Ejemplo VII. El compuesto tenía las características siguientes:



- propileno 46% en peso
- insaturación 4,95% en peso
- DSV 1,8
- viscosidad Mooney ML (1 a 4) a 100°C 81.

5. Luego se evaluó en las mezcladoras de rodillos la capacidad de elaboración de esta mezcla.

Con esta mezcla de terpolímeros se preparó un compuesto vulcanizable (utilizando la misma formulación que en el Ejemplo IV) y se evaluó su capacidad de elaboración en los

10. rodillos y su capacidad de extrusión; asimismo se determinaron las características mecánicas de los vulcanizados hechos con dicho compuesto, procediendo igual que en el Ejemplo IV. Los resultados de estas determinaciones, expuestos en la Tabla 4, demuestran que la mezcla de los dos terpolímeros dio una
15. substancia notablemente más elaborable en los rodillos que los terpolímeros que la componían, por sí solos (véase la comparación con los Ejemplos VI y VII) y asimismo que el compuesto vulcanizable obtenido de dicha mezcla era notablemente más elaborable en las mezcladoras de rodillos, que la rapidez de
20. la operación de extrusión se había incrementado y que el aspecto de la extrusión era mejor comparado con el de la mezcla del Ejemplo VI a base de un solo terpolímero. Además, los vulcanizados mostraron buena resistencia a la abrasión.

25. Estas características mejoradas <sup>de</sup> / capacidad de elaboración y de buena resistencia a la abrasión destacan



también en la comparación con el compuesto citado en el Ejemplo B, basado en un solo terpolímero que tiene un contenido de propileno y una viscosidad intrínseca fundamentalmente iguales a los de la mezcla de dos terpolímeros de este ejemplo.

5. EJEMPLO XI

Se preparó en mezcladoras de rodillos una mezcla constituida por 57 partes en peso del terpolímero expuesto en el Ejemplo VI y 43 partes en peso del terpolímero del Ejemplo VIII. La mezcla tenía las características siguientes:

- |     |   |               |
|-----|---|---------------|
| 10. | - propileno                               | 37,5% en peso |
|     | - insaturación                            | 4,7% en peso  |
|     | - DSV                                     | 1,9           |
|     | - viscosidad Mooney ML (1 a 4)<br>a 100°C | 87.           |

15. Se evaluó la capacidad de elaboración de esta mezcla en los rodillos. A base de esta mezcla de terpolímeros se preparó un compuesto vulcanizable utilizando la misma formulación que en el Ejemplo IV y luego se evaluó esta mezcla vulcanizable respecto a la capacidad de elaboración en los rodillos y de extrusión; asimismo se determinaron las propiedades mecánicas de los vulcanizados hechos de ella, tal como se había
20. hecho con la mezcla del Ejemplo IV. Los resultados así obtenidos se exponen en la Tabla 4 y muestran que la mezcla de los dos terpolímeros dio una substancia que era notablemente más

387199



elaborable en los rodillos que los terpolímeros individuales que la componían (compárese con los Ejemplos VI y VIII).

Además, el compuesto vulcanizable obtenido de la mezcla anterior resultó perceptiblemente más elaborable en los rodillos, la rapidez de la operación de extrusión fue mayor y el aspecto de las extrusiones resultó mejorado en comparación con la mezcla del Ejemplo VI, hecha a base de un solo terpolímero. Por otra parte, los vulcanizados hechos de ella mostraron buena resistencia a la abrasión.

10. EJEMPLO XII

Utilizando mezcladoras de rodillos se preparó un compuesto constituido por 70 partes en peso del terpolímero del Ejemplo IX y 30 partes en peso del terpolímero del Ejemplo VII. El compuesto tenía las características siguientes:

- 15.
- propileno 46,5% en peso
  - insaturación 4,0% en peso
  - DSV 1,9
  - viscosidad Mooney ML (1 a 4) a 100°C 86.

20. Se evaluó la elaborabilidad de este compuesto en mezcladoras de rodillos y se preparó también con él una mezcla vulcanizable utilizando la misma formulación que en el Ejemplo IV.

Luego se evaluó la elaborabilidad en los rodillos



y la capacidad de extrusión de esta mezcla vulcanizable, además de determinarse las características mecánicas de los vulcanizados hechos con ella, de la misma manera que se hizo con la mezcla del Ejemplo IV. Los resultados así obtenidos aparecen en la Tabla 4 y muestran que la mezcla de estos dos terpolímeros es perceptiblemente más elaborable en los rodillos que los terpolímeros individuales que la componen (compárese con los Ejemplos IX y VII), que el compuesto vulcanizable obtenido de esta mezcla se elabora considerablemente mejor en las mezcladoras de rodillos, la rapidez de extrusión es mayor y el aspecto de las extrusiones es mejor que las extrusiones de la mezcla del Ejemplo IX, hecha a base de un solo terpolímero. Los vulcanizados hechos con ella muestran además buena resistencia a la abrasión.

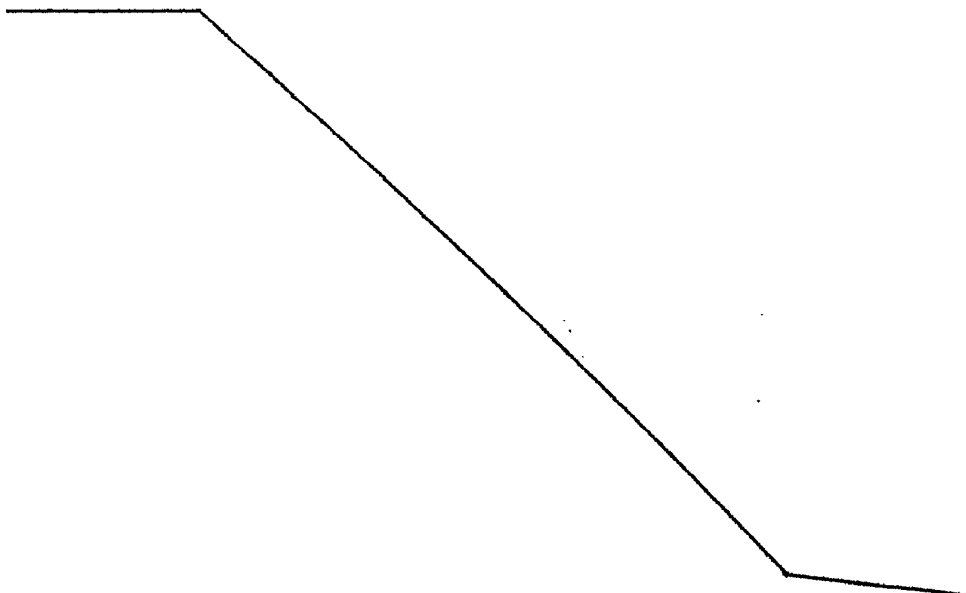


TABLA 4

IV	V	VI
A	B	C
Mezcla de terpolímeros		

Características:	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	D	E	F			
5. <u>Características:</u> % en peso de propileno 29	72	39	35.7	46	37.5	46.5
Viscosidad Mooney MI (1 a 4) a 100°C	5	13	200	81	87	86
DSV	0.7	0.9	3.5	1.8	1.9	1.9
10. % en peso de insaturación	5.1	4.4	3.7	4.95	4.7	4.0
Elaborabilidad en los rodillos	Se pega a los rodillos	Se pega a los rodillos	Forma mi-sajas so-bre los rodillos	La tira es incoherente, con agujeros enormes; la máquina no forma	Forma mi-sajas so-bre los rodillos	La tira elástica es compacta; la máquina es operable

Características:	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
5. <u>Mezclas vulcanizadas (1)</u>	80/105	53/30	55/80	55/80	55/80	55/80
15. <u>Características:</u> Aceite Negro con 60 Negro de humo ISAF Partes	79	66	65	60	60	60
20. Viscosidad Mooney MI (1 a 4) a 100°C	Los bordes están deshilachados; la bancada tiende a separarse	La tira elástica es compacta				
25. Elaborabilidad en los rodillos						

387199

TABLA 4

<u>Ejemplos</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>
<u>Terpolímero</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
<u>Mezcla de terpolímeros</u>				<u>D</u>
5. <u>Características:</u>				
% en peso de propileno 29		43	36.3	
Viscosidad Mooney ML (1 a 4) a 100°C	103	87	209	72
DSV	2.0	1.7	3.5	5
10. % en peso de insaturación	3.4	3.8	4.9	0.7
Elaborabilidad en los rodillos	Demasiado tenaz; el corte no está formado	La tira es incoherente, con agujeros enormes; la máquina no forma	Forma migajas sobre los rodillos	5.1 Se pega a los rodillos
15. <u>Mezclas vulcanizables (1)</u>				
<u>Características</u>				
Aceite Necton 60 Negro de humo ISAF Partes	55/80	55/80	120/140	
20. Viscosidad Mooney ML (1 a 4) a 100°C	70	67	83	
Elaborabilidad en los rodillos	La mezcla no se adhiere a los rodillos y tiende a formar una bolsa; la máquina no es manejable	La tira es débil; elasticidad escasa	Los bordes tienden a deshilacharse	
25.				

20:04:33

387199

= 32a =

<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>			
			70 partes de C + 30 partes de D	57 partes de C + 43 partes de E	70 partes de F + 30 partes de D
72	39	35.7	46	37.5	46.5
5	13	200	81	87	86
0.7	0.9	3.5	1.8	1.9	1.9
5.1	4.4	3.7	4.95	4.7	4.0
Se pega a los rodillos	Se pega a los rodillos	Forma migajas sobre los rodillos	La tira elástica es compacta; la máquina es operable		
		80/105	55/30	55/80	55/80
		79	66	65	60
		Los bordes están deshilachados; la bancada tiende a separarse	La tira elástica es compacta		

rse



Tabla 4. (continuación)

Ejemplos	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Capacidad de extrusión (boquilla Gerway)	128	110	148						
velocidad en cm/h	89	75	95						
velocidad en g/h	13	12	12						
aspecto (2)						150	155	160	158
Compuestos vulcanizadores(3)						100	110	106	105
						11	15	15	15
Características:									
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	254	207	195			209	208	220	206
Resistencia a la tracción, %	490	510	510			515	525	540	610
Módulo a 300%, en kg/cm <sup>2</sup>	136	110	98			99	98	99	77
Deformación residual, %	10	10	7,5			9,5	8	12	11
Dureza IRHD	74	70	62			65	65	62	63
Δ T a base de la compresión hasta fatiga, en °C	32	38	35,5			35	36,5	39	36
Abrasión - Altron cc/1000 rotaciones	0.100	0.151	0.084			0.094	0.090	0.092	0.100

(1) Composición de las mezclas vulcanizables, en partes: Terpolimero o terpolimeros, 100; negro de humo ISAF, variable; aceite Necton 6C, variable; ZnO, 5; ácido estárico, 1; MBT, 0,75; TMS, 1,5; y S, 1,5.

(2) Total de los cuatro índices ASTM

(3) La vulcanización de las mezclas se efectuó a 160°C por 15 minutos.

387199

= 33 =

TABLA 4 (continuación)

	<u>Ejemplos</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>
	Capacidad de extrusión (boquilla Garvay)				
	velocidad en cm/m	128	110	148	
5.	velocidad en g/m	89	75	95	
	aspecto (2)	13	12	12	
	<u>Compuestos vulcanizados(3)</u>				
	<u>Características:</u>				
10.	Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	254	207	195	
	Resistencia a la tracción, %	490	510	510	
	Módulo a 300%, en kg/cm <sup>2</sup>	136	110	98	
15.	Deformación residual, %	10	10	7.5	
	Dureza IRHD	74	70	62	
	△ T a base de la compresión hasta fatiga, en °C	32	38	35.5	
20.	Abrasión - Akron cc/1000 rotaciones	0.100	0.151	0.084	
	(1) Composición de las mezclas vulcanizables, en partes: Terpolímero o terpolímeros, 100; negro de humo ISAF, variable; aceite Necton 60, variable; ZnO, 5; ácido estéarico, 1; MBT, 0,75; TMMS, 1,5; y S, 1,5.				
25.	(2) Total de los cuatro índices ASTM				
	(3) La vulcanización de las mezclas se efectuó a 160°C por 15 minutos.				

200473

= 33a =

387199



ación)

	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
8			150	155	160	158
5			100	110	106	105
2			11	15	15	15
5			209	208	220	206
0			515	525	540	610
8			99	98	99	77
5			9.5	8	12	11
			65	65	62	63
5			35	36.5	39	36
084			0.094	0.090	0.092	0.100

partes:  
ISAF,  
ácido

.609C



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 estadounidense serial nº 2.931 del 14.1.70.

5.

1. Procedimiento de preparación de terpolímeros de etilen-propilen-poliénos, caracterizado porque se polimerizan conjuntamente etileno propileno y un monómero polié-  
nico no conjugado, en solución, a temperaturas de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $125^{\circ}\text{C}$ , con combinaciones de compuestos de los metales pesados de transición de los grupos IV, V y VI como catalizadores de coordinación, en cuya polimerización el poliéno no conjugado constituye del 0'5 al 15% en peso del terpolímero y la relación ponderal etileno/propileno se halla entre 20/80 y 80/20, formándose combinaciones: A) de a lo menos un terpolímero de etilen-propilen-poliéno de peso molecular alto y porcentaje ponderal bajo de propileno; y B) a lo menos un terpolímero de etilen-propilen-poliéno de peso molecular bajo, en forma tal que en 100 partes del conjunto existen 25 a 75 partes del primero por 75 a 25 partes del segundo.

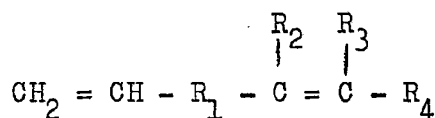
10.

15.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliéno hidrocarbúricos no conjugados típicos incluyen los compuestos de la fórmula

ly.



- en la que  $\text{R}_1$  es un radical alquilénico,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son hidrógeno o radicales alquílicos, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y  $\text{R}_4$  es un radical alquílico, siendo preferentes aquellas unidades  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_4$  elegidas de forma que el polieno tenga de unos 6 a unos 22 átomos de carbono, incluyéndose como polienos típicos los 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,9-octadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 15-propil-1,15-heptadecadieno, 2-metiltetrahidroindeno, dicitlopentadieno, 5-alquenil-substituido-2-norborno, 5-metilen-2-norborno, ciclopentadieno, 1,5-ciclooctadieno y 5-etilen-2-norborno.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores de coordinación son combinaciones de metales pesados de transición de los grupos IV, V y VI, en especial de titanio, vanadio y cromo y compuestos organometálicos como alquilo de berilio o de aluminio, siendo típicos los haluros líquidos como el oxiclórico de vanadio, los haluros de vanadio en los que el vanadio es pentavalente o tetravalente, el oxiclórico de cromo y los respectivos compuestos del resto de los metales de transición de los grupos IV al VI y un compuesto alquílico de un metal del grupo II y III como compuestos alquílicos de litio, berilio, magnesio, cinc, cadmio y aluminio, con una relación molar de metal de transición a alquilo metálico de 1:5 a 1:50,

by



- y preferentemente de 1:5 a 1:20, siendo un catalizador específico el procedente de la reacción de trihexilaluminio y oxiclорuro de vanadio, o bien tris-acetilacetato de vanadio o bis-acetilacetato de vanadilo y tris-benzoilacetato de vanadio.
- 5.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se producen terpolímeros de etilen-propileno-poliénos por combinación: A) de a lo menos un terpolímero de etilen-propileno-poliénos de peso molecular alto y porcentaje ponderal bajo de propileno, con B) a lo menos un terpolímero de etilen-propileno-poliénos de peso molecular bajo en forma tal que en 100 partes del conjunto existen 25 a 75 partes del primero por 75 a 25 partes del segundo.
- 10.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la gama de peso molecular del componente A, caracterizado por DSV, es de 2,3 a 4,5 y el porcentaje ponderal de propileno es de 25 a 38.
- 15.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5 caracterizado porque el peso molecular del componente B, caracterizado por DSV, es inferior a 2,2.
- 20.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, en que la gama de peso molecular del componente B, caracterizado por DSV, es de 1,0 a 2,2.
- 25.

*ref.*

= 37 = 387199



8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5 en que el peso molecular del componente B, caracterizado por DSV, es inferior a 1,4 y la gama de porcentaje ponderal de propileno es de 25 a 75.

5.

9. Procedimiento de preparación de terpolímeros de etilen-propilen-polienos.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 13 de Enero 1970  
p.a.

JAIMÉ ISERN

D. P. 

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

*ky*