

405704



PATENTE DE INVENCION

405704

Int. Cl.:	C08F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TERPOLIMEROS OLEFINICOS
ESTABILIZADOS"

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

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 27014 A/71,
depositada en Italia en
31 de Julio de 1971.

405704



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de terpolímeros estabilizados.

En numerosas Patentes y solicitudes de Patentes anteriores de la misma entidad solicitante se han descrito ya
5 algunos terpolímeros olefínicos constituidos por etileno, una alfa olefina y polienos conteniendo en su molécula, además de un doble enlace que participa en la formación de la macromolécula, también al menos un sistema de doble
10 enlace conjugado que permanece disponible para la subsiguiente vulcanización.

Es también sabido que dichos terpolímeros presentan una velocidad de vulcanización muy elevada, comparable a la de los polímeros diolefínicos tales como el caucho natural, el polibutadieno, el poliisopreno y similares.

15 Esta propiedad puede utilizarse ventajosamente para la covulcanización de dichos terpolímeros en mezcla con los polímeros o copolímeros dienos arriba mencionados. Debe hacerse constar, sin embargo, que algunos de dichos terpolímeros presentan, en su estado no vulcanizado, una
20 cierta tendencia al envejecimiento debida a la presencia de los sistemas de doble enlace conjugados muy reactivos.

Se ha descubierto ahora que los terpolímeros arriba mencionados pueden ser estabilizados contra el envejecimiento oxidativo sin que pierdan sus características de
25 alta velocidad de vulcanización.

Una primera finalidad de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para estabilizar terpo-



límeros mediante reacción de los mismos con agentes dienó-
filos.

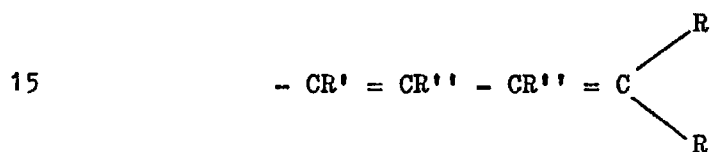
Otra finalidad de la presente invención consiste en
la producción de terpolímeros estabilizados según dicho
5 procedimiento.

Otra finalidad de la presente invención consiste en
proporcionar terpolímeros vulcanizados obtenidos a partir
de los terpolímeros estabilizados arriba mencionados.

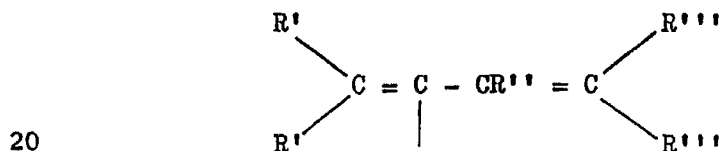
El terpolímero olefínico que se emplea comprende en
10 la cadena polimérica uno de los siguientes grupos:



en los que R_1 y R_2 son sustituyentes diferentes entre sí,
siendo uno de los mismos siempre hidrógeno y el otro un
radical alcadienilo del tipo

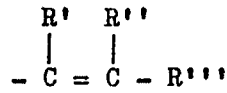


y

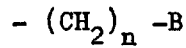


o un radical alqueno tal como:

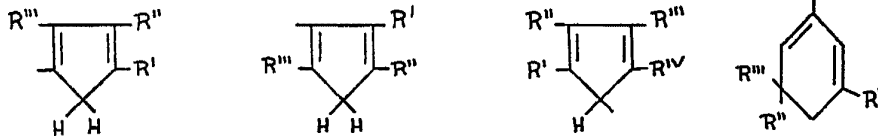
405704



estando conjugado el doble enlace con un doble enlace presente en el anillo, siendo R siempre un radical alquilo y pudiendo ser R', R'' y R''' hidrógeno o un radical alquilo o arilo; además dicho radical puede tener la siguiente fórmula general:

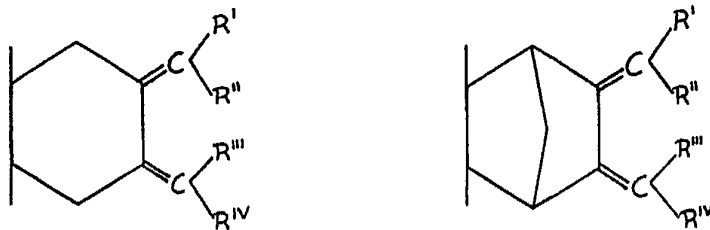


estando comprendido n entre 0 y 5, y siendo B un radical ciclodieno seleccionado de entre



en los que R', R'', R''' y R^{IV} tienen los significados arriba mencionados.

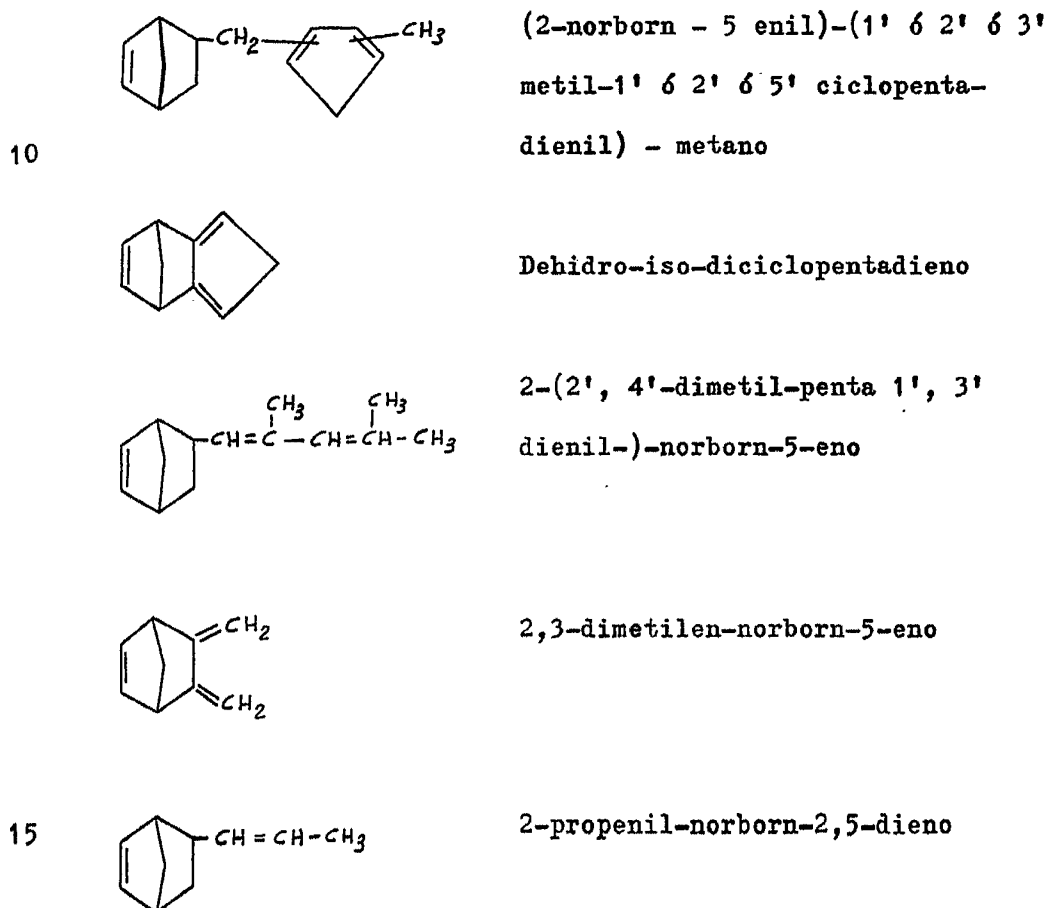
Además, los polímeros olefínicos empleados son los que contienen en la cadena polimérica uno de los siguientes grupos



en los que R', R'', R''' y R^{IV} pueden ser hidrógeno, radicales alquilo o arilo o, solos o por pares, pueden ser radicales divalentes capaces de formar un anillo condensado.



Ejemplos no limitativos de polímeros olefinicos susceptibles de ser empleados ventajosamente de acuerdo con la presente invención son los terpolímeros descritos y reivindicados por la misma entidad solicitante en las Patentes italianas Nos. 843.706 y 851.691, así como en las solicitudes de Patentes italianas Nos. 19653/A/70 y 19657/A/70, así como otros basados en los siguientes termonómeros:

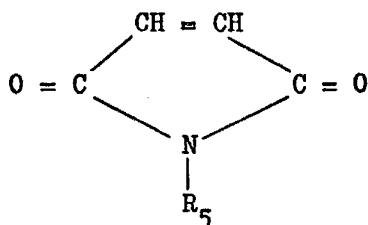
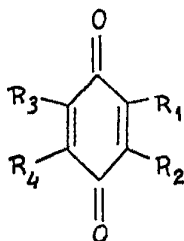
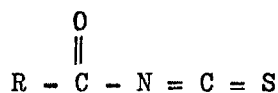


405704

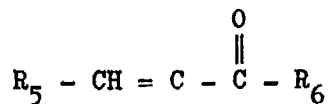
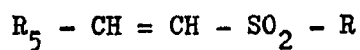


Los reactivos dienófilos susceptibles de ser utilizados en el procedimiento según la presente invención son los que corresponden a una de las siguientes fórmulas generales:

5



10



15 en las que R y R₆ pueden ser un radical alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con hasta 8 átomos de carbono, R₁, R₂, R₄, R₅ pueden ser hidrógeno o radicales alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo con hasta 8 átomos de carbono, y pudiendo formar además los pares

405704



R_1 y R_2 , R_3 y R_4 radicales divalentes de hidrocarburo que den lugar a anillos condensados.

Ejemplos no limitativos de agentes dienófilos empleados en la presente invención son: acetilo, acrilaril- y
5 benzoil- isotiocianato, maleimida, metil-vinil-cetona, etil-vinil-cetona, metil-vinil-sulfona y similares. Estos agentes dienófilos reaccionan muy fácilmente con los terpolímeros en condiciones ventajosas a temperaturas comprendidas entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 15° y 90°C;
10 ventajosamente, pero no limitativamente, la reacción se efectúa en soluciones de hidrocarburo del polímero olefínico, en las que la concentración de este último esté comprendida entre 0,1 y 20 %.

El tiempo de reacción depende de la reactividad del
15 agente dienófilo y de la temperatura empleada, estando generalmente comprendida entre algunos minutos y 50 horas.

Dichos terpolímeros estabilizados pueden emplearse preferentemente en el campo de los cauchos sintéticos, ya sea para finalidades particulares o en mezcla con otros
20 cauchos sintéticos con los cuales puedan ser vulcanizados.

Los siguientes ejemplos, no limitativos, están destinados a una mejor ilustración de la presente invención.

Ejemplo 1

150 gramos de un terpolímero conteniendo etileno
25 (60 % en peso), propileno (39,5 % en peso) y metil-ciclopentadienil norbornenil metano (0,5 % en peso), preparado de acuerdo con la Patente italiana Nº 851.691 y con

405704



$[\eta] = 2,1$ dl/g en tolueno a 30°C , se disolvieron en 5 litros de tolueno a los que se añadieron 3 gramos de metil-vinil-cetona.

5 La solución se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas, después de lo cual el polímero fue coagulado mediante un exceso de metanol, fue disuelto en n-hexano, fue coagulado nuevamente con metanol, y fue secado bajo vacío a 50°C . El polímero era todavía soluble y su viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C era de 2,2 dl/g.

10 Sobre el producto obtenido se efectuaron pruebas de resistencia al envejecimiento térmico en una estufa dotada de circulación forzada de aire, a 100°C , y pruebas de vulcanización se efectuaron a 145°C . En la tabla 1 se indican los datos correspondientes a las pruebas de envejecimiento, efectuadas con los polímeros originales y con el polímero
15 modificado de acuerdo con el presente ejemplo.

En la tabla 2 se indican las variaciones de viscosidad Mooney en relación con los tiempos de envejecimiento comparados con los correspondientes del polímero original que se han considerado como iguales a 100.
20

Con el polímero sometido al tratamiento indicado en el presente ejemplo se ha preparado una mezcla de acuerdo con la siguiente receta: polímero 100, HAF 50, ZnO 5, ciclohexil-benzotiazil-sulfonamida 1, azufre 1,7, y se ha
25 vulcanizado a 145°C durante 60 minutos. Las pruebas de resistencia a la tracción de las muestras vulcanizadas dieron los resultados indicados en la tabla 2.

405704

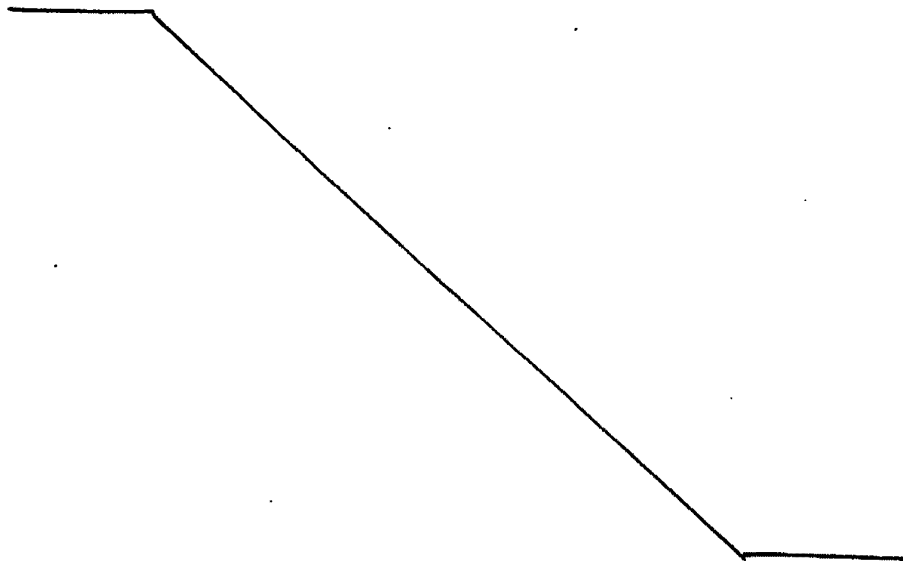


Por consiguiente, el tratamiento efectuado con el terpolímero proporcionó una mejora substancial de la resistencia al envejecimiento del mismo, permitiendo por otra parte una vulcanización efectiva de dicho terpolímero.

5 Ejemplos 2 - 10

Terpolímeros conteniendo etileno, propileno y el termonómero indicado en la tabla 1 se disolvieron en tolueno, se hicieron reaccionar con varios compuestos de carácter dienófilo indicados en la tabla 1 y se purificaron de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1.

Las pruebas de envejecimiento y vulcanización se efectuaron de forma análoga al ejemplo 1, indicándose los resultados en la tabla 2. En todos los casos se observó una mejora de la resistencia al envejecimiento en comparación con los polímeros no modificados, como consecuencia de la reacción con el agente dienófilo, conjuntamente con una buena vulcanización de los polímeros modificados.



405704



TABLA 1

Ejemplo	(η) _{tol.} 30°C	Etileno (% en peso)	Propileno (% en peso)	Termonómero (% en peso)	Termonómero tipo (1)
1	2,10	60	39,5	0,5	A
2	1,80	58	39,9	2,1	A
3	1,60	55	42,2	2,5	A
4	1,5	60	48,2	1,8	A
5	1,75	61	47,1	1,9	A
6	2,00	56	42,2	1,8	B
7	1,65	54	43,5	2,5	C
8	1,70	57	40,7	2,3	C
9	1,90	58	38,5	3,5	D
10	2,20	55	42,2	2,8	E

Ejemplo	Agente dienó- filo tipo (2)	Agente dienófilo Termonómero	moles (3) moles	(η) _{tol.} 30°C (después tratamiento)
1	MVK	10,6		2,2
2	NQ	12		1,9
3	TBQ	3		1,7
4	MA	5		1,6
5	MVS	5,5		1,4
6	MA	2,2		1,8
7	MBQ	5		1,9
8	ASC	10		1,8
9	MVK	11,2		2,1
10	NQ	3,5		2,35

(1) A - (2 norbor-5 enil) (1' ó 2' ó 3' metil - 1' ó 4' ó 5' ciclopentadienil) metano

B - (2 norbor-5 enil) (1' ó 2' ó 3' ciclopentadienil) metano

C - dehidro-isodieciclopentadieno

D - 2 (2', 4' dimetilpenta-1', 3' dienil) norbor-5 eno

E - (2-norbor-5 enil) (3',5',5'trimetil ciclohexa-1',3' dienil)metano

(2) NQ - naftoquinona

MBQ - metil benzoquinona

TBQ - tert - butil quinona

ASC - acrisulfocianida

MA - maleanilo

MVK - metil-vinil-cetona

MVS - metilvinil sulfona

(3) reaccionado a temperatura ambiente

405704



TABLA 2

Ejemplo	<u>Polímero Mooney modificado</u> . 100 <u>Polímero Mooney original</u>			M ₂₀₀ % (kg/cm ²)
	26 horas	42 horas	300 horas	
1	15	21	45	24
2	1	1	7	60
3	8	26	-	79
4	7	9	64	18
5	28	36	43	21
6	20	23	40	50
7	15	20	35	60
8	18	26	50	45
9	25	30	40	60
10	1	1	2	60

Ejemplo	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Tensión aplicada (%)
1	163	665	50
2	234	490	17
3	245	445	8
4	110	790	60
5	129	705	50
6	200	440	50
7	240	450	50
8	250	420	15
9	220	420	10
10	240	440	15

405704

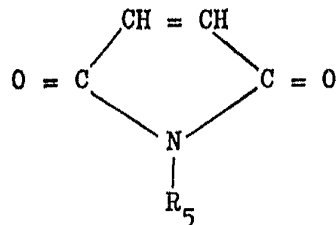
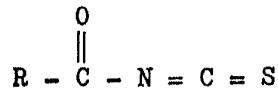


N O T A

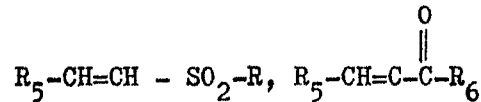
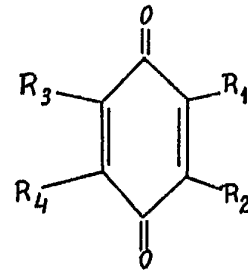
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constatar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 27014 A/71, depositada en Italia en 31 de Julio de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la producción de terpolímeros olefínicos estabilizados, particularmente de terpolímeros olefínicos constituidos por etileno, una alfa olefina y polienos conteniendo en la molécula, además de un doble enlace que participa en la formación de la macromolécula, también al menos un sistema de doble enlace conjugado, caracterizado porque se hacen reaccionar dichos terpolímeros con un agente dienófilo.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho agente dienófilo es seleccionado de entre los que tienen una de las siguientes fórmulas generales:



5



10 pudiendo ser R_6 un radical alquilo, alquenido, cicloalquilo, arilo o arilalquilo con hasta 8 átomos de carbono, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 hidrógeno o un radical alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo con hasta 8 átomos de carbono, y pudiendo ser además los pares $R_1 - R_2$ y $R_3 - R_4$ radicales divalentes que den lugar a anillos condensados.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la reacción entre el terpolímero y el agente dienófilo se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 15 y 90°C.

20 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente hidrocarburo.

5ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TERPOLIMEROS OLEFINICOS ESTABILIZADOS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente

405704



memoria que consta de catorce hojas mecanografiadas por
una sola cara.

BARCELONA, 28 de Julio de 1972.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI
p. c. firmado W. Stäheli Sloner