

415699



Cas U:1719

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS ELASTOMERICOS Y VULCANIZABLES" a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la copolimerización de etileno con alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (en donde R es un alquilo C_1-C_6), en presencia o ausencia de compuestos insaturados conteniendo dos

5. o más dobles enlaces y a compuestos elastoméricos dotados de valiosas propiedades mecánicas.

- La copolimerización de etileno con alfa-olefinas, ya sea en presencia o ausencia de diolefinas o polienos, se ha efectuado hasta el presente con diversos tipos de catalizadores: uno de los catalizadores que más se ha utilizado normalmente ha sido el producto de la reacción.
- 10.



- entre un compuesto de vanadio y un derivado metaloorgánico de los metales del primero, segundo y tercer grupo del sistema periódico. El empleo de este catalizador permite obtener copolímeros sustancialmente amorfos que se caracterizan, en estado vulcanizado, por presentar valiosas propiedades elastoméricas. Sin embargo, no es muy elevado el rendimiento del polímero en relación con el catalizador empleado.
- 5.
- En algunas de las solicitudes de patente precedentes de la peticionaria se dan a conocer catalizadores de polimerización de etileno que muestran una actividad catalítica muy elevada y estan constituidos por el producto de la reacción entre un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales del primero, segundo y tercer grupo del sistema periódico y el producto obtenido de contactar compuestos de Ti con un vehículo formado por un haluro anhidro de Mg, Mn, Zn o Ca bajo condiciones en las que se ha activado el haluro anhidro o empleado dicho haluro en una forma ya activada.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Estos catalizadores soportados, en comparación con los catalizadores usuales Ziegler, tienen la ventaja de ofrecer un rendimiento considerablemente elevado de polímero con respecto al compuesto de titanio utilizado y, sobre todo, la posibilidad de evitar, debido a los rendimientos particularmente elevados, cualquier tratamiento para purificar dicho polímero de los residuos catalíticos al término de la polimerización.
- Estos catalizadores, cuando se utilizan en los procedimientos de copolimerización de etileno



con alfa-olefinas, se caracterizan asimismo por poseer actividad muy elevada, pero los productos elastoméricos obtenidos muestran, en el estado vulcanizado, el inconveniente de una excesiva deformación residual en la rotura.

5. Se conoce, asimismo, por la patente USA nº 3.642.746, que la copolimerización de etileno con propileno u otras alfa-olefinas puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores soportados del tipo Ziegler, en donde el componente soportado se obtiene preformando un complejo de un dihaluro de Mg o Mn con una base Lewis y luego haciendo reaccionar el complejo con un compuesto halogenado de Ti líquido bajo condiciones que eliminan la base Lewis del dihaluro de Mg o Mn y aislando a continuación de la mezcla reaccional dicho dihaluro de Mg o Mn sustancialmente libre de la base. Por consiguiente, la característica esencial de dicho procedimiento consiste en que la base Lewis debe acomplejarse previamente con el dihaluro de Mg y luego separarse de éste antes de entrar en contacto con el compuesto orgánico de Al. Por otra parte, el orden de adición de los reactivos es crítico para obtener catalizadores activos. Por ejemplo, en caso de que el compuesto de Ti, el dihaluro de Mg y la base Lewis se adicionen simultáneamente o en caso de que la base Lewis se adicione al compuesto orgánico de Al, se obtienen catalizadores que resultan mucho menos activos que los preparados según el invento de dicha patente estadounidense.
10. Los copolímeros obtenidos según dicho procedimiento dan productos vulcanizados que tienen elevada deformación residual en la rotura. El rendimiento de copolímero/g de titanio es generalmente bajo. Un tipo representativo de esta clase de catalizadores se utiliza en el ejemplo comparativo 3.
- 15.
- 20.
- 25.



- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener, con elevados rendimientos y, por consiguiente, con las ventajas antes indicadas, copolímeros elastoméricos saturados de etileno con alfa-olefinas y copolímeros insaturados de etileno con alfa-olefinas y con dienos o polienos, dotados de valiosas propiedades mecánicas y, en particular, con una deformación permanente relativamente baja, llevando a cabo la polimerización de las mezclas de etileno-alfa-olefinas en presencia de catalizadores soportados modificados de forma apropiada.
- 5.
- 10.
- Esto se logra con el presente invento según el cual una mezcla de etileno y una o más alfa-olefinas superiores, o una mezcla de etileno, una o más alfa-olefinas superiores y uno o más polienos, por ejemplo, monómeros de carbono-hidrógeno conteniendo dos o más enlaces dobles, se copolimeriza en contacto con un catalizador preparado por la mezcla de
- 15.
- (a) un hidruro o compuesto organometálico de, concretamente aluminio, con
- (b) otro componente formador de catalizador que es el producto obtenido por la fijación de un compuesto de Ti halogenado sobre un soporte constituido por o que comprende haluro de Mg o Mn anhídrido modificado mediante acomplejamiento parcial o completo con una base Lewis capaz de formar un complejo con éste.
- 20.
- 25.
- Según otra realización de este invento la copolimerización se efectúa en presencia de un catalizador preparado por la mezcla del componente (a), en donde el compuesto organometálico de aluminio se acompleja parcialmente con la base Lewis, con el componente (b) que se obtiene contactando el compuesto



de Ti halogenado con un soporte constituido por o que comprende un haluro de Mg o Mn anhidro preactivado o bajo condiciones que formen el haluro de Mg o Mn activado.

5. De cualquier modo, la relación molar entre el haluro de Mg o Mn anhidro y la base Lewis, con la que éste se acompleja de forma parcial o completa, está comprendida entre 1:2 y 20:1.

10. Por "haluro de Mg o Mn anhidro activado", tal como aquí se utiliza, se entiende un haluro de Mg o Mn anhidro activado a un estado tal que, independientemente del tamaño de la partícula, tiene un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

15. Los haluros de Mg o Mn preactivados pueden obtenerse con métodos diversos. Un método apropiado consiste en disolver el haluro anhidro en alcoholes, éteres u otro disolvente orgánico anhidro, separar la masa del disolvente mediante evaporación rápida y luego completar la separación del disolvente a presión reducida y a temperaturas superiores a 100°C , en particular a una temperatura comprendida ^{entre} 150°C y 400°C .

20. Otro método consiste en someter el haluro de Mg o Mn anhidro a molienda intensiva hasta que ofrece un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

25. Sin embargo, el método preferido consiste en comolturar el compuesto halogenado de Ti y el dihaluro de Mg o Mn bajo condiciones que proporcionen un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

El componente (b) del catalizador puede prepararse tratando con el compuesto de titanio halogenado un complejo preformado del haluro de Mg o Mn anhidro con la base Lewis capaz de acomplejarse con éste, bajo condiciones que fijen el



5. compuesto de titanio sobre el soporte. Por ejemplo, el tratamiento puede efectuarse sometiendo a reflujo una solución de hidrocarburo del compuesto de Ti en presencia del vehículo, El complejo preformado puede prepararse con diversos métodos. Por ejemplo, puede prepararse disolviendo el haluro de Mg o Mn en la base Lewis bajo calentamiento, seguido de enfriamiento para precipitar el complejo y separar el complejo de la mezcla reaccional.

10. En lugar de utilizar un complejo preformado, el componente catalítico (b) puede prepararse contactando el compuesto de Ti halogenado con el vehículo o soporte constituido por o que comprende el haluro de Mg o Mn anhidro preactivado en presencia de una cantidad tal de base Lewis que la relación molar total entre el haluro de Mg o Mn anhidro activo (incluyendo la porción del haluro que se acompleja con la base y cualquier porción de éste que no se acompleje) y la base Lewis sea de 1:2 a 20:1.

20. Según el método preferido, componente (b) formador de catalizador se prepara molturando la base Lewis con un haluro de Mg o Mn anhidro o una mezcla de un complejo respectivo preformado con haluro de Mg o Mn, adicionando el compuesto de Ti halogenado al producto molido y prosiguiendo la molturación. Asimismo, el componente catalítico (b) puede prepararse comolturnando el compuesto de Ti con un complejo preformado del haluro de Mg o Mn con la base.

25. La molturación se lleva a cabo bajo condiciones en las que, en ausencia de la base del complejo respectivo, el haluro de Mg o Mn molido tiene un área superficial superior a 5 m²/g. Se ha encontrado que la comolturnación en presencia de



la base Lewis o del complejo preformado respectivo proporciona, por lo general, un producto que tiene un área superficial notablemente inferior a la que se obtiene en ausencia de la base.

5. La molturación del haluro de Mg o Mn anhidro, que puede ser acomplejado o no, o de una mezcla respectiva con una base Lewis, o con una base Lewis y el compuesto de Ti halogenado se efectúa, de preferencia, en un molino de bolas en condición seca, o sea, en ausencia de diluentes líquidos inertes.
10. Los haluros anhidros de Mg o Mn, que pueden estar en estado activo o no, pueden utilizarse, asimismo en mezcla con disolventes sólidos inertes elegidos de componentes anhidros de los metales del 1º, 2º, 3º y 4º grupo del sistema periódico, sin que se reduzca considerablemente la elevada actividad de los catalizadores de éstos obtenidos. Se han obtenido resultados particularmente interesantes utilizando alúmina en calidad de diluyente inerte.
- 15.

- Las bases Lewis utilizables para la preparación del componente catalítico b) deben ser capaces de formar complejos con los haluros de Mg o Mn. Por lo general estas bases se eligen de los compuestos donadores de electrones, en los que el átomo o átomos donadores de electrones son O, P o N.
- 20.

- Las bases Lewis más representativas que han permitido obtener elevados rendimientos de copolímeros con buenas propiedades mecánicas son, benzonitrilo, p-anisonitrilo, POCl_3 , trietilamina, piridina, etilbenzoato, éter etílico, acetato etílico, dietilanilina, paranisato etílico, carbonato dietílico, fosfito trimetílico, N,N-dietilcarbamato etílico.
- 25.

Según ya se ha expuesto anteriormente, la relación molal entre el haluro de Mg o Mn y la base Lewis en el compo-



nente b) del catalizador está comprendida entre 1:2 y 20:1.

Los mejores resultados se han obtenido con relaciones comprendidas entre 2:1 y 5:1. Por lo general se observa que el rendimiento del copolímero tiende a disminuir al aumentar

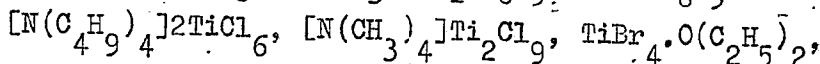
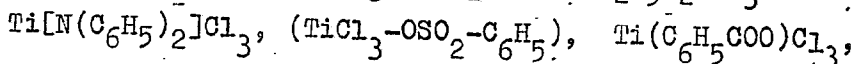
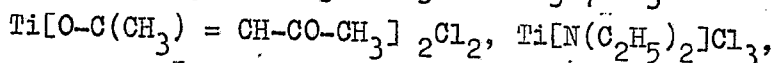
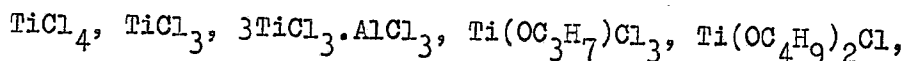
- 5. el contenido de la base en el componente b), mientras que las propiedades elastoméricas tienden a mejorar con la disminución de dicha relación.

Los compuestos de titanio utilizados según este invento comprenden los haluros, oxiclорuros, haloalcoholatos, así como los halotitanatos y halotitanitos. Otros compuestos de titanio útiles son aquellos que pueden obtenerse de los compuestos de Ti antes citados, y de los alcoholatos y amidas de los metales alcalinos tales como $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$.

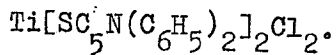
10.

Ejemplos típicos de compuestos de titanio que pueden

- 15. utilizarse en la práctica del presente invento incluyen:



- 20. $2\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$, TiCl_3CH_3 , $\text{TiCl}_3\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{TiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$,



La cantidad de compuesto de titanio utilizada para preparar el componente catalítico soportado está comprendida dentro de amplios límites, desde menos de 0,1%

- 25. en peso, con respecto al vehículo, hasta 30% en peso o más.

Se obtienen resultados particularmente satisfactorios, con respecto al rendimiento de copolímero frente al compuesto Ti, cuando la cantidad del compuesto



de Ti fijada en el vehículo y expresada como Ti metálico oscila entre 0,5 a 5% en peso.

5. Entre los hidruros y compuestos organometálicos de metales pertenecientes a los grupos 1^a, 2^a y 3^a, que son solubles, resultan particularmente apropiados para preparar el catalizador los siguientes: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

10. La relación molar entre el compuesto organometálico o hidruro y el compuesto de Ti no es crítica. No obstante está comprendida, de preferencia, entre 50 y 1000.

15. El procedimiento según este invento se lleva a cabo en fase líquida ya sea en presencia o no de disolventes inertes. La copolimerización se efectúa, de preferencia, en una mezcla de los monómeros líquidos, en ausencia de diluentes inertes. En caso de que se utilicen diluentes inertes, las cantidades de éstos deberán ser, de preferencia, inferiores al 50% en peso con respecto a los monómeros.

20. Los diluentes inertes que pueden utilizarse como un medio reaccional son, por ejemplo: los hidrocarburos halogenados y no halogenados alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, n-hexano, n-heptano, benceno, tolueno, xileno y ciclohexano.

25. La temperatura de copolimerización está comprendida, de preferencia, entre -20 y +80°C. Sin embargo, es posible operar a temperaturas por debajo de -20°C, por ejemplo que lleguen a -50°C, y a temperaturas por encima de 80°C, por ejemplo hasta 150°C.

Cuando la copolimerización se efectúa en ausen-



cia de diluentes inertes es preferible operar a temperaturas comprendidas entre 0° y +40°C.

- Los copolímeros elastoméricos de etileno/propileno se preparan manteniendo en la fase líquida de polimerización una relación molar de etileno : propileno inferior o igual a 1:4. El contenido de etileno en los copolímeros binarios varia, por lo general, de 30% a 70% en peso. El contenido de dieno o polieno en los copolímeros insaturados oscila entre 0,1 y 2% en moles. En
5. calidad de dienos o polienos pueden utilizarse dienos no conjugados cíclicos o acíclicos, por ejemplo ciclooctadieno-1,5, dicitlopentadieno, norbornadieno, etiliden-norborneno, 5-metil-tetrahidroindeno, hexadieno-1,4, 4,8-dimetil-1,4,9-decatrieno y dienos conteniendo endometilénicos.
 10. El peso molar de los copolímeros así formados puede regularse durante la copolimerización operando en presencia de transferidores de cadena, tales como, por ejemplo, haluros de alquilo, compuestos metaloorgánicos de Zn, Cd o hidrógeno. Según se sabe, la actividad de los catalizadores de tipo Ziegler, obtenidos de los compuestos de metal de transición y de los compuestos organometálicos de metales pertenecientes a los grupos 1º, 2º y 3º del sistema periódico, se reduce considerablemente por la presencia, en el sistema de polimerización, de hidrógeno
 15. o de otro transferidor de cadena utilizado para regular el peso molecular del polímero.
 - 20.
 - 25.

Por el contrario, en el presente invento es posible obtener la considerable ventaja de regular el peso molecular de los copolímeros dentro de límites de



utilidad práctica (correspondiente a valores de viscosidad inherente que oscilan entre 1,5 y 4 dl/g medidos en tetralina a 135°C) manteniendo, no obstante, un elevado rendimiento de copolímero en relación con la cantidad de catalizador utilizado.

5.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento sin que ello implique limitación del mismo.

10. Los ejemplos comparativos 1 a 4 se ofrecen para mostrar que es crítica la presencia de la base Lewis en los catalizadores utilizados en el procedimiento del presente invento. En efecto, los ejemplos comparativos 1 y 4 en los que no se utiliza la base Lewis y los ejemplos comparativos 2 y 3 en los que se separa la base Lewis del catalizador, muestran que las características elastoméricas de los copolímeros obtenidos son notablemente inferiores a las de los copolímeros obtenidos según el procedimiento de este invento. Compárese, por ejemplo, la deformación residual del vulcanizado de los ejemplos comparativos 2 y 3 con la de los ejemplos 2 a 4.
- 15.
- 20.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

25. En un molino de vidrio (longitud = 100 mm, diámetro = 50 mm), conteniendo 550 g de bolas de acero de 9,5 mm de diámetro, se molturan en atmósfera de nitrógeno durante 62 horas, a una temperatura de 20°C, 9,1 g de MgCl₂ anhidro, calcinado a 450°C durante 48 horas en un flujo de HCl gaseoso y 0,39 g de TiCl₄. Se introducen 530 g de propileno en una autoclave de 3 litros equipada con manómetro de presión, agitador, termómetro



y termoregulador a +5°C. Se le carga etileno a una presión de 8,5 atmósferas e hidrógeno hasta 9,5 atmósferas.

Se alimenta la autoclave, bajo presión de nitrógeno, con el catalizador preparado mezclando, en

5. 8 cm³ de n-heptano, 2 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,07 g de una mezcla constituida por MgCl₂ y TiCl₄.

Durante la prueba se mantiene constante la presión realimentando etileno. La polimerización se detiene al cabo de 1 hora, obteniéndose 202 g de producto seco.

10. El análisis espectrográfico de infrarrojos evidencia que el copolímero contiene 44% en peso de propileno. En el examen con rayos X el copolímero presenta una cristalinidad de tipo polietilénico de 4,5%.

15. La viscosidad inherente en tetralina a 135°C (25 g de copolímero en 100 cm³) es igual a 2,1 dl/g.

En una mezcladora de rodillos se mezclan 100 partes en peso de copolímero con 50 partes de negro de carbón HAF, 6,75 partes de Perkadox BC 40 (dicumilperóxido al 40%) y 0,32 partes de azufre.

20. La mezcla se vulcaniza en una prensa a 165°C durante 40 minutos. De este modo se obtiene una placa vulcanizada que tiene las siguientes características:

	resistencia a la tracción	= 202 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	= 440%
25.	módulo a 300%	= 122 kg/cm ²
	deformación residual en la rotura	= 24%

EJEMPLO COMPARATIVO 2

En el aparato descrito en el ejemplo comparativo 1 se molturan 7 g de MgCl₂ anhidro y 3,8 g de benzonitrilo



a 20°C durante 48 horas.

Se suspenden 6,9 g de $MgCl_2 \cdot \frac{1}{2} C_6H_5CN$ en $TiCl_4$ y se mezclan a 125°C durante 1,5 horas en una atmósfera de nitrógeno.

5. La suspensión se filtra en caliente, se lava repetidamente con un exceso de $TiCl_4$ a 125°C hasta la eliminación del benzonitrilo y por último se lava con n-heptano hasta que desaparecen los iones de cloro del medio de lavado. El producto, después de secado bajo vacío, contiene 1,58% en peso de titanio.

10. La autoclave descrita en el ejemplo comparativo 1, termorregulada a +5°C, se alimenta, según el orden expuesto, con: 510 g de propileno, etileno hasta una presión de 8,5 atmósferas, hidrógeno hasta una presión de 9,5 atmósferas y el catalizador preparado mezclando, en 8 cm³ de n-heptano, 2 cm³ de $Al(iC_4H_9)_3$ con 0,05 g de la mezcla de $MgCl_2/TiCl_4$ preparada según se ha descrito anteriormente. Durante la elaboración se mantiene constante la presión realimentando etileno.

15. La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora. Se obtienen 184 g de copolímero con un contenido de propileno de 45,5% en peso y una cristalinidad del tipo polietilénico y polipropilénico de 9,5%.

La viscosidad inherente es de 2,2 dl/g.

20. El copolímero vulcanizado con la mezcla y bajo las condiciones descritas en el ejemplo comparativo 1 presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción	= 214 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 420 %



módulo a 300% = 133 kg/cm²

deformación residual en la rotura = 20%

EJEMPLO COMPARATIVO

5. 19,14 g de MgCl₂ anhidro, suspendidos en 100 cm³ de hexano, se mezclan, con agitación y en una atmósfera de nitrógeno, con 10,1 g de benzonitrilo. Después de calentamiento en reflujo durante 6 horas, se filtra la mezcla y se seca bajo vacío. De este modo se obtienen 22,6 g de un producto sólido cuya composición corresponde a la fórmula
10. MgCl₂·½C₆H₅CN.

Se tratan 9,4 g de MgCl₂·½C₆H₅CN con un exceso de TiCl₄ bajo las condiciones del ejemplo comparativo 2. El producto, después de secado bajo vacío, contiene 0,24% en peso de titanio.

15. Procediendo según las condiciones descritas en el ejemplo comparativo 2 se lleva a cabo una prueba de copolimerización utilizando 0,125 g de la mezcla de MgCl₂+TiCl₄ preparada como se ha descrito anteriormente. Se obtienen 53,5 g de un producto que tiene un contenido de propileno del 47,6% en peso y una cristalinidad del tipo polietilénico de 6,7%.
20. La viscosidad inherente es igual a 2,1 dl/g.

El copolímero vulcanizado con la mezcla y bajo las condiciones descritas en el ejemplo comparativo 1

25. presenta las características siguientes:

resistencia a la tracción = 200 kg/cm²

alargamiento en la rotura = 420%

módulo a 300% = 115 kg/cm²

deformación residual en la rotura = 20 %



EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se efectua una prueba de copolimerización a +5°C en una autoclave de 3 litros introduciendo en ésta, por el orden que se expone:

5. 515 g de propileno, etileno hasta una presión de 7,7 atmósferas, hidrógeno hasta una presión de 8,7 atmósferas y un catalizador preparado mezclando, en 8 cm³ de n-heptano, 2 cm³ de Al(iC₄H₉) con 0,071 g de una mezcla de TiCl₄/MnCl₂ obtenida por molturación de 6,72 g de MnCl₂ anhidro y 0,29 g de TiCl₄, durante 62 horas.

La prueba se interrumpió al cabo de una hora,

Se obtienen 67 g de copolímero que tiene las características siguientes:

15. contenido de propileno = 53,2% en peso
viscosidad inherente = 2,3 dl/g

El examen con los rayos X del copolímero muestra una cristalinidad de 7,6%.

20. Los copolímeros vulcanizados con la formulación y bajo las condiciones descritas en el ejemplo comparativo 1 presentan las características siguientes:

resistencia a la tracción = 204 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 420%
módulo a 300% = 117 kg/cm²
deformación residual en la rotura = 14%

25. Comparando la deformación residual de este vulcanizado con la del vulcanizado del ejemplo 33 puede apreciarse que esta última es notablemente inferior.

EJEMPLO 1

En una autoclave como la descrita en el ejemplo 1,



- termorregulada a +5°C, se introducen 525 g de propileno, etileno hasta una presión de 7,7 atmósferas e hidrógeno hasta una presión de 8,7 atmósferas. Luego se alimenta la autoclave, bajo presión de nitrógeno, con un catalizador obtenido mezclando, en 4 cm³ de n-heptano, 0,036 g de la mezcla de MgCl₂/TiCl₄ preparada como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1, con 2 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ hecho reaccionar durante 1 minuto en 5 cm³ de n-heptano con 0,02 cm³ de benzonitrilo. Durante la prueba se mantiene constante la presión realimentando etileno.

10. La prueba se interrumpe al cabo de una hora.
Se obtienen 50,5 g de copolímero que tiene un contenido de propileno de 52,4% en peso y una cristalinidad de tipo polietilénico y polipropilénico de 7,8%.
15. La viscosidad inherente es de 1,9 dl/g.
El copolímero vulcanizado muestra las características siguientes:

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| resistencia a la tracción | = 217 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | = 420 % |
| 20. módulo a 300% | = 126 kg/cm ² |
| deformación residual en la rotura | = 16 % |

EJEMPLO 2

- En el molino descrito en el ejemplo comparativo 1 se molturan, en atmósfera de nitrógeno a 20°C, 6,16 g de MgCl₂ anhidro y 3,34 g de benzonitrilo. Al cabo de 24 horas se le adicionan 0,41 g de TiCl₄. Se prosigue la molturación durante 62 horas más.

La autoclave descrita en el ejemplo 1, termorregulada a +5°C, se alimenta, por el orden expuesto, con:



- 550 g de propileno, etileno hasta una presión de 7,7 atmósferas, hidrógeno hasta una presión de 8,7 atmósferas y un catalizador preparado mezclando, en 8 cm³ de n-heptano, 2 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,028 g del producto obtenido
5. por molturación de la mezcla de TiCl₄/MgCl₂· $\frac{1}{2}$ C₆H₅CN (contenido de Ti = 1% en peso). La presión se mantiene constante durante la prueba realimentando etileno.

La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

- Se obtienen 130 g de copolímero que tiene un
10. contenido de propileno del 43% en peso y una cristalinidad del tipo polietilénico de 2,3%. La viscosidad inherente es de 1,8 dl/g. El copolímero vulcanizado presenta las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	= 212 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	= 400 %
	módulo a 300%	= 133 kg/cm ²
	deformación residual en la rotura	= 10 %

EJEMPLOS 3 a 20




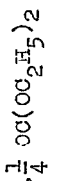

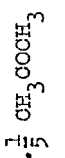


- Las pruebas de copolimerización se efectúan
20. según el mismo método que se ha descrito en el ejemplo 2, utilizando complejos de MgCl₂ con diversas bases Lewis como soporte de TiCl₄.

- La preparación de los complejos y la fijación de TiCl₄ se llevan a cabo con las mismas condiciones
25. expuestas en el ejemplo 2.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

La vulcanización se efectúa con la mezcla y bajo las condiciones ilustradas en el ejemplo comparativo 1.

TABLA 1

Ej.	Soporte		Ti- fi- jado % en peso	Al(10 ⁴ H ₉) ₃ cm ³	Sobre- presión de etil- leno atm.	Sobre- pre- sión de hi- drogé- no atm.	Tiem- po re- que- rido ho- ras	COPo- lime- ro g	C ₃ en pe- so	Crista- lini- dad % (rayos X)	Min te- re- te dl/g	Vulcanización			
	g	g										g	resis- ten- cia a la tra- cción kg/cm ²	Alarga- mien- to en la rotura %	Deforma- ción re- sidual en la rotura
3	MgCl ₂		0.057	2	1.7	1	2	50	42.4	3.9	2.1	220	390	150	10
4	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$		0.03	2	1.9	1	1	137	49	2.6	1.8	196	360	151	10
5	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$		0.045	2.3	1.9	1	1	93	44	3	2.1	227	390	170	10
6	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$		0.045	1.7	1.9	1	1	72	41	1.8	2.2	210	390	137	10
7	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$		0.031	1.8	2.2	1	1	135	48	vesti- gios	1.9	221	440	122	12
8	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$	cumarina	0.053	3	1.9	1	1	34.5	44.6	id.	2.3	220	400	139	10
9	MgCl ₂ · $\frac{1}{5}$		0.068	1	1.9	1	2	67.5	49.4	3.6	2.4	214	450	113	12
10	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$		0.05	2	1.9	1	1	85	54.8	vesti- gios	2	213	440	124	12
11	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$		0.04	1.6	1.9	1	1	14	47.2	5.8	2.7	211	420	130	16

5.



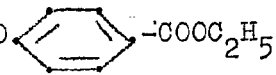
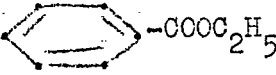


10.

15.

20.

25.

TABLA 1




Ej.	Soporte		Ti fi- jado % en peso	Al(iC ₄ H ₉) ₃ cm ³	Sobre- presión de eti- leno atm.	Sobre- pre- sión de hi- dróge- no atm.	
	Tipo	g					
5.							
10.	3	MgCl ₂  -CN	0.057	1	2	1.7	1
	4	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$  -CN	0.03	1	2	1.9	1
	5	MgCl ₂ · $\frac{1}{2}$ CH ₃ O  -COOC ₂ H ₅	0.045	1	2.3	1.9	1
15.	6	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$ OC(OC ₂ H ₅) ₂	0.045	1	1.7	1.9	1
	7	MgCl ₂ · $\frac{1}{2}$  -COOC ₂ H ₅	0.031	1	1.8	2.2	1
20.	8	MgCl ₂ · $\frac{1}{2}$ cumarina	0.053	1	3	1.9	1
	9	MgCl ₂ · $\frac{1}{5}$ CH ₃ COCH ₃	0.068	1	1	1.9	1
	10	MgCl ₂ · $\frac{1}{4}$  COCH ₃	0.05	1	2	1.9	1
25.	11	MgCl ₂ ·  CHO	0.04	1	1.6	1.9	1



Pre- sión eti- no. tm.	Sobre- pre- sión de hi- dróge- no atr.	Tiem- po re- que- rido ho- ras	Copo- lime- ro g	C ₃ en pe- so	Crista- lini- dad % (rayos X)	Min heren- te dl/g	Vulcanización			
							resis- ten- cia a la trac- ción 2 kg/cm ²	Alarga- miento en la rotura %	M ₃₀₀ kg/cm ²	Deforma- ción re- sidual en la rotura
7	1	2	50	42.4	3.9	2.1	220	390	150	10
9	1	1	137	49	2.6	1.8	196	360	151	10
9	1	1	93	44	3	2.1	227	390	170	10
9	1	1	72	41	1.8	2.2	210	390	137	10
2	1	1	135	48	vesti- gios	1.9	221	440	122	12
9	1	1	34.5	44.6	id.	2.3	220	400	139	10
9	1	2	67.5	49.4	3.6	2.4	214	450	113	12
9	1	1	85	54.8	vesti- gios	2	213	440	124	12
9	1	1	14	47.2	5.8	2.7	211	420	130	16



Continuación Tabla 1

Ej.	Soporte		Ti- fi- jado % en peso	Al(C ₄ H ₉) ₃	Sobre- presión de etil- leno atm.	Sobre- pre- sión de hi- dróge- no atm.	Tiem- po re- que- rido ho- ras	Copo- lime- ros	C3 % en peso	Crista- lidad % (rayos X)	% in- heren- te dl/g	Vulcanización			Defor- mación residual en la rotura
	tipo	g										resis- ten- cia a la tra- cción kg/cm ²	Alarga- miento en la rotura %	M ₃₀₀ ² kg/cm ²	
12	MgCl ₂ · ½ N(C ₂ H ₅) ₃	0.05	1	3.3	1.9	1	1	9.5	43.2	3.9	2.5	248	290	-	10
13	MgCl ₂ · ½ N(C ₂ H ₅) ₂	0.042	1	1.3	1.9	1	1	48.5	46.2	vesti- gios	2.6	219	380	166	8
14	MgCl ₂ · ½ N	0.122	1	9	1.5	1	2	115	52.6			190	500	87	12
15	MgCl ₂ · ¼ CH ₃ O-  -OON(C ₂ H ₅) ₂	0.037	1	1.2	1.9	1	1	17	43.2	3.3	2.7	196	400	125	16
16	MgCl ₂ · ¼ CH ₃ O-  -OOCCL	0.044	1	1.5	1.9	1	1	42	43.4	4.6	2.6	232	400	158	12
17	MgCl ₂ · ¾ CH ₃ ON	0.052	1	2	1.9	1	2	49.5	46	1.3	2	239	370	172	10
18	MgCl ₂ · ½ CH ₃ O-  -CN	0.033	0.9	2	2.2	1	1	112	42.4	2.1	2	218	390	160	8
19	MgCl ₂ · ¾ POCL ₃	0.045	1	2.5	1.9	1	0.5	155	45.8	vesti- gios	2	205	400	130	10
20	MgCl ₂ · ¼ P(OCH ₃) ₃	0.05	1	1.8	1.9	1	2	38	42.8	2.5	2.5	225	400	156	10

5.






10

15.

20.

25.

Continuación Tabla 1

Ej.	Soporte		Ti- fi- jado % en peso	Al(iC ₄ H ₉) ₃	Sobre- presión de eti- leno atm.	Sobre- pre- sión de hi- dróge- no atm.	
	Tipo	g					
5.	12	MgCl ₂ · ½ N(C ₂ H ₅) ₃	0.05	1	3.3	1.9	1
10	13	MgCl ₂ · ½  N(C ₂ H ₅) ₂	0.042	1	1.3	1.9	1
	14	MgCl ₂ · ½ N 	0.122	1	9	1.5	1
15.	15	MgCl ₂ · ¼ CH ₃ O  CON(C ₂ H ₅) ₂	0.037	1	1.2	1.9	1
20.	16	MgCl ₂ · ¼ CH ₃ O  COCl	0.044	1	1.5	1.9	1
	17	MgCl ₂ · ½ CH ₃ CN	0.052	1	2	1.9	1
	18	MgCl ₂ · ½ CH ₃ O  CN	0.033	0.9	2	2.2	1
25.	19	MgCl ₂ · ½ POCl ₃	0.045	1	2.5	1.9	1
	20	MgCl ₂ · ¼ P(OCH ₃) ₃	0.05	1	1.8	1.9	1



re- sion eti- o	Sobre- pre- sion de hi- droge- no atm.	Tiem- po re- que- rido ho- ras	Copo- lime- ro g	C3 % en peso	Crista- lini- dad % (rayos X)	η in- heren- te dl/g	Vulcanización			
							resis- ten- cia a la trac- cion kg/cm ²	Alarga- miento en la rotura %	M ₃₀₀ kg/cm ²	Defor- macion residual en la rotura
1	1	1	9.5	43.2	3.9	2.5	248	290	-	10
3	1	1	48.5	46.2	vesti- gios	2.6	219	380	166	8
5	1	2	115	52.6			190	500	87	12
3	1	1	17	43.2	3.3	2.7	196	400	125	16
3	1	1	42	43.4	4.6	2.6	232	400	158	12
3	1	2	49.5	46	1.3	2	239	370	172	10
2	1	1	112	42.4	2.1	2	218	390	160	8
3	1	0.5	155	45.8	vesti- gios	2	205	400	130	10
3	1	2.	38.	42.8	2.5	2.5	225	400	156	10



EJEMPLO 21

En el aparato descrito en el ejemplo comparativo 1 se molturan durante 60 horas, 4,8 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,78 g de $MgCl_2 \cdot CH_3COOC_2H_5$ y 0,41 g de $TiCl_4$. En una autoclave de 3 litros, termorregulada a $+5^\circ C$, se introduce, según el orden que se expone:

- 5. 510 g de propileno, etileno hasta una presión de 8,6 atmósferas, hidrógeno hasta una presión de 9,6 atmosferas y un catalizador preparado mezclando, en 8 cm^3 de heptano,
- 10. 2 cm^3 de $Al(iC_4H_9)_3$ con 0,037 g de la mezcla de $TiCl_4/MgCl_2 \cdot \frac{1}{3} CH_3COOC_2H_5$.

Durante la prueba se mantiene constante la presión realimentando etileno.

Duración de la prueba: 1 hora.

- 15. De este modo se obtienen 47 g de un copolímero que tiene un contenido de propileno igual al 40% en peso. El examen con los rayos X muestra que el copolímero tiene una cristalinidad de 5,7%.

La viscosidad inherente es igual a 2,2 dl/g.

- 20. Características del copolímero vulcanizado:

Resistencia a la tracción	= 262 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 340%
módulo a 300%	= 210 kg/cm ²
deformación residual en la rotura	= 12%

25. EJEMPLO 22

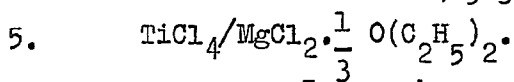
Se molturan durante 60 horas, en las condiciones usuales, 4,79 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,8 g de $MgCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ y 0,41 g de $TiCl_4$.

La prueba de copolimerización se efectúa en



condiciones similares a las descritas en el ejemplo 21, con una sobrepresión de etileno de 2,8 atmósferas.

El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm³ de n-heptano, 2 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,046 g de la mezcla de



La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora

Peso del copolímero	: 33 g
Contenido de propileno	: 46 % en peso
viscosidad inherente	: 3,2 dl/g

10. La cristalinidad es igual a 1,8%.

Características del producto vulcanizado:

resistencia a la tracción	= 248 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 340%
módulo a 300%	= 196 kg/cm ²

15. deformación residual en la rotura = 8%

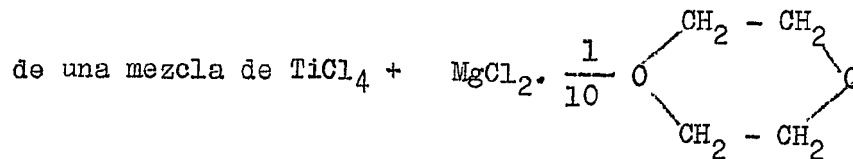
EJEMPLO 23

Se molturan, durante 24 horas y en las condiciones usuales, 3,97 g de MgCl₂ anhidro y 0,60 g de



Se le adicionan 0,2 g de TiCl₄ y se prosigue la molturación durante 62 horas más. La prueba de copolimerización se efectúa bajo condiciones similares a

25. las descritas en el ejemplo 21, con una sobrepresión de etileno de 1,9 atmósferas y una sobrepresión de hidrógeno de 1 atmósfera. El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm³ de n-heptano, 0,94 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,062 g



La prueba se interrumpió al cabo de 2 horas.

5. Rendimiento del copolímero : 20 g
 Contenido de propileno : 47,8% en peso
 Viscosidad inherente : 2,2 dl/g
 Cristalinidad : 3,1 %.

Características del producto vulcanizado:

10. Resistencia a la tracción = 217 kg/cm²
 Alargamiento en la rotura = 440%
 Módulo a 300% = 122 kg/cm²
 Deformación residual en la rotura = 16%

15. EJEMPLO 24

Se molturan, durante 24 horas y en las condiciones usuales, 4,48 g de $MgCl_2$ anhidro y 2,42 g de C_6H_5CN .

20. Después de la adición de 0,3 g de $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ se prosigue la molturación durante 62 horas más. La prueba de copolimerización se efectúa a +30°C introduciendo en la autoclave 480 g de propileno y etileno hasta una presión de 16,7 atmósferas. El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm³ de heptano, 2,5 cm³ de

25. $Al(iC_4H_9)_3$ con 0,038 g de una mezcla de $3TiCl_3 \cdot AlCl_3 / MgCl_2 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5CN$.

La prueba se interrumpe al cabo de una hora y se obtienen 189 g de copolímero.

- Contenido de propileno : 51,4% en peso



Viscosidad inherente : 1,8 dl/g

El espectro obtenido con el análisis de rayos X muestra vestigios de cristalinidad característica del producto vulcanizado:

- 5. resistencia a la tracción = 190 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = 400 %
- módulo a 300% = 121 kg/cm²
- deformación residual en la rotura = 12 %

EJEMPLO 25

10. La prueba de copolimerización se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 24.

El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm³ de heptano, 4,24 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,065 g de una mezcla de TiCl₃(OC₆H₅)/MgCl₂·½C₆H₅CN obtenida por molturación de 4,04 de MgCl₂, 2,19 g de C₆H₅CN y 0,35 g de TiCl₃(OC₆H₅) bajo las mismas condiciones expuestas en el ejemplo 24.

15.

- Rendimiento de copolímero = 262 g
- contenido de propileno = 53,2% en peso
- 20. viscosidad inherente = 1,8 dl/g
- cristalinidad = vestigios

Características del producto vulcanizado:

- Resistencia a la tracción = 173 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = 440%
- 25. módulo a 300% = 101 kg/cm²
- deformación residual en la rotura = 13%

EJEMPLO 26

Se repite el ejemplo 2 a una temperatura de -10°C, una sobrepresión de etileno de 1,3 atm. y una



sobrepresión de hidrógeno de 1 atmósfera.

Se prepara el catalizador mezclando 8,5 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,119 g de una mezcla de TiCl₄/MgCl₂.
 $\frac{1}{2}$ C₆H₅CN.

5. La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

Rendimiento de copolímero = 152 g
Contenido de propileno = 50,8% en peso
viscosidad inherente = 2 dl/g

10. Con el examen de rayos X el copolímero muestra vestigios de cristalinidad.

Propiedades del producto vulcanizado:

resistencia a la tracción = 200 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 390%
15. módulo a 300% = 139 kg/cm²
deformación residual en la rotura = 10%

EJEMPLO 27

Se repite el ejemplo 26 a una temperatura de +40°C, con una sobrepresión de etileno de 3,7 atm., en la ausencia de hidrógeno.

20. El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm³ de heptano, 2 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,029 g de una mezcla de TiCl₄/MgCl₂. $\frac{1}{2}$ C₆H₅CN.

La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

25. Rendimiento de copolímero = 88 g
contenido de propileno = 46,2% en peso
viscosidad inherente = 2,2 dl/g

Con el análisis de rayos X el copolímero muestra vestigios de cristalinidad.



Propiedades del producto vulcanizado:

- resistencia a la tracción = 203 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = 420 %
- módulo a 300% = 114 kg/cm²
- 5. deformación residual en la rotura = 8 %

EJEMPLO 28

Se molturan 2,52 g de MgCl₂ anhidro y 1,37 g de C₆H₅CN en una atmósfera de nitrógeno durante 24 horas.

- 10. A continuación se le adicionan 3,89 g de Al₂O₃ (calcinado a 1.200°C durante 6 horas) y se prosigue la molturación durante 4 horas más.

Por último se adicionan 0,695 g de TiCl₄, continuando la molturación durante otras 62 horas.

- 15. La prueba de copolimerización se efectúa bajo condiciones similares a las descritas en el ejemplo 21, con una sobrepresión de etileno de 1,9 atmósferas y una sobrepresión de hidrógeno de 1 atmósfera.

- 20. El catalizador se prepara mezclando 1,3 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,042 g de una mezcla de TiCl₄/Al₂O₃/MgCl₂· $\frac{1}{2}$ C₆H₅CN (contenido de titanio = 2% en peso).

Duración de la prueba: 0,5 horas.

- 25. Rendimiento de copolímero : 191 g
- contenido de propileno : 44,5% en peso
- viscosidad inherente : 2 dl/g
- cristalinidad : vestigios

Propiedades del producto vulcanizado:

Resistencia a la tracción = 219 kg/cm²



alargamiento en la rotura	= 440%
módulo a 300%	= 123 kg/cm ²
deformación residual en la rotura	= 8%

EJEMPLO 29

5. La prueba de copolimerización se lleva a cabo en condiciones similares a las descritas en el ejemplo 21, con una sobrepresión de etileno de 1,9 atm. y una sobrepresión de hidrógeno de 1 atm.

10. El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm³ de n-heptano, 2 cm³ de Al(iC₄H₉)₃ con 0,065 g de una mezcla de TiCl₄/AlO₃/MgCl₂· $\frac{1}{4}$ (C₂H₅)₂NCOOC₂H₅.

15. Esta mezcla se prepara según la modalidad descrita en el ejemplo 28, molturando 5,6 g de MgCl₂, 1,73 g de (C₂H₅)₂NCOOC₂H₅, 1,5 g de Al₂O₃ y 0,38 g de TiCl₄.

La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

Rendimiento de copolímero	= 115 g
contenido de propileno	= 46,8% en peso
viscosidad inherente	= 2,1 dl/g

20. Con el análisis de rayos X el copolímero muestra vestigios de cristalinidad.

Propiedades del producto vulcanizado:

resistencia a la tracción	= 210 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 420%
módulo 300%	= 123 kg/cm ²
deformación residual en la rotura	= 10%

EJEMPLO 30

Se molturan durante 24 horas 6 g de MgCl₂ anhidro y 3,26 g de C₆H₅CN. A continuación se le adicionan



0,73 g de $TiCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ y se prosigue la molturación durante 62 horas más.

5. La prueba de copolimerización se efectúa en condiciones similares a las descritas en el ejemplo 21, con una sobrepresión de etileno de 1,9 atm. y una sobrepresión de hidrógeno de 1 atm.

10. El catalizador se prepara mezclando, en 8 cm^3 de n-heptano, $1,23\text{ cm}^3$ de $Al(iC_4H_9)_3$ con 0,017 g de la mezcla que contiene titanio, preparada como se ha descrito anteriormente.

La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

	Rendimiento de copolímero	= 63,5 g
	contenido de propileno	= 43 % en peso
	viscosidad inherente	= 21,1 dl/g
15.	cristalinidad	= 2,6%

Propiedades del producto vulcanizado:

	resistencia a la tracción	= 223 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	= 400%
	módulo a 300%	= 146 kg/cm ²
20.	deformación residual en la rotura	= 8 %

EJEMPLO 31

25. En una autoclave de 3 litros, termorregulada a +5°C, se introducen 760 g de propileno, etileno hasta una presión de 7,7 atmósferas e hidrógeno hasta una presión de 8,7 atmósferas. Esta autoclave se alimenta, bajo una presión de nitrógeno, con el catalizador obtenido mezclando, en 8 cm^3 de n-heptano, 0,06 g de una mezcla de $TiCl_4/MgCl_2 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5CN$ (preparada como se ha descrito en el ejemplo 2) con $4,25\text{ cm}^3$ de $Al(iC_4H_9)_3$ hecho reaccio-



nar durante 3 minutos con 0,02 cm³ de benzonitrilo.

La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

	Rendimiento de polímero	= 85 g
	contenido de propileno	= 40,4% en peso
5.	viscosidad inherente	= 23 dl/g
	cristalinidad	= 4,3 %

Propiedades del producto vulcanizado:

	resistencia a la tracción	= 211 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	= 380%
10.	módulo a 300%	= 151 kg/cm ²
	deformación residual en la rotura	= 12%

EJEMPLO 32

Se repite la prueba descrita en el ejemplo 2 utilizando 0,032 g de la mezcla de $TiCl_4/MgCl_2 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5CN$ y 2,6 cm³ de $Al(C_6H_{13})_3$.

15.

La prueba se interrumpe al cabo de 1 hora.

	Rendimiento de copolímero	= 55 g
	contenido de propileno	= 41,2% en peso
	viscosidad inherente	= 2,2 dl/g
20.	cristalinidad	= 1,9 %

Propiedades del producto vulcanizado:

	resistencia a la tracción	= 245 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	= 380 %
	módulo a 300%	= 164 kg/cm ²
25.	deformación residual en la rotura	= 10%

EJEMPLO 33

Se repite el ejemplo comparativo 4 utilizando 1,7 cm³ de $Al(iC_4H_9)_3$ y 0,058 g de una mezcla de $TiCl_4/MnCl_2 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5CN$.



Esta mezcla se prepara como sigue: se molturan, durante 24 horas, 6,61 g de $MnCl_2$ anhidro y 2,71 g de C_6H_5CN . Luego se le adicionan 0,33 g de $TiCl_4$ y se prosigue la molturación durante otras 62 horas.

5. La prueba de copolimerización se interrumpe al cabo de 1,5 horas.

Se obtienen 39 g de copolímero.

Contenido de polímero = 43,5 % en peso
viscosidad inherente = 2,2 dl/g

10. Con el examen de rayos X el copolímero muestra una cristalinidad del 2%.

Propiedades del producto vulcanizado:

resistencia a la tracción = 211 kg/cm²

alargamiento en la rotura = 400 %

15. módulo a 300% = 135 kg/cm²

deformación residual en la rotura = 8 %

EJEMPLO 34

20. En un matraz de 100 cm³ se introducen, en atmósfera de nitrógeno, 4,8 g de $MgCl_2$ anhidro y 5,25 g de benzonitrilo, diluido con 50 cm³ de n-heptano anhidro. Se calienta en reflujo, bajo agitación, durante 100 horas. A continuación se enfría a la temperatura ambiente, se lava repetidamente con n-heptano y se seca bajo vacío a la temperatura ambiente.

25. El análisis muestra que el producto obtenido tiene la fórmula $MgCl_2 \cdot C_6H_5CN$.

Se suspenden 6,3 g del complejo, en atmósfera de nitrógeno, con 50 cm³ de n-heptano, en un matraz de 100 cm³



Después de la adición de 0,56 g de $TiCl_4$, se calienta todo ello en reflujo, bajo agitación, durante 3 horas.

5. A continuación se filtra a la temperatura ambiente y se lava dos veces con n-heptano (200 cm^3 en total). En el líquido de lavado no se encuentra benzonitrilo.

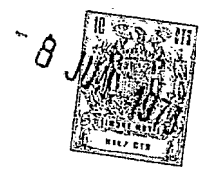
10. Los resultados obtenidos del análisis indican que la mezcla de $TiCl_4/MgCl_2 \cdot C_6H_5CN$ contiene 1% en peso de titanio metálico.

15. En la autoclave descrita en el ejemplo 1, termorregulada a $+5^\circ C$, se introducen, en el orden expuesto; 550 g de propileno, etileno hasta una presión de 7,7 atmósferas, hidrógeno hasta una presión de 8,7 atmósferas y un catalizador obtenido mezclando, en 8 cm^3 de n-heptano, 3 cm^3 de $Al(iC_4H_9)_3$ con 0,062 g de la mezcla de $TiCl_4/MgCl_2 \cdot C_6H_5CN$. La prueba se interrumpe al cabo de 2 horas. Se obtienen 23 g de un copolímero con un contenido de propileno de 37,5% en peso. La viscosidad inherente es de 2,4 dl/g:

20.

El copolímero vulcanizado muestra las características siguientes:

	resistencia a la tracción	= 241 kg/cm^2
	alargamiento en la rotura	= 410%
25.	módulo a 300%	= 149 kg/cm^2
	deformación residual en la rotura	= 10 %



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 25464/72 del 9.6.72.

5. 1. Procedimiento para preparar copolímeros elastoméricos y vulcanizables, bien saturados, de etileno con alfa-olefinas superiores que tienen la fórmula general $CH_2 = CHR$ en donde R es un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono; o bien copolímeros de baja insaturación
10. de etileno, alfa-olefinas y polienos superiores, caracterizado porque comprende el copolimerizar una composición de monómeros en contacto con un catalizador preparado combinando
 - (a) un componente elegido del grupo constituido por hidruros y compuestos organometálicos de aluminio
 - con
 - (b) un componente elegido del grupo constituido por
 20. (1) el producto obtenido por la fijación de un compuesto de titanio halogenado sobre un soporte que comprende un dihaluro de magnesio o manganeso anhidro acomplejado, por lo menos parcialmente, con la base Lewis;
 - o bien (2) el producto obtenido contactando el compuesto de Ti halogenado con un soporte que
 25. comprende un dihaluro de magnesio o manganeso anhidro dotado de un área superficial



- superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ en presencia de una base Lewis;
5. o bien (3) el producto obtenido contactando el compuesto de Ti halogenado con un soporte que comprende un dihaluro de magnesio o manganeso anhidro y una base Lewis bajo condiciones en las que, en ausencia de la base, el soporte alcanza un area superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$;
10. o bien (4) el producto obtenido contactando el compuesto de Ti halogenado con un soporte que comprende un dihaluro de magnesio o manganeso anhidro acomplejado, por lo menos parcialmente, con una base Lewis bajo condiciones en las que el dihaluro de Mg o Mn no acomplejado alcanza un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$;
15. y en cualquiera de dichos casos, siendo la relación molar total entre el dihaluro de magnesio o manganeso y la base Lewis en el catalizador de 1:2 a 20:1.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante del mismo comprende
20. el copolimerizar la composición de los monómeros en contacto con un catalizador seleccionado entre los constituybles por el preparado según la reivindicación 1, e integrado combinando particularmente un componente formador de catalizador elegido del grupo constituido por hidruros y compuestos organometálicos de aluminio que se acomplejan
25. parcialmente con una base Lewis con componente formador de catalizador constituido por el producto que tiene un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenido contactando



el compuesto halogenado de titanio con un soporte que comprende un dihaluro de Mg o Mn, siendo la relación molar total entre el dihaluro de magnesio o manganeso y la base Lewis en el catalizador de 1:2 a 20:1.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base Lewis constitutiva de unos de los componentes del catalizador es un compuesto donador de electrones, en el que el átomo, o átomos, donador o donadores de electrones se elige, p eligen, entre O, P y N.

10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la base Lewis se elige preferentemente del grupo constituido por trietilamina, piridina, dietilanilina, éter etílico, benzoato etílico, acetato etílico, POCl, fosfito trimetílico, dietilcarbonato, etil-N,N-dietilcarbamato, acetonitrilo, benzonitrilo, etil-p-anisato y p-anisonitrilo.

20. 5. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (b) formador del catalizador resulta de la comolturación del compuesto de titanio halogenado con un soporte que comprende un dihaluro de magnesio o manganeso anhidro, efectuándose la comolturación en presencia de la base Lewis, bajo condiciones en las que, en ausencia de la base, el soporte alcanza un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 25.



5. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente (b) formador del catalizador resulta de la comolturación de un soporte que comprende un dihaluro de magnesio o manganeso anhidro con la base Lewis, y, a continuación, contactar el productor de la comolturación con el compuesto de titanio halogenado.
10. 7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque se prosigue la comolturación después que el compuesto de titanio halogenado se pone en contacto con el dihaluro de magnesio o manganeso y la base Lewis comolturados.
15. 8. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto b) formador de catalizador resulta de comolturar el compuesto de Ti halogenado con un soporte que comprende dihaluro de Mg o Mn acompañado, por lo menos parcialmente, con una base Lewis bajo condiciones en las que el soporte no acompañado alcanza un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.
20. 9. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (a) formador del catalizador se elige preferentemente del grupo constituido por triálquilos de aluminio y triálquilos de aluminio parcialmente acompañados con una base Lewis.
25. 10. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la copolimerización se efectúa a una temperatura comprendida



entre -50°C y $+150^{\circ}\text{C}$, y de preferencia entre -20°C y $+80^{\circ}\text{C}$.

5. 11. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la copolimerización se efectúa en ausencia de diluentes líquidos inertes.

10. 12. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como componentes monoméricos en la copolimerización se eligen preferentemente el etileno y el propileno y porque en la fase líquida de copolimerización se mantiene una relación molar entre etileno y propileno inferior o igual a 1:4.

13. Procedimiento para preparar copolímeros elastoméricos y vulcanizables.

15. 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 8 de Junio de 1973.

p.a.

JUANME ISENIN

E. I.

Firmado: JOSE L. MORA