

416322

20



PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.<sup>2</sup> C08D

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TETRAPOLIMEROS  
OLEFINICOS VULCANIZABLES"

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

-----  
Prioridad: Solicitud de Patente No 25983 A/72,  
depositada en Italia en  
21 de Junio de 1972.

416322

20



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de tetrapolímeros olefínicos vulcanizables, particularmente a partir de etileno, una alfa-olefina, uno o varios termonómeros generalmente empleados en la síntesis de terpolímeros, y una pequeña cantidad de un polieno que contenga al menos dos dobles enlaces conjugados y al menos un anillo norbornénico.

Es sabido que es posible producir terpolímeros olefínicos que contengan en su molécula dobles enlaces, los cuales permanecen disponibles para una ulterior vulcanización con agentes convencionales generalmente a base de azufre.

Sin embargo, también es conocido que la velocidad de vulcanización de estos terpolímeros es más bien baja en comparación con la de los elastómeros dienos, tales como por ejemplo caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno y butadieno-isopreno, y similares, y esta propiedad negativa ha obstaculizado notablemente hasta ahora el empleo de estos terpolímeros en mezcla con los elastómeros dienos.

La posibilidad de disponer de mezclas covulcanizables constituidas por un terpolímero con bajo grado de insaturación y un polímero o copolímero dieno resultaría de gran importancia en la industria de los neumáticos por cuanto la presencia de un polímero de bajo grado de insaturación aumenta la estabilidad del producto con respecto al envejecimiento y los agentes oxidantes.

A este fin se ha propuesto producir terpolímeros que



contengan elevadas concentraciones de termonómeros convencionales hasta un 18 %. Sin embargo, aparte las complicaciones inherentes al proceso de polimerización (elevado consumo de catalizador, pérdida de reactivos debido a reacciones secundarias), se obtienen terpolímeros que presentan propiedades mecánicas generales bajas debido a la elevada transición vítrea del elastómero obtenido y, además, las características peculiares de los elastómeros de baja insaturación, tales como la resistencia al envejecimiento y a los agentes oxidantes, resultan reducidas.

Para obviar los susodichos inconvenientes se han propuesto en la Patente italiana Nº 851.691, a nombre de la misma entidad solicitante, terpolímeros particulares comprendiendo, como comonómeros, además del etileno y el propileno o una alfa-olefina, un polieno policíclico respondiendo a la fórmula general  $A - (CH_2)_n - B$ , donde A es un radical constituido por o comprendiendo al menos un anillo ciclohexeno conteniendo o no un puente endometileno, B es un radical ciclodieno y n es un número comprendido entre 0 y 5.

Estos terpolímeros presentan óptimas características con respecto a la velocidad de vulcanización y a la covulcanización con elastómeros dienos, incluso a bajos valores de la concentración del termonómero polieno. Sin embargo, el coste de estos termonómeros es superior al de los termonómeros convencionales tales como dicitropentadieno, 1,4-hexadieno, ciclooctadieno, tetrahidroindeno, vinilciclohexeno, etc., los cuales pueden prepararse fácilmente

416322 20



a partir de materias primas fácilmente adquiribles en el mercado.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que si se copolimeriza el etileno, una alfa-olefina con al menos tres átomos de carbono, y un termonómero generalmente empleado en la preparación de terpolímeros en presencia de pequeñas cantidades de un polieno policíclico del tipo arriba mencionado, se obtiene un polímero que presenta tanto las ventajas de las óptimas características de velocidad de vulcanización y de covulcanización con elastómeros dienos como las del bajo coste de los termonómeros convencionales, y los copolímeros obtenidos conservan las características de los elastómeros de baja insaturación con respecto a la resistencia al envejecimiento y a los agentes oxidantes y la temperatura de transición vítrea.

Este hecho es tanto más inesperado cuanto que si se preparan terpolímeros conteniendo una cantidad de termonómeros convencionales igual o superior a la suma de los termonómeros preparados según la invención, no se obtienen los mismos resultados en lo que respecta a la elevada velocidad de vulcanización y covulcanización con elastómeros dienos.

Tampoco el empleo de una mezcla constituida por diferentes terpolímeros, conteniendo uno de ellos un termonómero convencional y otro de ellos un polieno policíclico del tipo arriba mencionado, proporciona las características del tetrapolímero obtenido según la invención.

Por consiguiente, una finalidad de la presente inven-



ción consiste en proporcionar un tetrapolímero que a la vez presente las buenas características de los elastómeros con bajo grado de insaturación, tales como los terpolímeros convencionales, y sea capaz de dar lugar a mezclas covulcanizables con cauchos de elevada insaturación.

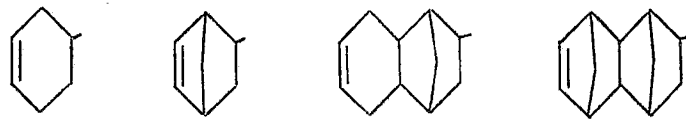
Otra finalidad de la presente invención consiste en proporcionar mezclas covulcanizables entre un tetrapolímero del tipo arriba citado y un caucho insaturado convencional, tal como caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, y copolímeros butadieno-isopreno, butadieno-acrilonitrilo y butadieno-estireno.

Entre los denominados termonómeros comerciales pueden citarse los siguientes: hexo- y endo-diciclopentadieno, alquenil- o cicloalquenil-norbornenos, alquiliden-norbornenos, alquil-norbornadienos, tetrahidroindenos y sus alquil-derivados, metil-endometileno-hexahidronaftaleno, dicicloheptadieno; dienos lineales o ramificados no conjugados tales como 1,4-hexadieno, 1,4-heptadieno, 1,6-octadieno, 1,9-octadecadieno, 11-metil-dodecadieno-1,10; dienos cíclicos tales como 1,5-ciclooctadieno, 2-metil-1,5-ciclooctadieno, cicloheptadieno-1,4; hidrocarburos cíclicos vinil sustituidos tales como vinil-ciclohexeno, vinil-ciclopenteno, dipenteno, divinil-benceno, trivinil-ciclohexano.

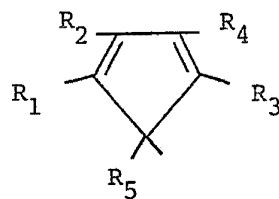
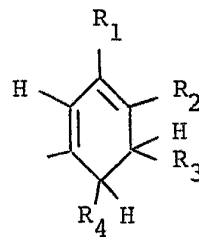
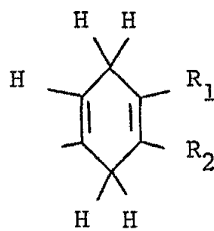
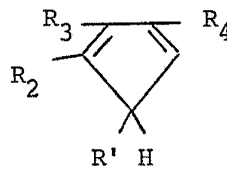
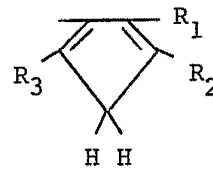
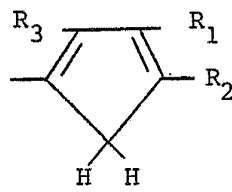
El polieno policíclico ventajosamente empleado en el procedimiento según la invención corresponde, como se ha dicho más arriba, a la fórmula  $A - (CH_2)_n - B$ .

En esta fórmula, el radical A puede seleccionarse entre:

416322 20 JUN 1973

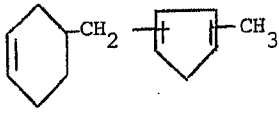
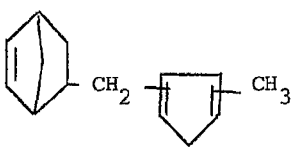
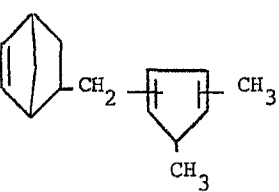
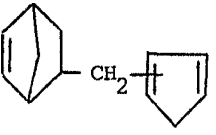
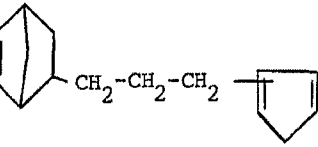
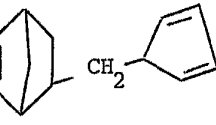
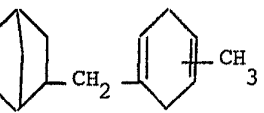


El radical B puede seleccionarse entre los siguientes:



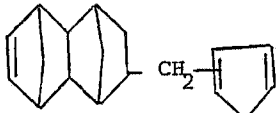


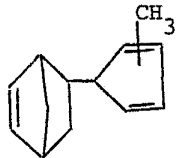

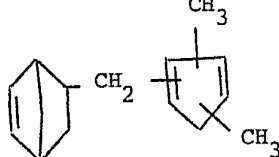
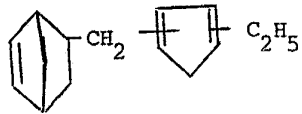
donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 5 átomos de carbono.

Ejemplos de estos termonómeros son los siguientes:

- 5 (a)  4-ciclohexenil-[ 1' ó 4' ó 5'-(1' ó 2' ó 3'-metil)-ciclopentadienil]-metano
- (b)  (2-norborn-5-enil)-[4' ó 5'-2(2' ó 3'-metil)-ciclopentadienil]-metano
- 10 (c)  (2-norborn-5-enil)-[4' ó 5'-(1', 2' ó 3' dimetil)-ciclopentadienil]-metano
- (d)  (2-norborn-5-enil)-(4' ó 5' ciclopentadienil)-metano
- 15 (e)  1''-(2-norborn-5-enil)-3''-(4' ó 5'-ciclopentadienil)-propano
- (f)  (2-norborn-5-enil)-(1'-ciclopentadienil)-metano
- 20 (g)  (2-norborn-5-enil)-[6'-(2' ó 3'-metil)-ciclohexadienil-2',5']-metano

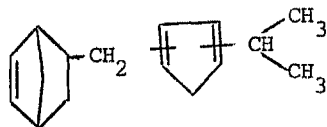
416322 20



- 5 (h)  [bis-(1,4 - 5,8-endometileno)-7-(1,4,5,6,7,8,9,10-octahidro)-naftalenil]- (4' ó 5'-ciclopentadienil)-metano
- 10 (i)  [bis-(1,4 - 5,8-endometileno)-1,4,5,6,7,8,9,10-octahidro]-naftaleno
- 15 (l)  3-norborn-5-enil-4' ó 5'-ciclopentadieno
- (m)  3-norborn-5-enil-1'-(4' ó 5' metil)-ciclopentadieno
- (n)  3-norborn-5-enil-4' ó 5'-(2' ó 3' metil)-ciclopentadieno
- 20  (2-norborn-5-enil)-[4' ó 5'-(2', 3' ó 4'-dimetil)-ciclopentadienil]-metano
-  (2-norborn-5-enil)-[4' ó 5'-(2' ó 3'-etil)-ciclopentadienil]-metano

416322

20 JUN 1964



(2-norborn-5-enil)-[4'  
ó 5'-(2' ó 3'-isopropil)-  
ciclopentadienil]-metano

La cantidad del termonómero de tipo convencional  
5 que puede emplearse con utilidad de acuerdo con la inven-  
ción está comprendida entre 2 y 10 %, preferiblemente entre  
3 y 7 % en peso.

La cantidad de polieno policíclico conteniendo un  
sistema endometileno con un doble enlace ortocondensado  
10 con otro anillo hidrocarburo que contenga dos dobles enla-  
ces conjugados puede estar comprendida entre 0,1 y 2 %,  
preferiblemente entre 0,4 y 1,5 % en peso.

Los sistemas catalíticos útiles para la realización  
del procedimiento según la invención pueden estar cons-  
15 tituidos por un compuesto de un metal de transición perte-  
neciente a uno de los grupos 4º a 8º del sistema periódico,  
y por un compuesto reductor de aluminio de la fórmula  
general  $Al R X_1 X_2$ , donde R se selecciona entre radicales  
hidrocarburos con 1 a 10 átomos de carbono e hidrógeno;  
20  $X_1$  y  $X_2$ , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de  
la misma clase que R o pueden ser halógenos o radicales  
aminos secundarios, y, además, el compuesto de aluminio  
puede ser un poliiminoalano del tipo descrito en la Patente  
italiana Nº 778.353.

25 La reacción de polimerización puede efectuarse en  
presencia de un disolvente hidrocarburo inerte o de los  
propios monómeros (alfa-olefinas) mantenidos en estado

415322

20



líquido.

El catalizador puede formarse previamente en presencia o en ausencia de uno de los monómeros, o bien puede formarse "in situ".

5 Las temperaturas son las usualmente empleadas en este tipo de reacciones y pueden estar comprendidas entre -60 y 100°C.

Las presiones empleadas están comprendidas entre la presión necesaria para mantener, al menos parcialmente,  
10 los monómeros en fase líquida y 100 atm, preferiblemente entre 1 y 80 atmósferas.

Los tetrapolímeros obtenidos según el procedimiento de la invención pueden mezclarse con cauchos dienos de elevado grado de insaturación, y las mezclas así obtenidas pueden  
15 vulcanizarse mediante empleo de los usuales ingredientes de vulcanización.

Las respectivas cantidades de tetrapolímero y caucho dieno de elevado grado de insaturación pueden variar dentro de amplios límites, prácticamente entre 3 % y 90 % de  
20 tetrapolímero.

Estas mezclas presentan óptimas características mecánicas y pueden emplearse ventajosamente, después de la vulcanización, en la industria de los neumáticos y como cauchos para aplicaciones generales.

25 A continuación se ilustra la invención mediante los siguientes ejemplos, los cuales no deben considerarse sin embargo en modo alguno como limitativos de la misma.

416322

20



EJEMPLO 1

En un reactor de 3.000 cm<sup>3</sup>, provisto de agitador mecánico, termómetro, y conductos para la introducción y la descarga de gas, previamente secado a 110°C durante 5 varias horas, se introdujeron bajo una atmósfera inerte 2.500 cm<sup>3</sup> de tolueno anhidro, destilado en atmósfera de nitrógeno sobre LiH, que se saturó, a la temperatura de -10°C, mediante una corriente de etileno y propileno, en una relación molar C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> igual a 1,8, con un flujo 10 total de 1100 Nl/h. Después se introdujeron en el reactor, bajo fuerte agitación, 3,0 cm<sup>3</sup> de dicliclopentadieno(I) (22,04 mmoles) y 0,3 cm<sup>3</sup> de (2-norborn-5-enil)-[1' ó 4' ó 5'-(1' ó 2' ó 3'-metil)-ciclopentadienil]-metano (II) (1,6 mmoles); luego se introdujeron 0,72 mmoles de vanadio- 15 triacetilacetato e inmediatamente se inició la reacción de polimerización mediante adición de 7,20 mmoles de Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl al medio de la reacción, mientras continuaba fluyendo la corriente de monómero gaseoso. Durante la reacción se introdujeron en intervalos regulares de un 20 minuto ciertas cantidades de (I) y (II), disueltas en tolueno, según la siguiente tabla, a fin de asegurar una concentración constante de los monómeros en la solución de polimerización:

	Tiempo de reacción (min)	(I) (cm <sup>3</sup> )	(II) (cm <sup>3</sup> )	Solución en tolueno de (I) y (II) (cm <sup>3</sup> )
25	1	0,46	0,098	7,0
	2	0,43	0,091	6,5
	3	0,73	0,154	11,0

416322 20



	Tiempo de reacción (min)	(I) (cm <sup>3</sup> )	(II) (cm <sup>3</sup> )	Solución en tolueno de (I) y (II) (cm <sup>3</sup> )
	4	0,73	0,154	11,0
	5	0,70	0,140	10,0
5	6	0,59	0,126	9,0
	7	0,53	0,112	8,0
	8	0,53	0,112	8,0
	9	0,46	0,098	7,0
	10	0,40	0,084	6,0
10	11	0,40	0,084	6,0
	12	0,33	0,070	5,0
	13	0,26	0,056	4,0
	14	0,10	0,021	1,5
	Total	6,65	1,400	100,0

- 15 La reacción de polimerización se detuvo después de 20 minutos mediante la adición de 10 cm<sup>3</sup> de n-butyl alcohol; la solución polimérica se liberó de residuos catalíticos mediante lavado con un exceso de agua desionizada conteniendo un 0,1 % de un agente emulsionante
- 20 (Drezinate). La emulsión obtenida se deshizo estabilizando el pH a 5 con CH<sub>3</sub>COOH; se separó la fase acuosa y se trató la solución polimérica con un exceso de una solución acuosa, de un pH = 5, de sal bisódica del ácido etilendiamino tetraacético. Luego volvió a lavarse con agua desionizada
- 25 hasta un pH neutro.

El polímero producido se recuperó mediante coagulación de la solución toluénica en un exceso de acetona conteniendo

416322<sup>20 JUN</sup>

un 0,1 % de antioxidante fenólico.

La masa polimérica volvió a disolverse en n-heptano y el polímero volvió a precipitarse como se ha indicado más arriba.

5 Después de secado a temperatura ambiente, bajo vacío, durante 15 horas, se obtuvieron 103 g de polímero blanco con el aspecto de un elastómero no vulcanizado, que, en el análisis, presentó las siguientes características:

	% en peso de $C_2H_4$	= 56
10	% en peso de (II) determinado mediante análisis espectrofotométrico UV (a 254 $m\mu$ )	= 0,55
	% en peso de (I) determinado por vía iodométrica (absorción de IBr) y teniendo en cuenta la cantidad de (II)	= 4,8
15	$[\eta]$ en tolueno a 30°C	= 1,89 dl/g
	Viscosidad Mooney $ML_{1+4}$ (100°C)	= 85

La naturaleza de tetrapolímero del elastómero producido se confirmó por el siguiente fraccionamiento realizado en un extractor del tipo Kumagawa con tres disolventes

20 diferentes:

	%	$[\eta]$	% (I)	% (II)	% $C_2H_4$
polímero bruto	100	1,89	4,8	0,55	56
extracto de éter	22,2	0,86	4,4	0,35	n.d.
extracto de n-pentano	33,3	1,90	5,1	0,60	56
25 extracto de n-hexano	44,4	1,78	4,6	0,60	57
residuo	0	-	-	-	-

Dos partes iguales del tetrapolímero producido se mezclaron con los ingredientes de vulcanización de la

416322

20



siguiente tabla: la primera mezcla contenía únicamente tetrapolímero, en tanto que la segunda era una mezcla constituida por un 75 % de tetrapolímero y un 25 % de poliisopreno.

5 Mezcla de vulcanización

Polímero	100 partes
Negro HAF	50 "
Aceite nafténico	5 "
Oxido de Zn	5 "
10 Acido esteárico	1 "
Vulkacit CZC	1 "
Azufre	1,7 "
AO-2246	1

Temperatura de vulcanización = 145°C

15 Los resultados de las mediciones tecnológicas efectuadas mediante muestras homovulcanizadas se indican en el cuadro 1 (muestra A) mientras que los resultados de los ensayos de covulcanización se indican en el cuadro 2 (muestra A).

20 Tanto las series de mediciones del cuadro 1 como del cuadro 2 ponen en evidencia la notable superioridad de las propiedades del tetrapolímero producido con respecto a las de un terpolímero (muestra B) conteniendo un 5,0 % en peso de dicitopentadieno, con un  $ML_{1+4} (100^{\circ}C) = 68$  y  $C_2H_4 = 54$  %.

25 También la comparación entre la muestra A de los cuadros 1 y 2 con una mezcla al 50 % de terpolímeros conteniendo globalmente un 5,2 % de (I) y un 0,72 % de (II) (muestra C) pone en evidencia que el elastómero producido

416322 20 JUN 1964



según este ejemplo es un verdadero tetrapolímero y que las propiedades que presentan los productos vulcanizados obtenidos a partir del mismo no pueden obtenerse mezclando dos terpolímeros que contengan los termonómeros contemporáneamente presentes en el tetrapolímero.

#### EJEMPLO 2

Se repitió el ejemplo precedente, con la única diferencia de que se introdujeron inicialmente en el reactor 2,0 cm<sup>3</sup> de (I) (1,47 mmoles) y 0,5 cm<sup>3</sup> de (II) (2,6 mmoles), manteniéndose inalterada la cantidad de catalizador. Después se introdujeron en intervalos regulares, durante el tiempo de polimerización (20 minutos), 5,0 cm<sup>3</sup> totales de (I) y 1,4 cm<sup>3</sup> totales de (II).

La reacción dió lugar a 98 g de elastómero con las siguientes características:

% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 61
% (II)	= 0,69
% (I)	= 4,0
[ $\eta$ ]	= 1,80 dl/g
ML <sub>1+4</sub> (100°C)	= 82

El fraccionamiento, realizado del modo descrito en el ejemplo precedente, dió lugar a los siguientes resultados:

	%	[ $\eta$ ]	% (I)	% (II)	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
polímero bruto	100	1,80	4,0	0,69	61
extracto de éter	15,6	0,86	3,9	0,40	n.d.
extracto de n-pentano	74,5	1,85	4,8	0,64	60
extracto de n-hexano	9,8	1,90	n.d.	0,86	62
residuo	0	-	-	-	-



Dos partes del tetrapolímero producido se mezclaron con los ingredientes de vulcanización indicados en el ejemplo precedente y se sometieron a ensayos de vulcanización (muestra D del cuadro 1) y a ensayos de covulcanización con poliisopreno (muestra D del cuadro 2).

Los resultados obtenidos demostraron las propiedades superiores del tetrapolímero no solamente con respecto a un terpolímero a base de (I) (muestra B de los cuadros 1 y 2), sino también con respecto a un terpolímero a base de (II) (muestra E) conteniendo un 0,72 % de (II),  $C_2H_4 = 60,0 \%$  y  $ML_{1+4} (100^\circ C) = 70$ .

### EJEMPLO 3

Operando con el aparato y de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1, se introdujeron en el reactor  $0,5 \text{ cm}^3$  de (II) (2,6 mmoles) y  $30 \text{ cm}^3$  (0,244 mmoles) de 1,5-ciclooctadieno (III) juntamente con 1,08 mmoles de vanadio tri-acetilacetato y 10,8 mmoles de  $Al (C_2H_5)_2 Cl$ .

Después se volvieron a añadir, durante el tiempo de polimerización,  $0,3 \text{ cm}^3$  de (II) y  $66 \text{ cm}^3$  de (III). Después de 20 minutos de polimerización y después de haberse efectuado las operaciones de lavado y purificación descritas en el Ejemplo 1, se recuperó un elastómero blanco que, después de secado, pesó 68 g y, en el análisis, mostró las siguientes características:

25	% $C_2H_4$	= 59
	% (II)	= 0,91
	% (III)	= 4,2
	$[\eta]$	= 1,99 dl/g

416322<sup>20</sup>

ML<sub>1+4</sub> (100°C) = 98

Sometido a vulcanización y covulcanización según la formulación del Ejemplo 1, el tetrapolímero obtenido dió lugar a los resultados indicados, respectivamente, en los cuadros 1 y 2 (muestra F). Las superiores propiedades del tetrapolímero se confirmaron por comparación con los resultados obtenidos mediante un terpolímero a base de ciclooctadieno-1,5, conteniendo 5,1 % de esta diolefina,

ML<sub>1+4</sub> (100°C) = 75 y % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 60 (muestra G).

10 EJEMPLO 4

Se operó de acuerdo con el Ejemplo 1, introduciéndose en el reactor 0,6 cm<sup>3</sup> de (II) (3,1 mmoles) y 1,5 cm<sup>3</sup> (12,2 mmoles) de 2-etiliden-norborn-5-eno (IV) juntamente con 0,72 mmoles de vanadio tri-acetilacetato y 7,2 mmoles de Al Et<sub>2</sub> Cl.

La polimerización se realizó a 0°C y volvieron a añadirse a intervalos regulares, durante todo el tiempo de reacción, 1,5 cm<sup>3</sup> de (II) y 3,0 cm<sup>3</sup> de (IV).

Después de 20 minutos de polimerización y después de haberse efectuado las operaciones de lavado, recoagulación y secado, se recuperaron 96 g de elastómero con las siguientes características.

% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 63
% (II)	= 0,75
25 % (IV)	= 5,3
[ $\eta$ ]	= 1,97 dl/g
ML <sub>1+4</sub> (100°C)	= 90

Después de vulcanización (muestra H, cuadro 1) y



covulcanización (cuadro 2), se obtuvo una serie de mediciones de las propiedades tecnológicas que confirmaron la superioridad del tetrapolímero con respecto a un terpolímero (muestra K) conteniendo 6,5 % de (IV), con un

5  $ML_{1+4} (100^{\circ}C) = 85$  y preparado en las mismas condiciones de la muestra H.

#### EJEMPLO 5

Siguiendo el proceder descrito en el Ejemplo 1, se introdujeron en el reactor 9,8 mmoles de hexo-diciclo-  
10 pentadieno ( $1,3 \text{ cm}^3$ ) y  $0,5 \text{ cm}^3$  de (II) ( $2,6$  mmoles), manteniéndose inalterada la cantidad de catalizador.

La polimerización se realizó a  $0^{\circ}C$  y, durante el tiempo de polimerización, se añadieron a intervalos regulares  $3,3 \text{ cm}^3$  de hexo-diciclopentadieno y  $1,2 \text{ cm}^3$  de (II).

15 Después de 20 minutos de reacción se obtuvieron 91 g de elastómero seco mostrando las siguientes características.

% $C_2H_4$	= 62
% (II)	= 0,65
20 % hexo-diciclopentadieno (hexo- I)	= 4,3
$ML_{1+4} (100^{\circ}C)$	= 78
$[\eta]$	= 1,73 dl/g

El elastómero se vulcanizó y covulcanizó según la formulación del Ejemplo 1, obteniéndose los resultados que  
25 se indican respectivamente en los cuadros 1 y 2 (muestra I); también en este caso, la comparación con un terpolímero preparado en las mismas condiciones de este ejemplo y conteniendo 0,65 % de (II) (muestra 4) puso en evidencia las supe-

416322 20



riores propiedades del tetrapolímero. Una análoga comparación, efectuada mediante una mezcla de terpolímero (muestra M) conteniendo un 50 % de terpolímero a base de hexodieclopentadieno (en total 4,0 % en peso) y un 50 % de terpolímero a base de (II) (un total de 0,51 % en peso) puso en evidencia que no era posible obtener las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos del tetrapolímero mediante mezcla de los terpolímeros.

#### EJEMPLO 6

10 Operando de la forma descrita en el Ejemplo 1, se introdujeron en el reactor 25,0 mmoles de 1,4-hexadieno (VI) ( $2,93 \text{ cm}^3$ ) y 2,6 mmoles de (II) ( $0,5 \text{ cm}^3$ ) juntamente con 0,73 mmoles de vanadio triacetilacetato y 7,2 mmoles de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ AlCl}$ .

15 Actuando a una temperatura de  $T = 10^\circ\text{C}$  se añadieron durante el tiempo de polimerización 50,0 mmoles de (VI) y 8,6 mmoles de (II). Después de 20 minutos de reacción se obtuvieron 72 g de polímero seco mostrando las siguientes características:

20	% $\text{C}_2\text{H}_4$	= 63
	% (II)	= 0,68
	% (VI)	= 3,3
	$[\eta]$	= 1,77 dl/g
	$\text{ML}_{1+4} (100^\circ\text{C})$	= 79

25 Las propiedades tecnológicas obtenidas de los productos vulcanizados y covulcanizados se indican en los cuadros 1 y 2 (muestra N) y resultan ventajosas en comparación con las propiedades de un terpolímero conteniendo un 4,2 % de (VI)



(muestra 0).

#### EJEMPLO 7

Mediante aplicación del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se emplearon 50,0 mmoles de 4-vinil-5 ciclohexeno-1 (VII) ( $6,48 \text{ cm}^3$ ) y 2,6 mmoles de (II) ( $0,5 \text{ cm}^3$ ) juntamente con 0,85 mmoles de vanadio triacetilacetato y 8,5 mmoles de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{AlCl}$ .

Operando a  $0^\circ\text{C}$  se volvieron a añadir 100 mmoles de (VII) y 8,6 mmoles de (II) durante 30 minutos de polimerización.

Al final se obtuvieron 89 g de polímero seco, presentando las siguientes características:

% $\text{C}_2\text{H}_4$	= 68
% (II)	= 0,71
15 % (VII)	= 3,9
$[\eta]$	= 1,72 dl/g
$\text{ML}_{1+4} (100^\circ\text{C})$	= 75

Las propiedades tecnológicas del tetrapolímero vulcanizado y, ante todo, de los covulcanizados fueron 20 excelentes en comparación con las propiedades obtenidas de mezclas que contengan poliisopreno y terpolímeros a base de (II) ó (VII), y con cantidades de termonómero próximas a las del tetrapolímero arriba descrito.

#### EJEMPLO 8

25 Se repitió el Ejemplo 6, con la única diferencia de que en lugar de (VI) se emplearon iguales cantidades, en cuanto a mmoles, de 6-metil-4,5,8,9-tetrahidroindeno (VIII) y de (II). Durante 30 minutos de reacción se obtuvieron

416322 20



81 g de polímero seco, mostrando las siguientes características:

	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 59
	% (II)	= 0,71
5	% (VIII)	= 4,6
	[ $\eta$ ]	= 1,65 dl/g
	ML <sub>1+4</sub> (100°C)	= 69

El tetrapolímero producido reveló un buen comportamiento a la vulcanización y a la covulcanización: este  
 10 comportamiento quedó confirmado mediante la comparación  
 con las propiedades de los productos vulcanizados y covul-  
 canizados obtenidos de terpolímeros conteniendo exclusiva-  
 mente (II) ó (VIII).

#### EJEMPLO 9

15 Se repitió el Ejemplo 1, con la única diferencia de  
 que en lugar de (II) se empleó 4-ciclohexenil-[1' ó 4'  
 ó 5'-(1' ó 2' ó 3'-metil)-ciclopentadienil]-metano (IX):  
 primeramente se introdujeron en el reactor 16,0 mmoles  
 mientras que otras 75,0 mmoles se añadieron durante el  
 20 tiempo de polimerización (20 minutos) juntamente con  
 45,0 mmoles de "endo"-diclopentadieno (I).

Al final se obtuvieron 65 g de elastómero seco,  
 mostrando las siguientes características:

	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 67
25	% (I)	= 5,1
	% (IX)	= 0,7
	[ $\eta$ ]	= 1,81 dl/g
	ML <sub>1+4</sub> (100°C)	= 82

416322 20



El tetrapolímero producido reveló un buen comportamiento con respecto a la homo- y covulcanización según se desprende de la comparación con las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos de terpolímeros conteniendo exclusivamente (I) o exclusivamente (IX).

#### EJEMPLO 10

Se repitió el Ejemplo 1, con la única diferencia de que en lugar de (II) se empleó el compuesto de mayor peso molecular, es decir (2-norborn-5-enil)-[1' ó 4' ó 5'-(dimetil)-ciclopentadienil]-metano (X).

Empleando las mismas cantidades de catalizador y monómeros se obtuvo, a  $-10^{\circ}\text{C}$  y durante 20 minutos, un rendimiento de polímero seco equivalente a 117 g, mostrando las siguientes características:

15	% $\text{C}_2\text{H}_4$	= 55
	% (X)	= 0,61
	% (I)	= 4,3
	$[\eta]$	= 1,83 dl/g
	$\text{ML}_{1+4}$ ( $100^{\circ}\text{C}$ )	= 80

20 Las propiedades de los productos vulcanizados y covulcanizados obtenidos del tetrapolímero preparado según este ejemplo fueron del todo similares a las de la muestra A indicada en los cuadros 1 y 2.

#### EJEMPLO 11

25 Se repitió el Ejemplo 1, con la única diferencia de que en lugar de (I) se empleó una mezcla de isómeros "hexo" y "endo" del dicitlopentadieno, conteniendo un 70 % de "hexo"-derivado, permaneciendo el resto inalterado.

416322

20



Después de 20 minutos se obtuvieron 97 g de elastómero seco que, en el análisis, presentaba las siguientes características:

	% en peso de $C_2H_4$	= 58
5	% (II)	= 0,66
	% "endo" y "hexo"-diciclopentadieno	= 5,9
	$[\eta]$	= 1,76 dl/g
	$ML_{1+4}$ (100°C)	= 88

El comportamiento del elastómero obtenido después de la vulcanización según la formulación del Ejemplo 1 fue muy similar a la de la muestra D indicada en los cuadros 1 y 2.

#### EJEMPLO 12

Operando de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1 y empleando las mismas cantidades de reactivos, excepto del compuesto (I), el cual fue sustituido por una mezcla de productos resultantes de la condensación de butadieno con ciclopentadieno a la temperatura de 170°C y constituida en el 8 % por "endo"-diciclopentadieno, en el 10 % por 2-vinil-5-norborneno, en el 28 % por 4,5,8,9-tetrahidroindeno, y en el 54 % por 4-vinil-ciclohexeno-1, se obtuvieron, después de 20 minutos de polimerización, 88 g de elastómero seco presentando las siguientes características:

	% en peso de $C_2H_4$	= 59
	% (II)	= 0,63
25	% de dímeros de butadieno, ciclopentadieno y aductos mezclados	= 3,5 aprox.
	$[\eta]$	= 1,68 dl/g
	$ML_{1+4}$ (100°C)	= 65

416322

20



El comportamiento del elastómero después de la vulcanización y covulcanización fue satisfactorio y, en cualquier caso, mejor que el de los productos vulcanizados obtenidos de polímeros constituidos por exclusivamente (II) o la mezcla 5 de productos de la condensación entre butadieno y ciclo-pentadieno.

CUADRO 1

Propiedades tecnológicas de productos homo-vulcanizados obtenidos de tetrapolímeros o terpolímeros descritos en

10 los Ejemplos 1 - 6 (\*)

	Tiempo de vulcanización (minutos)	Módulo 200 % (kg/cm <sup>2</sup> )			Carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )			Alargamiento a la rotura (%)				
		15	30	60	15	30	60	15	30	60		
		<u>Muestra Ejem.</u>										
		A	1	36	41	48	128	221	277	490	450	470
		B	1	18	25	36	101	200	210	580	560	550
		C	1	18	30	39	110	190	205	530	510	505
20		D	2	46	55	75	192	273	315	500	485	465
		E	2	36	43	49	127	193	216	495	480	495
		F	3	45	55	64	179	244	286	510	490	450
		G	3	20	24	45	102	250	255	540	560	550
		H	4	52	60	80	195	260	320	470	465	450
25		K	4	22	29	46	135	224	298	530	550	540
		I	5	50	58	78	170	240	290	460	450	430
		L	5	35	42	47	120	170	201	460	440	420
		M	5	29	34	41	120	165	205	540	565	525
		N	6	47	57	69	160	215	275	475	450	430
30		O	6	26	32	40	130	175	208	560	545	530

416322

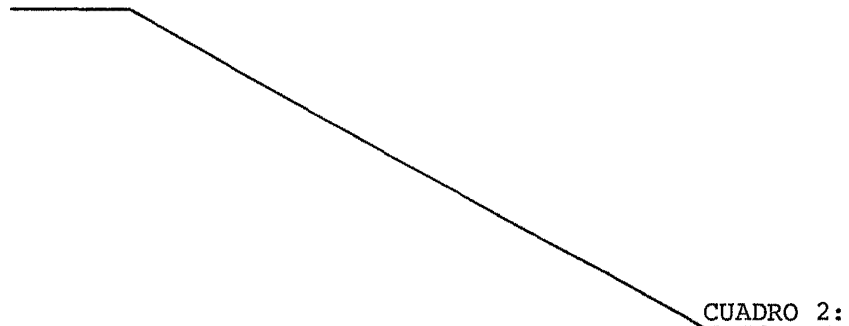
20



Tiempo de vulcanización (minutos)	Deformación por tracción (%)			Desarrollo de calor (°C)			
	15	30	60	15	30	60	
Muestra Ejem.							
5	A 1	38	29	21	n.d.	51	41
	B 1	50	40	35	n.d.	n.d.	n.d.
	C 1	46	41	31	n.d.	n.d.	n.d.
	D 2	29	21	17	n.d.	40	34
	E 2	46	38	31	n.d.	55	48
	F 3	29	21	19	n.d.	45	45
10	G 3	45	35	30	n.d.	n.d.	48
	H 4	25	20	14	45	37	30
	K 4	45	42	41	n.d.	49	46
	I 5	24	18	13	48	35	31
15	L 5	48	35	29	n.d.	57	46
	M 5	44	38	32	n.d.	n.d.	52
	N 6	30	22	20	n.d.	45	43
	O 6	50	37	35	n.d.	57	45

(\*) La formulación de vulcanización se ha indicado en el Ejemplo 1.

20 NOTA: n.d. = no determinable por rotura de la muestra durante el ensayo.



413322

20



CUADRO 2

Propiedades tecnológicas de productos covulcanizados obtenidos de mezclas al 75 : 25 de tetrapolímeros (o terpolímeros) y poliisopreno, descritos en los Ejemplos 1 - 6 (\*)

Tiempo de vulcanización (minutos)	Muestra Ejem.	Módulo 200 % (kg/cm <sup>2</sup> )			Carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )			Alargamiento a la rotura (%)		
		15	30	60	15	30	60	15	30	60
A	1	32	36	46	95	128	168	635	520	560
B	1	13	22	25	33	48	60	970	790	650
C	1	27	31	37	51	87	113	760	720	630
D	2	36	52	65	149	190	220	580	555	490
E	2	24	40	42	96	131	166	620	585	590
F	3	38	54	62	164	216	230	525	500	485
G	3	15	23	30	38	50	58	900	805	620
H	4	40	54	70	155	215	240	540	530	465
K	4	16	27	28	36	54	63	950	790	600
I	5	42	57	72	140	220	218	520	490	470
L	5	26	40	44	90	120	170	600	550	545
M	5	19	32	39	48	80	107	870	780	650
N	6	36	49	61	117	195	208	580	510	485
O	6	26	31	37	39	77	103	710	605	550

Tiempo de vulcanización (minutos)	Muestra Ejem.	Deformación por tracción (%)			Desarrollo de calor (°C)		
		15	30	60	15	30	60
A	1	38	29	24	n.d.	n.d.	43
B	1	75	45	45	n.d.	n.d.	n.d.
C	1	60	39	34	n.d.	n.d.	53
D	2	39	31	27	n.d.	50	45
E	2	42	33	25	n.d.	57	48
F	3	29	25	21	57	48	40
G	3	70	40	39	n.d.	n.d.	50
H	4	27	18	16	53	45	35
K	4	69	36	21	n.d.	n.d.	n.d.
I	5	28	19	15	55	43	32
L	5	50	41	33	n.d.	56	45
M	5	65	55	38	n.d.	n.d.	53
N	6	48	44	33	n.d.	44	36
O	6	53	45	37	n.d.	n.d.	n.d.

416322

20



(\*) La formulación de vulcanización se ha indicado en el Ejemplo 1.

NOTA: n.d. = no es determinable.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
5 así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar 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 25983 A/72, depo-  
10 sitada en Italia en 21 de Junio de 1972, 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 resu-  
mido en las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento para la producción de tetrapolímeros olefínicos vulcanizables, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí etileno, una alfa-olefina con al menos tres átomos de carbono, uno o varios termonómeros empleados normalmente en la síntesis de terpolímeros, y una pequeña  
20 cantidad de un polieno policíclico de la fórmula  
 $A - (CH_2)_n - B$ , en la que A es un radical constituido por o conteniendo al menos un anillo ciclohexeno provisto o desprovisto de un puente endometileno, B es un radical ciclodieno y n es un número comprendido entre 0 y 5, con  
25 empleo de un sistema catalítico que comprenda:

- a) un compuesto de un metal de transición perteneciente a uno de los grupos 4º a 8º del sistema periód-

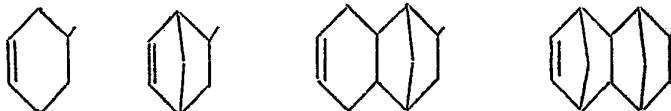
A handwritten signature in dark ink, appearing to be a stylized name or set of initials.



dico, y

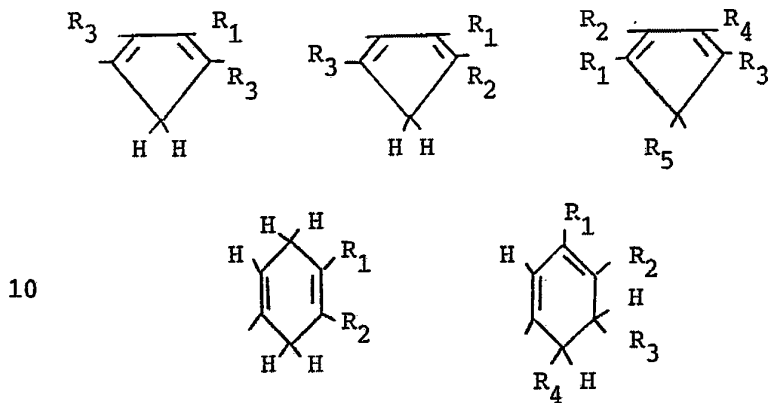
b) un compuesto reductor de aluminio.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el radical A se selecciona entre



y radicales alquilos sustituidos.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el radical B se selecciona entre



en los que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden ser hidrógeno o radicales alquilos con 1 a 5 átomos de carbono.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la cantidad de polieno policíclico conte-

416322<sup>20</sup>



nida en el elastómero se escoge entre 0,1 y 2 % y preferiblemente entre 0,5 y 1,5 % en peso.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la cantidad de termonómeros convencionales se escoge entre 2 y 10 % y preferiblemente entre 3 y 7 % en peso.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como alfa-olefina se utiliza propileno.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el termonómero convencional se selecciona entre endo- y hexo-diciclo-pentadieno, vinilnorborno, 1,4-hexadieno, 4-vinilciclohexeno, ciclooctadieno, etilidennorborno, metiltetrahidroindeno.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como compuesto reductor de aluminio se escoge un compuesto de la fórmula general  $R Al X_1 X_2$ , en la que R es hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,  $X_1$  y  $X_2$  son iguales o diferentes y se seleccionan de la misma clase que R o pueden ser halógenos o radicales aminos secundarios.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como compuesto reductor de aluminio se escoge un poliiminoalano.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura que varía entre -60 y +100°C y a una presión que varía entre 1 y 80 atmósferas.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-

416322



dentes, caracterizado por adicionarse al tetrapolímero, para su vulcanización, un polímero o copolímero dieno.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación entre el tetrapolímero y el polímero o copolímero dieno se elige entre 5 : 95 y 95 : 5.

13<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TETRAPOLIMEROS OLEFINICOS VULCANIZABLES, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de treinta hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 20 de Junio de 1973.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI  
p. p. Fdo.: E. Ferragallo Colón