

436031

PATENTE DE INVENCION

=====

Docket F-5133.

=====

Int. Cl. 2: C07F

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA COPOLIMERIZAR ETILENO Y UNA ALFA-OLEFINA.

=====

*Solicitante:* UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en 1230 Avenue of the Americas, New York, New York 10020, EE. UU. de A.

=====

La invención se relaciona con la preparación de cauchos de copolímeros de etileno/alfa-olefinas, especialmente de copolímeros de etileno/propileno, y más particularmente se relaciona con el uso de complejos de dialquilsfosforoditioatos de vanadio como catalizador, junto con un cocatalizador de halu-



ro de organoaluminio, para la preparación de tales polímeros.

El catalizador de vanadio descrito en esta invención contiene ligandos a base de azufre en lugar de estructuras a base de oxígeno. Estos ligandos a base de azufre son  
5 unos agentes de quelación superiores y, en consecuencia, solo se obtienen complejos monoméricos de vanadio. En otras palabras, los ligandos de organofosfato tienden a puentear dos átomos metálicos diferentes (de aquí la formación de oligómeros), mientras que los ligandos de dialquilfosforoditioatos  
10 se quelan ellos mismos alrededor de un solo átomo metálico (de aquí la verdadera formación de complejos monoméricos). Como resultado de su naturaleza monomérica, estos catalizadores de dialquilfosforoditioato de vanadio muestran una mayor solubilidad en hidrocarburos, especialmente en hidrocarburos  
15 alifáticos, por ejemplo en hexano.

Los complejos de vanadio descritos en esta invención difieren del catalizador más común EPR ó EPDM (por ejemplo  $\text{VOCl}_3$ ) en que los mismos permanecen activos durante un periodo de tiempo más largo. Con el catalizador del tipo  $\text{VOCl}_3$  ó  $\text{VO}$   
20  $(\text{OR})_3$ , la mayor parte de la polimerización se presenta durante los primeros minutos que transcurren desde el contacto del catalizador de vanadio con el cocatalizador de haluro de alquilaluminio en la mezcla de polimerización. Estos catalizadores de fosforoditioatos de vanadio continúan mostrando actividad catalítica durante 30-60 minutos.  
25

A pesar de esta vida del catalizador, comparativamente larga, no existe evidencia alguna de cualquier cambio en la naturaleza de la especie activa en función del tiempo. La distribución del peso molecular no se altera con el tiempo  
30 y la distribución de peso molecular global o final es muy



estrecha. Este último hecho se obtiene normalmente solo a partir de sistemas catalíticos solubles u homogéneos.

El método para la preparación de éstos ditiofosfatos de vanadio se describe en la literatura técnica (C. Furlani, A.A.G. Tomlinson, P. Porta, y A. Sgamellotti, J. Chem. Soc. (A), 1.970, 2929, y R. G. Cavell, E. D. Day, W. Byers, y P. M. Watkins, Inorg. Chem., 1.972, 11, 1591). Básicamente, este método comprende la reacción entre un haluro de vanadio (por ejemplo  $VCl_3$ ) o sulfato (por ejemplo,  $VOSO_4$ ) con un estado de valencia adecuado, con una sal sódica o amónica de un ácido ditiofosfórico.

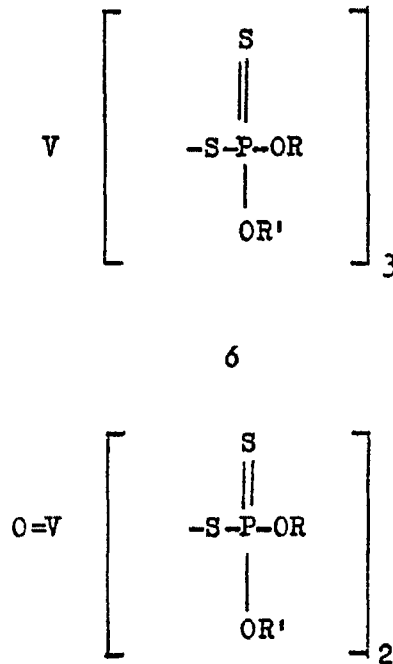
Debe hacerse una mención especial al hecho de que el sistema catalítico empleado en la invención es del tipo soluble (es decir, soluble en los monómeros y/o en los disolventes usuales empleados como medios de polimerización, por ejemplo hexano), en distinción de los sistemas catalíticos insolubles o heterogéneos. Los haluros de alquilaluminio que forman el sistema catalítico junto con el compuesto de vanadio, puede ser un haluro de dialquilaluminio, dihaluro de monoalquilaluminio o un sesquihaluro de alquilaluminio, en donde el grupo alquilo puede contener de 1 a 10 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, etc. El halógeno de estos compuestos de organoaluminio, es normalmente cloro, si bien se pueden utilizar bromo u otro halógeno.

Al igual que en la práctica convencional, la relación molar de aluminio a vanadio es de por lo menos 4:1 y normalmente de 10:1 aproximadamente; pueden usarse relaciones mayores, tales como 20:1, 35:1, 50:1 e incluso superiores. Si se desea, se puede emplear una relación muy elevada de aluminio a vanadio (por ejemplo, 200:1 o mayor), espe-



cialmente en aquellos casos en donde la concentración de compuesto de vanadio es muy pequeña.

5 Los compuestos de fosforoditioato de vanadio que pueden usarse como catalizador para la polimerización de etileno/alfa-olefinas, según esta invención, están representados por la siguiente fórmula:



10 en donde R y R' son grupos alquilo con 1 a 10 ó más átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono. R y R' en la fórmula establecida, pueden ser iguales o diferentes, pudiendo ser, por ejemplo, metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, amilo, hexilo, octilo, dodecilo ó octadecilo.

15 Otra característica de estos catalizadores es la facilidad relativa con la cual se pueden modificar para dar un producto EPR ó EPDM líquido, es decir el llamado "alástómero líquido". Este elevado grado de regulación del peso molecular se puede conseguir añadiendo un aditivo de zinc soluble, tal como estearato de zinc, o un compuesto de zinc



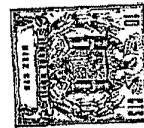
que reaccione con el cocatalizador de haluro de alquilaluminio para dar una fuente de zinc soluble.

Para preparar un elastómero líquido, el aditivo de zinc soluble se utiliza normalmente en niveles molares comprendidos entre 0,5 y 2 veces el nivel molar del catalizador de vanadio. En general, los elastómeros líquidos cubren una amplia gama de viscosidades en masa. Con frecuencia, un elastómero líquido se define como cualquier elastómero reticulable que puede ser bombeado o vertido a una temperatura razonable. En términos de cantidades medibles, esto se toma normalmente para representar un elastómero reticulable con una viscosidad Brookfield de 1.500 poises o menos a temperaturas que oscilan entre la temperatura ambiente y 100°C. Los métodos sintéticos descritos en esta invención son lo suficientemente versátiles de modo que los mismos pueden producir interpolímeros líquidos de etileno-propileno de cualquier viscosidad deseada en la gama de 25 a 100°C.

Una de las ventajas de los elastómeros líquidos (interpolímeros de bajo peso molecular) consiste en que los agentes de curado se pueden dispersar fácilmente en la formulación combinada mediante un mezclado manual o mediante otra instalación de mezclado mecánico simple. Esta ventaja es más significativa en aquellos casos en donde el sistema de curado es operativo a temperatura ambiente o a una temperatura molesta por encima de la temperatura ambiente. Ejemplos de tales sistemas de curado son los siguientes:

- a) quinona dioxima/PbO<sub>2</sub>
- b) halometil fenólico/ZnO
- c) azufre acelerado.

Los interpolímeros líquidos, curables, de etileno/alfa-olefina/dieno, se pueden emplear como adhesivos,



compuestos de calafateado, sellantes y coagulantes plastificantes. Estos terpolímeros líquidos y los copolímeros de etileno/alfa-olefinas pueden usarse también como pegamentos, plastificantes o lubricantes en donde no constituye una necesidad el curado.

5

La presente invención es aplicable a la producción de copolímeros de etileno y por lo menos una alfa-olefina (por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-octeno, etc.), así como a la producción de terpolímeros cauchutosos, insaturados, vulcanizables con azufre, de etileno, una alfa-olefina y un polieno copolimerizable, especialmente un dieno, particularmente un dieno no conjugado, tal como dicitropentadieno, biciclohexadieno, 1,4-hexadieno, 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-propilideno-2-norborneno, etc.

10

Los terpolímeros preferidos contienen de 1 a 25 % en peso aproximadamente (más preferiblemente de 2 a 25 % aproximadamente) de un dieno no conjugado, tal como dicitropentadieno o similar; conteniendo la porción restante del terpolímero, propileno (u otra alfa-olefina) y etileno en una relación en peso del orden de 15/85 a 85/15. Los copolímeros binarios de etileno-propileno tienen la misma relación en peso de propileno y etileno que los terpolímeros.

15

20

La polimerización se efectúa convenientemente en un disolvente, si bien no es esencial añadir un disolvente; pudiendo servir los monómeros a polimerizar como disolvente. En general, se pueden usar los disolventes normales para la polimerización aniónica de coordinación. Estos incluyen los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo hexano o heptano), clorobenceno, tetracloroetileno y cualquier otro disolvente

25

30



inerte que no destruya al catalizador. La temperatura no es crítica y puede ser como la empleada en la práctica convencional, por ejemplo, de 0 a 100°C.

5 Por otra parte, el procedimiento puede ser idéntico al utilizado en la práctica convencional en todo aquello relacionado con detalles del tipo de instalación de polimerización, presión, concentración del catalizador y similares, y se puede efectuar discontinua o continuamente (véase, por ejemplo, la patente canadiense nº 833.652, Paige et al, de 10 3 de febrero de 1.970). Se puede emplear una adición incrementada de ingredientes.

15 En una polimerización continua, el compuesto de organoaluminio, el regulador y el compuesto de vanadio, se pueden añadir como alimentaciones separadas a la solución monómera. En una polimerización discontinua, un procedimiento preferido comprende la combinación del compuesto de organoaluminio y del regulador en presencia de por lo menos una porción de los monómeros y la ulterior adición del compuesto de vanadio.

20 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la práctica de la invención más detalladamente.

#### EJEMPLO 1

25 Este ejemplo ilustra el empleo de tris-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadio (III) como catalizador junto con un cocatalizador de haluro de organoaluminio, sesquicloruro de etilaluminio (abreviado como EASC), en la preparación de un caucho de copolímero de etileno-propileno.

30 El reactor empleado es un autoclave de cristal, seco, de 3,78 l, equipado con un manómetro de presión, termómetro, tubo de entrada de gases, agitador, empaquetadura de caucho



para la inyección de líquidos y un serpentín de enfriamiento interno unido a una fuente de enfriamiento externa. En este reactor, se introducen 2.700 ml de n-hexano seco a 30°C, 30 mmoles de sesquicloruro de etilaluminio como una solución al 25 % en peso en hexano. Se alimenta gas propileno al reactor, a una presión interna de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> relativos a una temperatura de 30°C. Entonces, se añaden 3 mmoles de tris-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadio (III) como una solución al 2,5 % en peso en hexano. La reacción se deja transcurrir durante 60 minutos mientras se mantiene la temperatura en 30°C y la presión en 3,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos mediante la alimentación de etileno y propileno en una relación molar de 1/1. Después de 60 minutos, se termina la polimerización por la adición de 2 ml de propilenglicol (peso molecular aproximado, 2.000). El copolímero se precipita añadiendo la mezola de reacción a 3.000 ml de isopropanol conteniendo 0,4 % en peso del antioxidante 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-t-butilfenol). El polímero se seca durante la noche bajo vacío, a 40°C. El rendimiento es de 174,5 g de polímero que contiene 48 % en peso de propileno y que tiene una viscosidad intrínseca de 2,01 (todas las viscosidades intrínsecas aquí descritas se expresan en decilitros por gramo en tetralina a 135°C). Estos datos se incluyen en la tabla I.

EJEMPLOS 2-3

Estos ejemplos ilustran el empleo de tris-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadio (III) como catalizador junto con el cocatalizador EASC, en la preparación de terpolímeros de etileno/propileno/5-etilideno-2-norborneno (abreviado como ENB) y de etileno/propileno/diciclo-pentadieno (abreviado como DCPD) respectivamente.



El procedimiento es idéntico al del ejemplo 1 con la excepción de que se añaden, en dos porciones, un total de 17 ml del dieno. La porción inicial se añade justo después de la inyección de EASC y justo antes de la carga de propileno, mientras que la segunda porción se añade 10 minutos después de la adición del catalizador. Los datos de la polimerización y resultados analíticos se muestran en la tabla I.

EJEMPLOS 4-6

Estos ejemplos ilustran el empleo de bis(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadio como catalizador, junto con el cocatalizador EASC en la preparación del copolímero binario de etileno/propileno y de los terpolímeros de etileno/propileno/5-etilideno-2-norborneno y etileno/propileno/diciclopendienueno, respectivamente. El procedimiento usado en los ejemplos 4, 5 y 6 es idéntico al descrito en los ejemplos 1, 2 y 3 respectivamente, a excepción del tipo de catalizador. En la tabla I, se muestran los datos de la polimerización y resultados analíticos.

EJEMPLOS 7-10

Estos cuatro ejemplos demuestran el empleo del catalizador de fosforoditioato de vanadio para preparar elastómeros líquidos. Los dos primeros ejemplos (es decir ejemplos 7 y 8) hacen uso de un catalizador de di-n-amil-fosforoditioato de vanadio (III) mientras que los dos últimos ejemplos (es decir, ejemplos 9 y 10) utilizan di-n-amil-fosforoditioato de vanadio (IV). Los polímeros obtenidos en los ejemplos 7 y 9 son copolímeros, mientras que los polímeros obtenidos en los ejemplos 8 y 10 son polímeros EPDM del tipo ENB. Como modificador catalítico se utiliza estearato de zinc y se añade al reactor justo antes de la adición del cocatalizador



EASO. Con la excepción del estearato de zinc, el procedimiento es idéntico al descrito en los ejemplos 1, 2 y 3. En la tabla II se registran los datos de la polimerización así como los resultados analíticos.

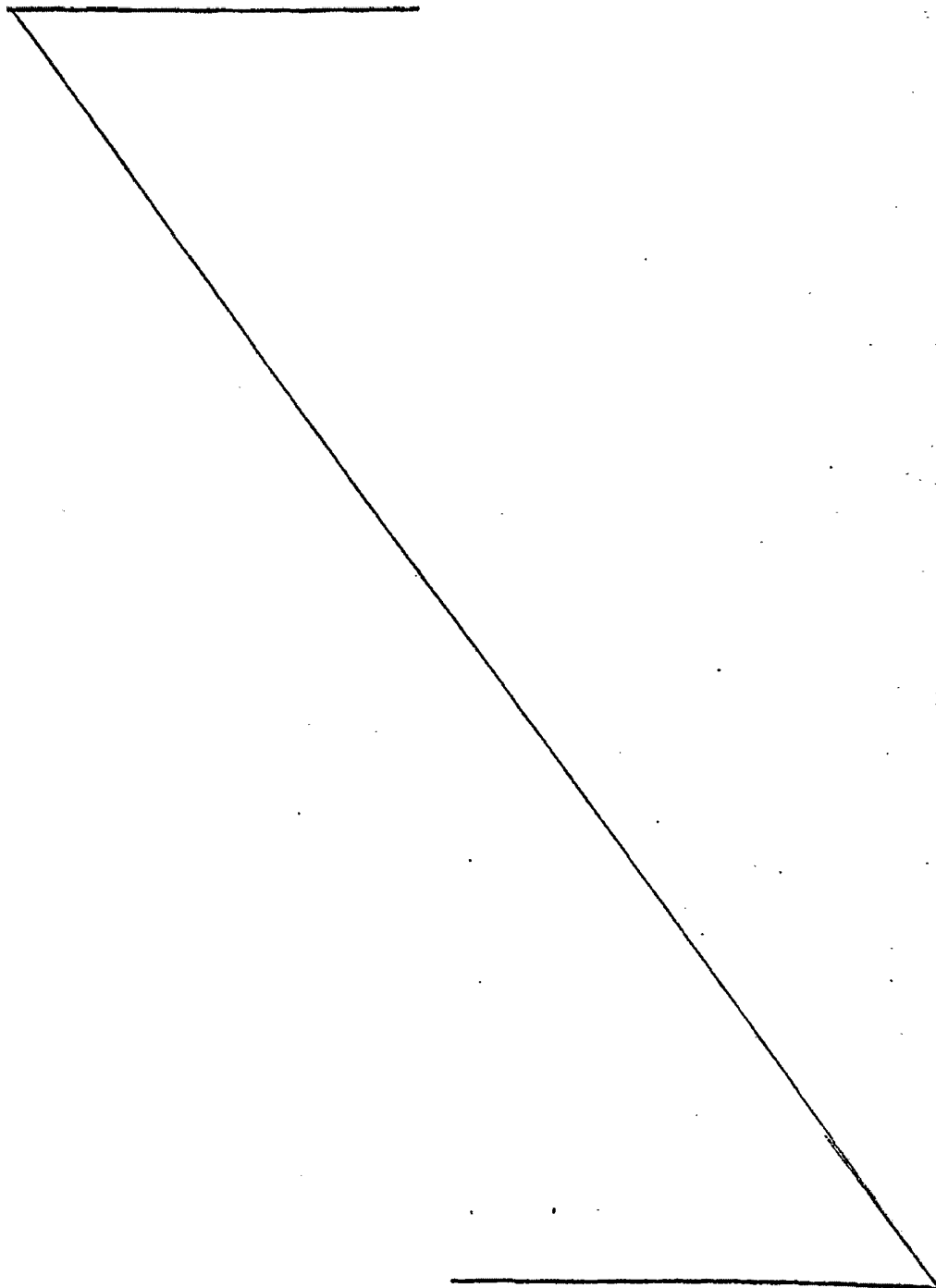




TABLA I

<u>EJEMPLO:</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<u>Cocatalizador (mmoles Al)</u> EASC	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
<u>Catalizador (mmoles)</u> V(DADTP) <sub>3</sub> ⊗	3,0	3,0	3,0			
O=V(DADTP) <sub>2</sub> ⊗⊗				3,0	3,0	3,0
<u>Dieno</u>	-	ENB	DCPD	-	ENB	DCPD
<u>Rendimiento, g.</u>	174,5	163,5	130,0	148,2	141,4	137,7
<u>Indice de yodo</u>	-	16,8	15,5	-	16,0	12,0
<u>Propileno, % en peso</u>	48	45	42	51	42	36
<u>Viscosidad intrínseca (135°C)</u>	2,01	2,03	2,29	1,68	1,90	3,30

⊗ tris-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadio (III)  
 ⊗⊗ bis-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadilo

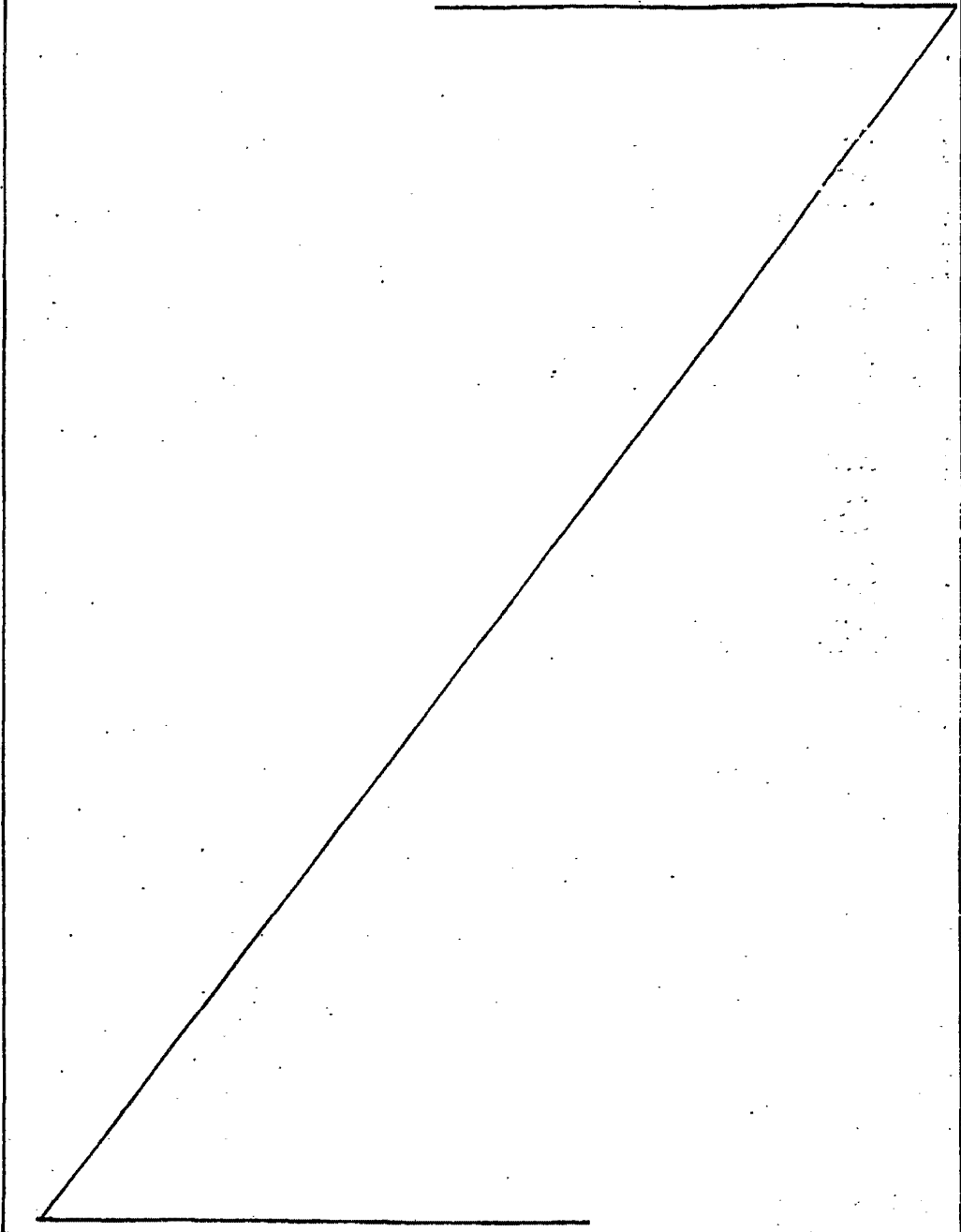
TABLA II

<u>EJEMPLO:</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>Cocatalizador (mmoles Al)</u> EASC	60,0	60,0	60,0	60,0
<u>Catalizador (mmoles)</u> V(DADTP) <sub>3</sub> ⊗	3,0	3,0		
O=V(DADTP) <sub>2</sub> ⊗⊗			3,0	3,0
<u>Estearato de zinc (mmoles)</u>	3,0	3,0	3,0	3,0
<u>Dieno</u>	-	ENB	-	ENB
<u>Rendimiento, g.</u>	138	150	125	103
<u>Indice de yodo</u>	-	17	-	27
<u>Propileno, % en peso</u>	52	46	45	41
<u>Viscosidad intrínseca (135°C)</u>	0,21	0,26	0,41	0,32
<u>Viscosidad Brookfield</u> a 50°C, poises	762	4,700	-	14,000

⊗ tris-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadio (III)  
 ⊗⊗ bis-(0,0-di-n-amil-fosforoditioato) de vanadilo

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

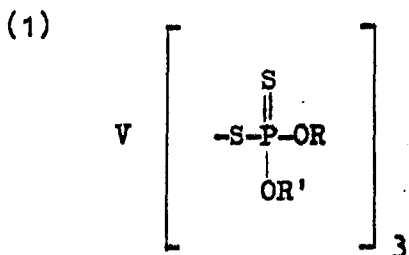


REIVINDICACIONES

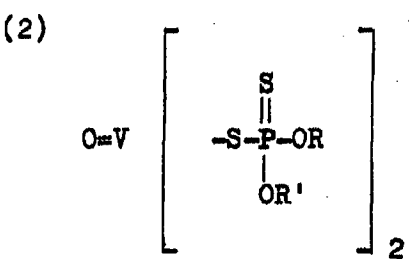
1<sup>a</sup>.- Procedimiento para copolimerizar etileno y una alfa-olefina, caracterizado porque comprende copolimerizar etileno y una alfa-olefina, opcionalmente junto con un dieno no conjugado elegido entre 5-etilideno-2-norborneno y diciticlopentadieno, en un disolvente orgánico inerte, y en presencia de un catalizador consistente en un fosforoditioato de vanadio que tiene una de las siguientes fórmulas:

5

10



15



20

en donde R y R' iguales o diferentes, representan grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, y un cocatalizador consistente en un haluro de alquilaluminio; a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C aproximadamente.

25

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la copolimerización se efectúa también en presencia de un compuesto de zinc, con lo cual se regula el peso molecular de copolímero resultante de modo que este último sea un líquido a temperatura ambiente.

30

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de zinc es estearato de zinc.

4\*.- Procedimiento para copolimerizar etileno y una alfa-olefina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 16 NOV. 1976

UNIROYAL, INC.

**GONZALEZ ACEVEDO Y HODET**

Asesores L. Gusto Fernández