

433032

PATENTE DE INVENCION
=====

Docket F-5734.

3.

COPIA

Int. Cl.:	C07F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA COPOLIMERIZAR ETILENO Y UNA ALFA-MONOOLEFINA.

=====

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

=====

5 Según la presente invención, se ha encontrado que ciertos aceleradores de la vulcanización, a base de azufre, son capaces de regular la copolimerización de etileno y otra alfa-olefina, con o sin un polieno copolimerizable, mediante el sistema catalítico soluble, con

vencional, basado en un haluro de alquilaluminio y una sal de vanadio. Más particularmente, la invención está basada en el descubrimiento de que ciertos disulfuros constituyen unos reguladores eficaces de la copolimerización.

5 Los copolímeros sintéticos, cauchutosos, de etileno/alfa-olefinas son unos materiales importantes y valiosos, especialmente las formas insaturadas, vulcanizables con azufre, de tales copolímeros que contienen, copolimerizado en los mismos, un dieno no conjugado además del etileno y alfa-olefina. La invención se relaciona con una mejora en un método altamente preferido para producir tales copolímeros, utilizando un catalizador soluble a base de un haluro de alquilaluminio y una sal de vanadio.

15 Si bien dicho sistema catalítico posee muchas ventajas, ha sido deseable, sin embargo, mejorar aún más el método de polimerización. En particular, ha sido deseable proporcionar un modo de regular el peso molecular del polímero, de modo que pueda obtenerse un material de peso molecular más bajo y de una fácil procesabilidad. En la polimerización de coordinación aniónica, el peso molecular del polímero producido es normalmente alto, con frecuencia demasiado alto incluso para las aplicaciones convencionales en forma de caucho (por ejemplo, peso molecular demasiado alto para una buena procesabilidad en el molino). El peso molecular se puede variar normalmente, en cierto grado, cambiando los parámetros de polimerización, tales como tipos de catalizador y cocatalizador, concentración de catalizador, concentración de monómeros y temperatura de polimerización. La magnitud de la reducción de peso molecular obtenida, a partir de estos cambios, es normalmente bastante pequeña, y en adición con frecuencia se aceptan de

20

25

30

modo adverso el rendimiento y calidad del producto. Otro método de reducir el peso molecular comprende el uso de los llamados reguladores del peso molecular los cuales, cuando se añaden a la polimerización, reducen el peso molecular, pudiéndose esperar que no se presenten efectos adversos sobre la calidad o cantidad del producto polimérico.

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. El haluro de alquilaluminio que forma el sistema catalítico junto con la sal de vanadio, puede ser un haluro de dialquilaluminio, un dihaluro de monoalquilaluminio o un sesquihaluro de alquilaluminio, en donde el grupo alquilo puede tener de 1 a 10 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, etc. El halógeno de estos compuestos de alquilaluminio es normalmente cloro, si bien se puede utilizar bromo u otro halógeno. Entre las sales de vanadio que pueden ser empleadas, se encuentran los haluros, oxihaluros, alcóxidos y acetilacetatos de vanadio. Ejemplos específicos de estos compuestos son tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio o tetrabromuro de vanadio, oxidicloruro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, vanadato de trialquilo (especialmente aquellos en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo vanadato de tri-n-butilo), acetilacetato de vanadilo o vanadio y similares, así como compuestos basados en mezclas de más de uno de los tipos anteriores, tales como halovanadatos de dialquilo (por ejemplo, clorovanadato de dibutilo) y dihalovanadatos de alquilo (por ejem-

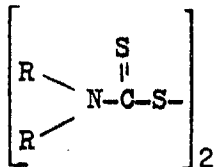
5 plo, diclorovanadato de butilo). En muchos casos, las sales de vanadio preferidas son oxitricloruro de vanadio, acetilacetatos de vanadilo o vanadio, vanadatos de trialquilo inferior (en donde los grupos alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono) y halovanadatos, especialmente clorovanadatos (mono y dicloro). Al igual que en la práctica convencional, la relación molar de aluminio a vanadio es normalmente de por lo menos 4:1 y generalmente de 10:1 aproximadamente, aunque se pueden emplear relaciones mayores tales como 20:1, 35:1, 50:1 e incluso superiores. Si se desea, se pueden usar relaciones muy elevadas de aluminio a vanadio (por ejemplo, 200:1 o mayores), especialmente en aquellos casos en donde la concentración de la sal de vanadio es muy pequeña. Catalizadores convencionales de este tipo se describen en la Patente USA No. 3.547.855, Loveless, del 15 de diciembre de 1.970.

Los aceleradores de vulcanización, a base de azufre, que pueden ser usados como reguladores en la presente invención, pueden ser:

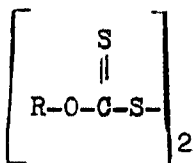
a) Un bis(tionfosfonato)disulfuro de fórmula:



b) un disulfuro tiourámico de fórmula:



c) un disulfuro de xantógeno de fórmula:



en donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes pueden ser, por ejemplo, un grupo hidrocarburo, normalmente un grupo hidrocarburo desprovisto de insaturación etilénica y acetilénica, que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo (tales como metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo, dodecilo u octadecilo), un grupo cicloalquilo (tales como ciclopentilo, ciclohexilo o ciclooctilo), un grupo arilo (tales como fenilo, toliilo, xililo, nonilfenilo, naftilo), un grupo aralquilo (tales como bencilo, feniletilo, fenilbutilo o naftiletilo) o similares. Los radicales R y R' no tienen porqué ser grupos orgánicos distintos, separados, sino que también pueden constituir un di-radical, tal como una cadena de 3 a 8 grupos metileno, tal como en trimetileno, 2,2-dimetiltrimetileno, tetrametileno o pentametileno.

Los reguladores preferidos son los compuestos en donde R y R' son grupos alquilo con 2 a 6 átomos de carbono.

En función de la estructura exacta del regulador y del grado de regulación deseada del peso molecular, estos reguladores se usan frecuentemente a un nivel de 0,05 a 5 veces el nivel del catalizador de vanadio (sobre una base molar). El nivel preferido reside normalmente entre 0,5 y 1,5 veces la concentración molar de la especie catalítica de vanadio.

La presente invención es aplicable a la producción de interpolímeros de etileno y 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 diciticlo-pentadieno, biciclo-nonadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-propilideno-2-norborneno, etc.

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 díciclopentadieno o similar; la porción restante del terpolímero contiene propileno (u otra alfa-olefina) y etileno, en una relación en peso del orden de 15/85 a 85/15 aproximadamente. Los copolímeros de etileno-propileno tienen la misma relación en peso de propileno y etileno.

La polimerización se efectúa convenientemente en un disolvente, si bien no es esencial añadir dicho disolvente. Como disolvente pueden servir los monómeros a polimerizar. En general, pueden usarse los disolventes normales para la polimerización aniónica de coordinación. Estos incluyen, hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, hexano o heptano), clorobenceno, tetracloroetileno y cualquier otro disolvente inerte que no destruya al catalizador. La temperatura no es crítica y puede ser como en la práctica convencional, por ejemplo de 0 a 100°C.

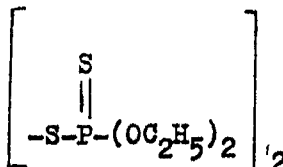
Por otra parte, el procedimiento puede ser igual al empleado en la práctica convencional en cuanto se relaciona con detalles tales como instalación de polimerización, presión, concentración de catalizador y similares, y se puede efectuar discontinua o continuamente (véase, por ejemplo, la Patente USA No. 3.341.503, Paige et al, de 12 de septiembre de 1.967). Se puede utilizar una adición incrementada de ingredientes. 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

combinar el compuesto de organoaluminio y el regulador, en presencia de por lo menos una porción de los monómeros, y añadir luego el compuesto de vanadio.

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

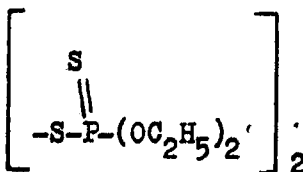
EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el uso de:



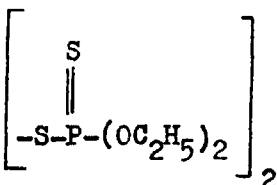
como activador del catalizador. Se utilizó la técnica de mezclar los componentes primarios del catalizador (es decir EASC y VOCl_3) en ausencia de los monómeros polimerizantes, para acentuar la diferencia entre el rendimiento relativamente pobre obtenido en ausencia del activador con el rendimiento significativamente superior obtenido con el uso del activador.

El reactor empleado consistía en un autoclave de cristal, seco, de 3,78 litros, equipado con manómetro, termómetro, tubo de entrada de gases, agitador, empaquetadura de caucho para la inyección de líquidos y un serpentín de refrigeración interna unido a una fuente de refrigeración externa. En este reactor, se introdujeron 2.700 ml de n-hexano seco y 5 ml de 5-etilideno-2-norborneno (abreviado como ENB). Al reactor se alimentó gas propileno a una presión interna de $2,1 \text{ kg/cm}^2$ relativos a una temperatura de 30°C . La presión se llevó entonces a $3,5 \text{ kg/cm}^2$ relativos alimentando etileno. A continuación se añadieron 3 mmoles de

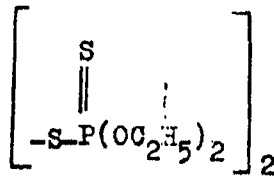


Entonces se añadieron 78 ml de una solución catalítica de pre-
mezcla conteniendo 3 mmoles de VOCl_3 y 15 mmoles de sesquicloro-
ruro de etilaluminio (abreviado como EASC) que había sido enveje-
cida durante 2,5 horas. Se añadió un incremento adicional de
5 2 ml de ENB al reactor, 5 minutos después de la adición de oxi-
trícloruro de vanadio. La reacción se dejó avanzar durante 30
minutos mientras se mantenía la temperatura en 30°C y la pre-
sión en $3,5 \text{ kg/cm}^2$ relativos alimentando etileno y propileno
en una relación molar de 1/1. Después de 30 minutos, se termi-
10 nó la polimerización por la adición de 3 ml de polipropileno-
glicol (peso molecular aproximado, 400). El terpolímero fue
precipitado añadiendo la mezcla de reacción a 3.000 ml de iso-
propanol conteniendo 0,4 % en peso del antioxidante 2,2'-meti-
leno-bis-(4-metil-6-t-butilfenol). El polímero se secó durante
15 la noche bajo un vacío, a 40°C . El rendimiento fue de 125,5 g
de polímero conteniendo 45 % en peso de propileno; índice de
yodo 9,1; viscosidad intrínseca 1,52 (todas las viscosidades
intrínsecas aquí expresadas se indican en decilitros por gramo
en tetralina a 135°C).

20 La repetición de este ejemplo sin el activador



proporcionó solo 42,8 g de terpolímero conteniendo 39 % en peso
de propileno; índice de yodo 13,4; viscosidad intrínseca 3,32
decilitros/gramo en tetralina a 135°C . Estos datos se indican
25 en la Tabla I, junto con otros ejemplos, en donde la columna A
representa el control sin

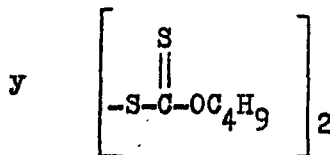
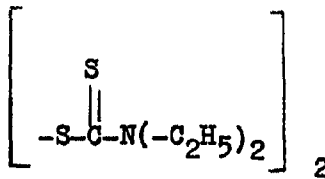
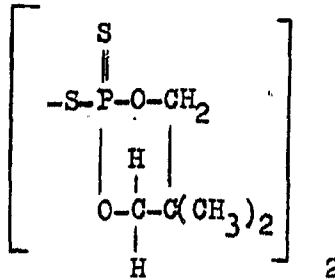
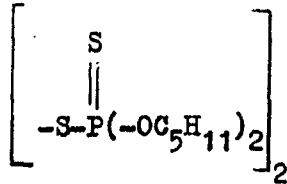


(designado en la Tabla I como activador A1) y la columna B representa la práctica de la invención.

EJEMPLOS 2-5

5

Estos ejemplos demuestran el uso de



10

como activadores (designados en la Tabla I como activadores A2, A3, A4 y A5, respectivamente) en la preparación de terpolímeros de etileno/propileno/5-etilideno-2-norborneno (abreviado como ENB).

15

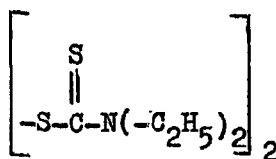
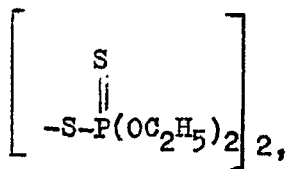
Las concentraciones de catalizador y cocatalizador fueron iguales a las empleadas en el ejemplo 1. El procedimiento experimental fue sustancialmente el mismo que el des-

crito en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla I.

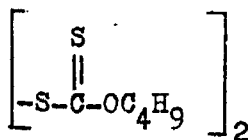
EJEMPLOS 6-9

Los ejemplos 6-9 demuestran el uso de

5



y



10

como reguladores (designados como reguladores A1, A4 y A5, respectivamente, en la Tabla II) para catalizador fresco (es decir sin envejecer) en la preparación de terpolímeros de etileno-propileno-ENB. El sistema reactor empleado en estos ejemplos fue el mismo que el descrito en el ejemplo 1, pero se utilizaron los siguientes cambios en el procedimiento de

15

polimerización. En el reactor se introdujeron 2.700 ml de n-hexano seco, 15 mmoles de EASC como una solución al 25 % en peso en n-hexano y 10 ml de ENB. En el reactor se alimentó gas propileno a una presión interna de 2,1 kg/cm² relativos a una temperatura de 30°C. La presión se llevó a 3,5 kg/cm² relativos (30°C) alimentando etileno. Una solución de 80 ml en n-hexano conteniendo 3 mmoles del regulador de peso molecular, se cargó en una piqueta a presión. Esta solución se añadió al reactor en un período de 20 minutos. Simultaneamente

20

5 con el comienzo de la adición del regulador, se añadieron al reactor cargado 2 mmoles de VOCl_3 . Se añadió una porción más de 5 ml de ENB 5 minutos después de la inyección de VOCl_3 . La polimerización se detuvo a los 30 minutos con 2 ml de polipropilenglicol. El resto del procedimiento de trabajo fue idéntico al empleado en el ejemplo 1.

10 Los ejemplos 6, 7 y 8 (véase tabla II) muestran tres reguladores diferentes, de tipo disulfuro, del peso molecular. El ejemplo 9 es una polimerización similar excepto que no se añadió regulador. Las viscosidades intrínsecas de los ejemplos 6, 7 y 8, de los cuales todos contienen un regulador, son significativamente inferiores a la viscosidad intrínseca del ejemplo 9.

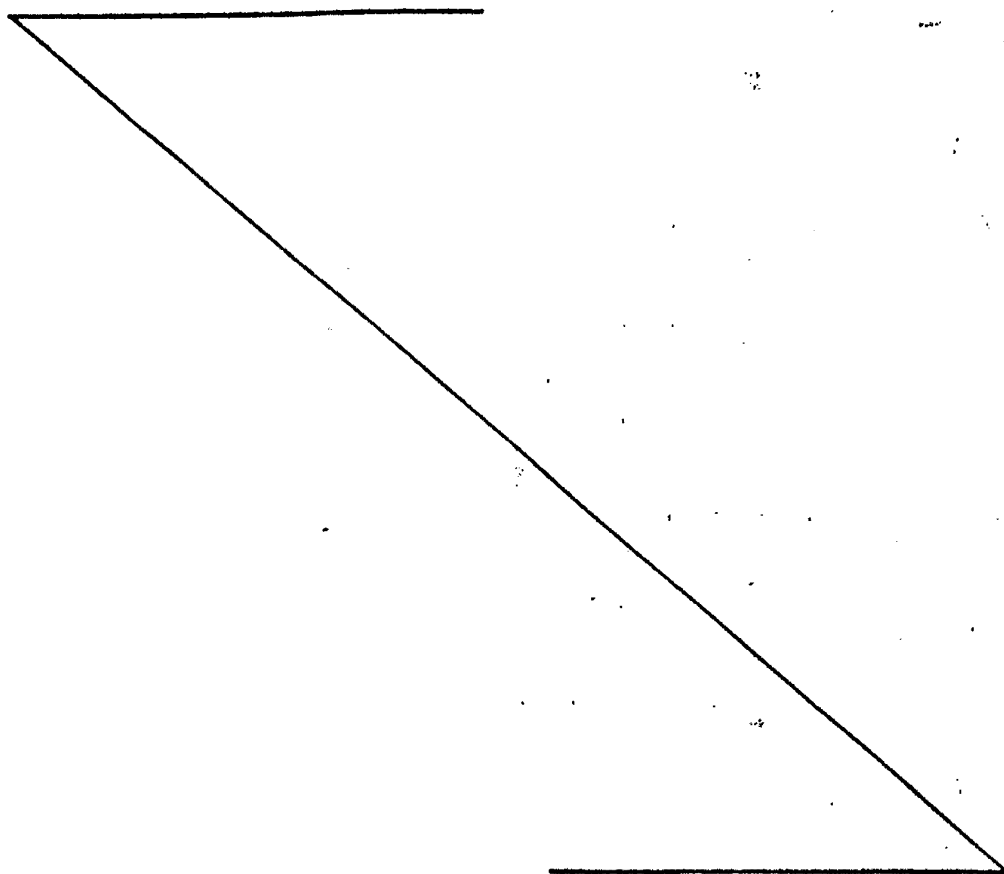


TABLA I

Activación de catalizadores de copolimerización EP

EJEMPLO:	1		2	3	4	5
	A	B				
<u>Cocatalizador (mmoles)</u> EASC	15	15	15	15	15	15
<u>Catalizador (mmoles)</u> VOCl ₃	3	3	3	3	3	3
<u>Tiempo de envejecimiento del catalizador (hrs)</u>	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	2,5
<u>Dieno</u>	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
<u>Activador (mmoles)</u>						
A1	-	3,0	-	-	-	-
A2	-	-	3,0	-	-	-
A3	-	-	-	3,0	-	-
A4	-	-	-	-	3,0	-
A5	-	-	-	-	-	3,0
<u>Rendimiento, g.</u>	42,8	125,5	126,0	121,5	55,8	72,4
<u>Indice de yodo</u>	13,4	9,1	8,5	8,8	10,2	10,5
<u>Propileno, % en peso</u>	39	45	44	46	41	45
<u>Viscosidad intrínseca (135°C)</u>	3,32	1,52	1,74	1,85	2,36	1,53

TABLA II

Regulación de la copolimerización EP

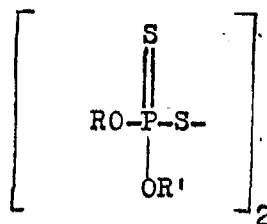
EJEMPLO:	6	7	8	9
<u>Cocatalizador (mmoles)</u> EASC	15	15	15	15
<u>Catalizador (mmoles)</u> VOCl ₃	2	2	2	2
<u>Dieno</u>	ENB	ENB	ENB	ENB
<u>Regulador</u>	A1	A4	A5	-
<u>Regulador (mmoles)</u>	3,0	3,0	3,0	-
<u>Rendimiento, g.</u>	176,6	164,4	116,5	148,6
<u>Indice de yodo</u>	14,0	14,7	19,0	17,0
<u>Propileno, % en peso</u>	48	42	48	47
<u>Viscosidad intrínseca (135°C)</u>	1,65	2,23	1,17	2,97

N O T A

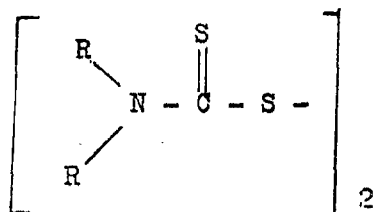
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental. También se hace constar que el in-
vento corresponde a una solicitud de patente presentada en
Norteamérica con el Ser. No. 454.993 de 25 de marzo de 1.974;
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10 Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
la esencia del referido invento por lo que se solicita ~~Patente~~
te de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
PARA COPOLIMERIZAR ETILENO Y UNA ALFA-MONOCOLEFINA; caracte-
rizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para copolimerizar etileno y
una alfa-monocolefina, con o sin un dieno no conjugado copo-
limerizable, en solución en un disolvente orgánico inerte, en
presencia de un catalizador de polimerización aniónica de
coordinación de sal de vanadio-haluro de alquilaluminio,
20 el cual es soluble en dicho disolvente; caracterizado porque
comprende realizar dicha polimerización en presencia de un
regulador-activador seleccionado del grupo consistente en

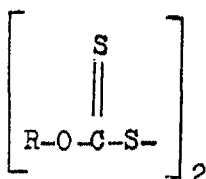
(a) un bis(tionofosfonato)disulfuro de fórmula:



25 (b) un disulfuro tiurámico de fórmula:



y (c) un disulfuro de xantogeno de fórmula:



5 en donde los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrocarburo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, desprovistos de insaturación olefínica y acetilénica, seleccionados entre los grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo, con lo cual el peso molecular del copolímero resultante se regula y/o se activa el catalizador.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha alfa-monoolefina es propileno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dieno es 5-etilideno-2-norborneno.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha sal de vanadio es oxitricloruro de vanadio.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho haluro de alquilaluminio es sesquihaluro de etilaluminio.

20 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho regulador-activador tiene la fórmula (a)

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones 1 a 5, caracterizado porque dicho regulador-activador tiene la fórmula (b).

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho regulador-activador tiene la fórmula (c).

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque R y R' forman conjuntamente un grupo 2,2-dimetiltrimetileno.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque R y R' son grupos alquilo con 2 a 6 átomos de carbono.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque R y R' son grupos etilo.

15 12.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque R y R' son grupos amilo.

13.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque R es butilo.

20 14.- Procedimiento para copolimerizar etileno y una alfa-monocolefina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1975
UNIROYAL, INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y RUEDA
P. Elmadad L. Costa Fernández

