

P.- 21.959

A 60.189

272243



23 ENE. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 21 de Noviembre de 1961, con el No. 272.243

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN POLIMERO CAUCHOIDE DE 1,3-BUTADIENO"

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno, para obtener un polímero del tipo del caucho.

Se han descrito en la bibliografía numerosos métodos para polimerizar 1,3-butadieno, incluyendo la polimerización en emulsión, la polimerización catalizada por metal alcalino, y la polimerización catalizada por alfin. La polimerización en emulsión de 1,3-butadieno proporciona un polímero con desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 80 por ciento de adición trans 1,4, desde aproximada-

2243



mente 5 hasta aproximadamente 20 por ciento de adición —
cis 1,4, y desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente
20 por ciento de adición 1,2. El polibutadieno catalizado
por sodio tiene desde aproximadamente 60 hasta aproxima-
5 mente 75 por ciento de adición 1,2, siendo el resto adi-
ción cis y trans 1,4. Cuando se emplean como catalizado-
res potasio y otros metales alcalinos, las últimas propor-
ciones pueden variar en algún grado. El polibutadieno ca-
talizado por alfin, tiene desde aproximadamente 65 hasta
10 aproximadamente 75 por ciento de adición trans 1,4, desde
aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10 por ciento de
adición cis 1,4 y desde aproximadamente 20 hasta aproxima-
damente 25 por ciento de adición 1,2. Parece que hasta —
bastante recientemente, no ha sido producido polímero de
15 butadieno que contenga más de aproximadamente 35% de con-
figuración cis 1,4. Recientemente ha sido descubierto que
puede obtenerse un polímero de butadieno que contiene un
porcentaje muy elevado de adición cis 1,4, empleando un —
catalizador que comprenda ciertos organometales y tetraio
20 duro de titanio. También recientemente, se ha hecho el —
descubrimiento de que cuando se pone en contacto un cata-
lizador que comprende ciertos organometales y tetracloru-
ro de titanio, con 1,3-butadieno, se puede obtener un po-
límero que contenga un pequeño porcentaje, por ejemplo, —
25 desde 2 hasta 3% de grupos vinilos terminales, estando el
resto de la molécula de polímero dividida aproximadamente
por igual entre adiciones de naturaleza cis 1,4 y de natu-
raleza trans 1,4.

Hablando en términos generales, el procedimiento de
30 la invención comprende poner en contacto 1,3-butadieno con

272243



un catalizador que comprende (a) un compuesto correspon-
diente a la fórmula R_3Al , donde R es un radical alcohilo
conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono inclusive, (b) te
tracloruro de titanio y (c) tetraioduro de titanio. Los
5 ejemplos de compuestos de organo-aluminio correspondien-
tes a la fórmula anteriormente mencionada, los cuales pue-
den ser empleados en el procedimiento, incluyen dimetila-
luminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-pen-
tilaluminio, trisoctilaluminio, tri-n-dodecilaluminio,-
10 y semejantes.

El polibutadieno producido de acuerdo con la presen-
te invención, se diferencia del polibutadieno descrito en
la técnica anterior, en que el presente polibutadieno es
un polímero "que se recupera rápidamente de las deforma-
15 ciones" o "nervioso", que tiene un porcentaje elevado de
adición cis 1,4. El término "que se recupera rápidamente
de las deformaciones" o "nervioso" como se utiliza aquí,-
intenta definir un polímero que tenga una textura firme,-
y que en el estado crudo o sin componer, posee una resis-
20 tencia muy elevada a la tracción, el cual cuando se esti-
ra recupera inmediatamente su longitud o forma originales.
Un polímero que posee esta propiedad debe compararse con
un polibutadieno obtenido por polimerización en emulsión,
el cual tiene una consistencia semejante al queso y tien-
de a desmenuzarse cuando se estira. Como se mencionó aquí
25 antes, se puede preparar un polibutadieno que tiene un --
porcentaje muy elevado de adición cis 1,4, polimerizando
1,3-butadieno en presencia de un catalizador que compren-
de un organometal y tetraioduro de titanio. Aunque el po-
30 libutadieno obtenido por este último procedimiento es di-



fácil de estirar, posee una tendencia a la rotura cuando se le aplica suficiente fuerza. El polibutadieno de esta invención, por otra parte, cuando se estira y a continuación se le suelta, retorna inmediatamente a su longitud original.

El polibutadieno de esta invención posee además la ventaja de que se adapta muy bien a la operación de amasado. Esto se debe al hecho de que el polímero se adhiere mejor a los rodillos del molino durante las primeras etapas del amasado, de lo que lo hacen otros polibutadienos. Es también mucho más económico el producir un polibutadieno que tenga un contenido en cis elevado, por el procedimiento de esta invención, que por el procedimiento que utiliza un catalizador que comprende un organometal y tetraioduro de titanio. De esta manera, es posible obtener un producto de este tipo por el procedimiento presente aunque se utilice una cantidad más pequeña de tetraioduro de titanio, el cual es con mucho el más caro de los materiales catalíticos. En otras palabras, el coste del catalizador por kilo de polímero es mucho menor cuando se procede de acuerdo con la presente invención.

La relación molar del compuesto de organo-aluminio correspondiente a la fórmula R_3Al , con respecto al tetraioduro de titanio, está en el margen de 2:1 hasta 100:1. La relación molar de compuesto de organo-aluminio a tetracloruro de titanio, está en el margen de 2:1 hasta 100:1, mientras que la relación molar de tetracloruro de titanio a tetraioduro de titanio está en el margen de 0,5:1 hasta 5:1. La cantidad de catalizador mínima por debajo de la cual no se obtiene conversión, es aproximadamente de 1,0



20013 23

5 milimoles gramo de compuesto de organoaluminio por cada -
100 gramos de 1,3-butadieno a polimerizar. La cantidad su-
perior de catalizador depende de la relación molecular de
segada; sin embargo, desde un punto de vista práctico, no
debe estar por encima de aproximadamente 20 milimoles gra-
mo de compuesto organo aluminico por cada 100 gramos de -
1,3-butadieno.

10 El procedimiento de polimerización de esta inven-
ción, se realiza generalmente en presencia de un diluyen-
te. Los diluyentes adecuados para su empleo en el procedi-
miento, son los hidrocarburos que no sean perjudiciales -
para la reacción de polimerización. Los diluyentes adecua-
dos incluyen aromáticos tales como benceno, tolueno, xile-
no, etil benceno y sus mezclas. También está dentro del -
15 alcance de la invención el emplear parafinas de cadena --
recta y ramificada que contengan hasta, e incluso, 10 áto-
mos de carbono por molécula. Los ejemplos de parafinas --
que pueden ser utilizadas, incluyen propano, butano nor-
mal, pentano normal, isopentano, hexano normal, isohexano,
20 2,2,4-trimetilpentano (isooctano), decano normal y seme-
jantes. Las mezclas de estos hidrocarburos parafínicos --
pueden también ser empleadas como diluyentes en la prácti-
ca del procedimiento de esta invención. También pueden --
ser utilizadas cicloparafinas tales como ciclohexano y me-
tilciclohexano. Además, se pueden emplear como diluyentes
25 mezclas de cualesquiera de los hidrocarburos anteriormen-
te mencionados.

30 El método de polimerización de esta invención puede
ser realizado a cualquier temperatura comprendida entre -
el margen de - 73 hasta 79 °C. La reacción de polimeriza-



2-2243 23

5 ción puede ser realizada bajo presión autógena o bajo cual
 quier presión adecuada suficiente para mantener la mezcla
 de reacción sustancialmente en la fase líquida. Así pues,
 la presión dependerá del diluyente particular que está --
 10 siéndolo empleado y de la temperatura a la cual se realiza
 la polimerización. Sin embargo, se pueden emplear, si se
 desea, presiones más elevadas, obteniéndose estas presio-
 nes por algún método adecuado tal como la puesta a presión
 del reactor con un gas que sea inerte con respecto a la -
 15 reacción de polimerización. Debe ser entendido también --
 que está dentro del alcance de la invención, el realizar
 la polimerización en la fase sólida.

El procedimiento de esta invención puede ser reali-
 zado como un procedimiento discontinuo, cargando 1,3-butadieno
 15 en un reactor que contenga catalizador y diluyente.
 Aunque se puede utilizar cualquier procedimiento de carga
 adecuado, se prefiere generalmente añadir los componentes
 del catalizador a un reactor que contenga diluyente, e in-
 troducir después el 1,3-butadieno. También está dentro --
 20 del alcance de la invención, preparar previamente el cata-
 lizador por reacción de los componentes del catalizador -
 en un recipiente separado de preparación del catalizador.
 El producto de reacción resultante, se carga, a continua-
 ción, al reactor que contiene monómero y diluyente, o es-
 25 tos últimos materiales pueden ser añadidos después del ca-
 talizador. El procedimiento puede también ser realizado -
 de manera continua, manteniendo las concentraciones de --
 reactivos en el reactor anteriormente mencionadas, duran-
 te un tiempo de permanencia adecuado. El tiempo de perma-
 30 nencia en un procedimiento continuo, variará, como es na-

272243 23



tural, dentro de límites bastante amplios, dependiendo de variables tales como la temperatura, presión, proporción de componentes del catalizador y de las concentraciones del catalizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de permanencia caerá generalmente dentro del margen de 1 segundo hasta 1 hora, cuando se empleen condiciones dentro de los márgenes especificados. Cuando se está empleando un procedimiento discontinuo, el tiempo para la reacción puede ser tan elevado como 24 horas o más.

Se conocen diversos materiales que son perjudiciales para la composición del catalizador de esta invención. Estos materiales incluyen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Es altamente conveniente, por lo tanto, que el 1,3-butadieno esté libre de estos materiales, así como de otros materiales que tienden a inactivar el catalizador. Puede utilizarse cualquiera de los métodos conocidos para la eliminación de tales contaminantes. También se prefiere, cuando se emplea en el procedimiento un diluyente, que este material esté sustancialmente exento de impurezas tales como agua, oxígeno y semejantes. En relación con esto es conveniente eliminar el aire y la humedad del recipiente de reacción en el cual se conduce la polimerización. Aunque se prefiere realizar la polimerización bajo condiciones anhidras o sustancialmente anhidras, debe ser entendido que se pueden tolerar en la mezcla de reacción algunas pequeñas cantidades de estos materiales que inactivan el catalizador. Sin embargo, debe ser también entendido que la cantidad de tales materiales que pueden ser tolerados en la mezcla de reacción, sea insuficiente para provocar la desactivación completa del catalizador.

272243



23 EN

Al finalizar la reacción de polimerización, y cuando se emplea un procedimiento discontinuo, la mezcla de reacción total se trata, a continuación, para inactivar el catalizador y precipitar el producto del tipo del caucho. Se puede utilizar cualquier método adecuado para la realización de este tratamiento de la mezcla de reacción. De acuerdo con un método adecuado, se añade a la mezcla un material que inactiva el catalizador, tal como agua o alcohol, de manera que inactive el catalizador y provoque la precipitación del polímero. Seguidamente, se separa el polímero del alcohol o agua y diluyente por cualesquiera medios adecuados tales como decantación o filtración. Con frecuencia, se prefiere añadir inicialmente solo una cantidad del material que inactiva el catalizador, la cual sea suficiente para inactivar el catalizador sin provocar la precipitación del polímero disuelto. También se ha encontrado ventajoso añadir un antioxidante, tal como fenil-beta-naftilamina a la solución del polímero, antes de la precipitación del polímero. Después de la adición del agente que inactiva el catalizador y del antioxidante, el polímero presente en la solución puede ser separado, a continuación, por la adición de un exceso de un material tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Cuando el procedimiento de la invención se realiza de una manera continua, el efluente total procedente del reactor puede ser bombeado desde el reactor hasta una zona inactivadora del catalizador, donde el efluente del reactor es puesto en contacto con un material adecuado que inactiva el catalizador, tal como un alcohol. Cuando se emplea un alcohol como material que inactiva el catalizador, funciona tam--



24325 LN

5 bién precipitando el polímero. En el caso de que se em-
pleen otros materiales que inactivan el catalizador, los
cuales no efectúen este doble papel, puede ser añadido, a
continuación, un material adecuado, tal como un alcohol,
para precipitar el polímero. Como es natural debe compren-
derse que está dentro del alcance de la invención, emplear
otros medios adecuados para recuperar el polímero de la -
solución. El polímero se seca, después de separarlo de la
mezcla disolvente y el alcohol por filtración u otros me-
10 dios adecuados.

15 Los polímeros producidos de acuerdo con esta inven-
ción, son polímeros del tipo del caucho. Los polímeros --
pueden ser compuestos por diversos métodos, tales como --
los que han sido utilizados en el pasado para componer --
los cauchos naturales y sintéticos. De manera semejante,-
pueden ser utilizados en la composición de los polímeros
de esta invención, aceleradores de vulcanización, agentes
de vulcanización, agentes de refuerzo, y cargas, tal co-
mo se han empleado en el caucho natural. También está den-
20 tro del alcance de la invención, mezclar los polímeros --
con otros polímeros tales como caucho natural, polietile-
no y semejantes. Como se ha mencionado anteriormente, los
polímeros de esta invención poseen un elevado contenido -
en cis 1,4, el cual los hace muy adecuados para las apli-
caciones que requieran baja histéresis, elevada elastici-
25 dad, bajo punto de congelación y fácil amasado. En gene--
ral, los polímeros poseen utilidad en aplicaciones donde
se empleen los cauchos naturales y sintéticos. Son parti-
cularmente útiles en la fabricación de cubiertas para au-
tomóviles y camiones y otros artículos del tipo de caucho
30



243 23

tales como empaquetaduras.

Se puede obtener un entendimiento más amplio de la invención, por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, los cuales, sin embargo, no intentan limitar in debidamente la invención.

5

Las muestras de ciertos productos polímeros producidos en los ensayos descritos en los ejemplos, fueron examinadas por análisis infrarrojo. Este trabajo se efectuó con el fin de determinar el porcentaje de polímero formado por adición cis 1,4, adición trans 1,4 y adición 1,2 - de butadieno. Para hacer estas determinaciones, se empleó el procedimiento descrito a continuación.

10

Las muestras de polímero se disolvieron en disulfuro de carbono para formar una solución que tenía 20 gramos de polímero por litro de solución. El espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (tanto por ciento de transmisión) se determinó, a continuación, en un espectrómetro infrarrojo comercial.

15

El tanto por ciento de insaturación total presente como trans 1,4 se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades concordantes: $\epsilon = \frac{E}{tc}$ donde ϵ = coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹ -centímetros⁻¹ E = extinción (log. I₀/I); t = longitud de la trayectoria (centímetros); y c = concentración (moles de doble enlace/litro). La extinción se determinó en la banda de las 10,35 micras y el coeficiente de extinción fué de 133 (litros-moles⁻¹ -centímetros⁻¹).

20

25

El tanto por ciento de insaturación total como 1,2- (o vinilo), se calculó de acuerdo con la ecuación anterior, utilizando la banda de las 11,0 micras y un coeficiente -

30



22243

de extinción de 184 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

Se obtuvo el tanto por ciento de insaturación total presente como cis 1,4, restando la trans 1,4 y la 1,2 (vinilo), determinados de acuerdo con los procedimientos anteriores, de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C₄ en el polímero.

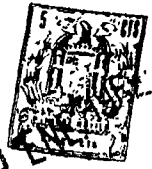
EJEMPLO I

Se realizaron una serie de ensayos de polimerización, en los cuales se polimerizó 1,3-butadieno por medio de un sistema catalizador, consistente en triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio. Los ensayos se realizaron de acuerdo con la siguiente fórmula:

	<u>Partes en peso</u>
1,3-butadieno	100
Tolueno	variable
Triisobutilaluminio (TIBA)	variable
Tetracloruro de titanio (TCT)	variable
20 Tetraioduro de titanio (TIT)	variable
TIBA/TCT/TIT relación molar	variable
Temperatura de polimerización, °C	60
Tiempo, horas	variable
Antioxidante ⁽⁻⁾ , partes por ciento de monómero	2,0 partes.
25 (-) fenil-beta-naftilamina	

Los resultados de estos ensayos, que se realizaron en frascos de 340 cm³, se exponen a continuación en las Tablas I, II y III. El procedimiento de carga consistió en cargar el triisobutilaluminio y una proporción principal del diluyente en el frasco y, a continuación, pesar -

2722433



5 en él el tetraioduro de titanio. El tetracloruro de tita-
nio se cargó, a continuación, en los frascos, como solu-
ción en el resto del diluyente. Seguidamente, se cargó el
1,3-butadieno en los frascos, los cuales se colocaron des-
pués en un baño maria mantenido a 60 °C. Los polímeros se
recuperaron añadiendo primero el antioxidante como una so-
lución al 2% en peso en alcohol isopropílico, agitando --
hasta que desapareció el color del catalizador, añadiendo
un volumen igual de alcohol isopropílico para coagular el
10 polímero, y lavando el polímero coagulado con agua hir-
viendo.



2

272243

TABLA I

Efecto de la cantidad variable de disolvente sobre la conversión

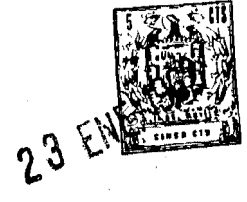
Ensayo No	Partes en peso de tolueno	TIBA/TCT/ TIT Relación molar	Partes en peso de TIBA	Milimoles de TIBA	Tiempo, horas	% de conversión
1	200	45/2.5/1	1.4	7.0	17	27
2	250	45/2.5/1	1.4	7.0	17	26
3	300	45/2.5/1	1.4	7.0	17	34
4	350	45/2.5/1	1.4	7.0	17	34
5	400	45/2.5/1	1.4	7.0	17	34
6	440	45/2.5/1	1.4	7.0	17	41
7	500	45/2.5/1	1.4	7.0	17	44

TABLA II

Efecto de la cantidad variable de TIBA sobre la conversión y la viscosidad Mooney.

Ensayo Nº	Partes en peso, tolueno	TIBA/TCT/ TIT, relación molar	Partes en peso, TIBA	Mili- moles TIBA	Tiempo, horas	% de con- versión	Viscosidad Mooney (ML-4)
8	440	45/2.5/2.5	0.8	4.0	18	71	94
9	440	45/2.5/2.5	0.9	4.5	18	53	47
10	440	45/2.5/2.5	1.0	5.0	18	55	32
11	440	45/2.5/2.5	1.1	5.5	18	48	23
12	440	45/2.5/2.5	1.2	6.0	18	48	14
13	440	45/2.5/2.5	1.3	6.5	18	45	10

14



272243

TABLA III

Efecto de la proporción variable de catalizador sobre el grado de polimerización.

Ensayo Nº	Partes en peso, tolueno	TIBA/TCT/TIT, relación molar	Partes en peso TIBA	Milimoles TIBA	Tiempo, horas	% de con- versión	Viscosidad Mooney (MI-4)
14	440	45/2.5/1.0	1.4	7.0	17	41	no mensurable
15	440	45/2.5/1.5	1.4	7.0	17	55	no mensurable
16	440	45/2.5/2.0	1.4	7.0	17	80	no mensurable
17	440	45/2.5/2.5	1.4	7.0	17	92	no mensurable
18	440	50/2.5/2.5	1.4	7.0	18	67	64
19	440	45/2.5/2.5	1.4	7.0	18	74	46
20	440	40/2.5/2.5	1.4	7.0	18	73	28
21	440	30/2.5/2.5	1.4	7.0	18	90	<10
22	440	20/2.5/2.5	1.4	7.0	18	94	<10
23	440	10/2.5/2.5	1.4	7.0	18	81	<10
24	440	5/2.5/2.5	1.4	7.0	18	51	<10





243 23 EN

Los polímeros obtenidos en los ensayos mostrados en las Tablas I, II y III, fueron polímeros "que recuperaban rápidamente su forma" o "nerviosos" de 1,3-butadieno. En otras palabras, los polímeros recogidos de los ensayos podían ser estirados sin rotura y después de liberarlos recobran inmediatamente su forma original.

EJEMPLO II

Se realizaron una serie de ensayos en un reactor de 19 litros, en el cual se empleó la misma fórmula de polimerización que se describió en el Ejemplo I. En estos ensayos, se preparó previamente el catalizador por tres métodos diferentes, antes de ser cargado al reactor. De acuerdo con un método, se preparó el catalizador concentrado previamente formado (ensayos 25 a 30), disolviendo el tetraioduro de titanio en el tetracloruro de titanio y añadiendo, a continuación, esta solución a una solución del triisobutilaluminio en una pequeña parte del diluyente tolueno. De acuerdo con otro método, se preparó el catalizador diluido, previamente formado (ensayos 31 a 36), añadiendo el tetraioduro de titanio a una solución del tetracloruro de titanio en una parte del diluyente tolueno, después de lo cual se añadió, seguidamente, la solución resultante a una solución del triisobutilaluminio en una parte principal del diluyente tolueno. Se preparó un segundo catalizador concentrado, previamente formado (ensayos 37 a 45), en un tercer método, añadiendo una solución de triisobutilaluminio en tolueno a una solución del tetraioduro de titanio en el tetracloruro de titanio. En cada uno de los ensayos, la relación molar de triisobutila-

2243 23



5

luminio a tetracloruro de titanio y a tetraioduro de tita-
nio, fué de 50:2'5:2'5. Los resultados de los ensayos se
muestran a continuación en la Tabla IV, en la cual se uti-
lizan encabezamientos apropiados con el fin de designar -
el método utilizado para preparar el catalizador previa-
mente formado. Las rayas en la tabla indican que la pro-
piedad en cuestión no fué medida.

272243



Tabla IV

Ensayo N°.	Milímetros TIBA	Tolueno, partes en peso	Tiempo, horas	% de conversión	Viscosidad Mooney (ML-4)	Después del amasado % de inherente	Configuración trans	Configuración cis
<u>Ensayos utilizando catalizador concentrado previamente formado</u>								
25	7	440	21	25	13	0.85	0	-
26	3	175	20	40	15	-	-	-
27	5	175	19	34	demasiado bajo	2.21	15	8.5
28	7	440	18	53	demasiado bajo	1.02	-	9.5
29	3	175	20	65	demasiado bajo	1.43	4	9.0
30	3	175	46	42	24	2.25	3	7.0
<u>Ensayos utilizando catalizador diluido previamente formado</u>								
31	4	440	22	79	96	2.84	7	-
32	5	440	18	53	54	2.45	5	5.0
33	5	440	20	51	8	1.55	trazas	-
34	4	440	22	60	125	3.10	trazas	-
35	5	440	19	31	91	2.66	6	4.5
36	5	440	18	32	30	1.79	trazas	10.5
<u>Ensayos utilizando catalizador II concentrado previamente formado</u>								
37	4.5	440	16	48	demasiado alta	2.16	trazas	-
38	4.5	440	20	22	33	1.87	0	-
39	4.5	440	18	84	16	2.98	0	4.0
40	5.0	440	16	31	45	1.71	0	7.0
41	5.0	440	42	52	41	2.77	2	4.0
42	5.0	440	21	17	58	2.86	6	4.5
43	5.0	440	23	34	40	2.06	0	4.5
44	5.0	440	45	31	22	2.50	9	5.0
45	5.0	440	23	31	29	2.50	9	6.5

272243 23



Se ha visto en los datos de la Tabla IV que el producto polibutadieno contenía un porcentaje elevado de adición cis 1,4. En general, el polibutadieno contiene por lo menos 85 por ciento de adición cis 1,4, y por control adecuado de ciertas variables del procedimiento, por ejemplo, concentración del catalizador, proporción del catalizador y temperatura, se puede obtener un polímero en el cual el 95 por ciento o más del polímero esté formado por adición cis 1,4 de butadieno. Los productos obtenidos en los ensayos mostrados en la Tabla IV, fueron polímeros, que "recuperaron rápidamente su forma original" o "nerviosos", como se describe en lo que antecede.

EJEMPLO III

Los polímeros procedentes de los ensayos 29 y 30 — mostrados en la Tabla IV, fueron compuestos y evaluados. Se empleó la siguiente fórmula para componer los polímeros:

		<u>Partes en peso</u>
20	Polímero	100
	Philblack O (-)	50 ó 75
	Oxido de zinc	3
	Acido esteárico	2
	Resina pálida desproporcionada	5
25	Antioxidante (—)	1
	Azufre	1,75
	Acelerador (—)	1,1 ó 1,25
	(-) Negro de humo de abrasión elevada	
30	(—) Mezcla física que contiene 65 por ciento en peso de un complejo de producto de reacción de diarilamina-	



27224323

-cetona y 35 por ciento en peso de N,N'-difenil-p-fenileno-diamina.

(---) N-oxidietileno-2-benzotiacil sulfonamida.

5 Después de la composición, se curaron los polímeros durante 30 minutos a 153 ° C y se envejecieron en estufa durante 24 horas a 100 ° C. Las propiedades de los polímeros curados se muestran a continuación en la Tabla V.

TABLA V

	<u>Caucho sin curar y sin componer</u>		<u>30</u>
	<u>Ensayo 29</u>	<u>Ensayo 30</u>	<u>Ensay</u>
Viscosidad Mooney (7)			
ML-4	13	24	
MS 1-1/2 100°C			20
(8)			
Vr.			0
Fijación por compresión, tanto por ciento (9)			21
Módulo al 300%, kilos/cm ² (10)			292
Tracción, kilos/cm ² (10)			126
Alargamiento, tanto por ciento(10)			360
Tracción máxima, 93,3°C, kilos/cm ² (10)			78
Histéresis ΔT , °C (11)			12
Elasticidad, tanto por ciento (11)			70
Duración de la flexión, M(11)			2
Dureza Shore A (12)			58
Punto de congelación de Gehman (13)			-65
Hinchamiento, tanto por ciento(14)			159
Carbonización a 138°C			
Subida de 5 puntos, minutos			19
Extrusión a 137,6°C (16)			
Centímetros/minuto/			132
gramos/minuto			117



272243

30 minutos de curado a 153°C

Envejecimiento en estufa a 100°C

Ensayo 29(1) Ensayo 30(2) Ensayo 29(3) Ensayo 29(4) Ensayo 30(5) Ensayo 29(6)

	20	36	40			
	0,382	0,409	0,420			
	21,5	14,1	18,4			
	292	115,5				
	126	143,5	106,8	114,9	104,3	155,4
	360	365	180	210	200	180
	78,4	93,8	76,3			
	12,4	8,5	24	4,7	4,7	15,8
	70,8	70,6	60,2	78,3	77,1	67,7
	2,7	2,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	58	64,5	74	67	71,5	80
	-65,5	-65,5	-65,5			
	159,4	143,3	130,0			
	19	12	13			
	132,08	76,45	137,16			
	117,5	74,0	88,0			

272243

23



5

10

15

20

25

30

- (1) 1,25 kilos/hora del acelerador y 50 kilos/hora de Philblack 0
- (2) 1,1 kilos/hora de acelerador y 50 kilos/hora de Philblack 0.
- (3) 1,25 kilos/hora de acelerador y 75 kilos/hora de Philblack 0.
- (4) 1,25 kilos/hora de acelerador y 50 kilos/hora de Philblack 0.
- (5) 1,1 kilos/hora de acelerador y 50 kilos/hora de Philblack 0.
- (6) 1,25 kilos/hora de acelerador y 75 kilos/hora de Philblack 0.
- (7) ASTM D927-55T
- (8) La fracción de volumen de caucho en la red de hinchamiento cuando se deja hinchar en un disolvente una muestra de caucho. Este valor está relacionado con el grado de curva y se discute con detalle en un artículo de G. Kraus, Rubber World, Vol. 135, Nº 1, páginas 67-73 (1956) y Vol. 135, nº 2, páginas 254-260 (1956)
- (9) ASTM 395-55
- (10) ASTM D412-51T
- (11) ASTM D632-55T
- (12) ASTM D676-55T
- (13) ASTM D1053-52T
- (14) En 70/30 de isoctano/tolueno a 70°C durante 2 días
- (15) La carbonización se determinó en un viscosímetro Mooney a 138°C, utilizando el rotor grande (ML-4). El tiempo de carbonización es el tiempo requerido por el valor Mooney para elevarse una cantidad dada por encima del mínimo. El procedimiento es el mismo esencialmente que se describió por Shearer y otros, India Rubber World 117, 216-9, (1947).
- (16) La extrusión se realizó a 121°C por el mismo procedimiento esencialmente que se describió por Garvey y otros, Ind. & Eng. Chem. 34, 1309 (1942).

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no es tablecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1ª.- Un procedimiento para producir un polímero cauchoide de 1,3-butadieno, que comprende poner en contacto 1,3-butadieno con un catalizador que comprende un compuesto correspondiente a la fórmula R_3Al , donde R es un radi-

272243

23



cal alcoholo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, in
clusive, y tetracloruro de titanio y tetrayoduro de tita-
nio.

5 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual
dicho catalizador incluye triisobutilaluminio.

3º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual
dicho catalizador incluye trietilaluminio.

4º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual
dicho catalizador incluye triisopropilaluminio.

10 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
anteriores, en el cual la reacción se lleva a cabo en pre
sencia de un diluyente hidrocarbonado.

15 6º.- Un procedimiento según el punto 5º, en el cual
el diluyente es tolueno, benceno o hidrocarburos parafini
cos.

7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
anteriores, en el cual la reacción se lleva a cabo bajo -
presión autógena.

20 8º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos anteriores, en el cual la reacción se lleva a cabo a
una temperatura dentro de la gama de -73 a + 80°C.

25 9º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos anteriores, en el cual la relación molar de dicho com
puesto R_3Al a dicho tetracloruro de titanio y a dicho te-
trayoduro de titanio está en la gama de 2:1 a 100:1, mien-
tras que la relación molar de tetracloruro a tetrayoduro
está en la gama de 0'5:1 a 5:1.

10º.- Un procedimiento para producir un polímero -
cauchoide de 1,3-butadieno.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-

272243

23



de y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 23 ENE. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poder

G.D.S.