

PATENTE DE INVENCION

Case 28-H.

277835



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de un polímero de estireno de elevada resistencia al impacto".

---

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron 17, OHIO, EE.UU. de A.

---

Este invento se refiere a un polímero utilizable como poliestireno, de gran resistencia al impacto o choque.

Estos polímeros de elevada resistencia al impacto, se obtienen en la actualidad mezclando latex de poliesti-

5.



277835

reno y un elastómero de butadieno-estireno, o mezclando y moliendo a la vez poliestireno y un elastómero de la naturaleza indicada, o por polimerización en masa de una solución de estireno y caucho.

- 5. De acuerdo con este invento, un polímero de resistencia mejorada al impacto, se obtiene polimerizando en masa estireno que contenga un polibutadieno en él disuelto, dotado de una estructura molecular altamente lineal. Su microestructura, por análisis infra-rojo no acusa más del 12% de producto de adición-1,2. Los distintos polibutadienos de tan bajo contenido de producto de adición-1,2, difieren en su proporción de producto de adición-1,4-cis, y los polímeros formados polimerizando estireno en su presencia, tienen propiedades algo diferentes. Un polímero preferido de elevada resistencia al impacto, se obtiene polimerizando estireno en presencia de polibutadieno que por análisis infra-rojo se comprueba que tiene la microestructura siguiente:

	Producto de adición	1,2	5 a 12%
20.	"	" 1,4-cis	25 a 70%
	"	" 1,4-trans	resto

- 25. Todos los polibutadienos a que este invento se refiere, en sus aspectos más amplios, o sea, los que no contienen más del 12% de producto de adición 1,2, son mucho más lineales, y tienen menos gel, que los polibutadienos obtenidos por polimerización en emulsión. El análisis infra-rojo de un polibutadieno de emulsión, típico, acusa, por ejemplo, 18% de producto de adición 1,4-cis y 18% de producto de adición 1,2, con 64% de producto de adición 1,4-trans.
- 30.



- Los polibutadienos antes citados de bajo contenido de producto de adición 1,2 y elevada proporción de producto de adición 1,4-cis, pueden obtenerse por polimerización en masa o en un disolvente hidrocarburado del monómero. Pueden emplearse distintos catalizadores en una proporción de alrededor de 1 a 30 milimoles (de catalizadores insolubles) o alrededor de 0,005 a 1 milimol aproximadamente (de catalizadores solubles), por 100 gr. de butadieno-1,3, de una mezcla de (a) un haluro u otro compuesto de un metal del Grupo VIII del sistema periódico, a saber, cobalto, níquel, paladio, platino, y aún hierro, osmio, iridio, rodio o rutenio y (b) un compuesto organometálico de un metal del Grupo II o III del Sistema Periódico, de la fórmula General  $MeR_{n-1}X$ , -siendo Me, por ejemplo, berilio, magnesio, zinc, boro o aluminio, R, representa un radical arilo o alquilo, X representa un halógeno y  $n$  es la valencia del metal-, o un compuesto organo-metálico de un metal del grupo III del sistema periódico, tal como boro o aluminio, de la fórmula  $MeR_{n-2}X_2$  en la R, X y  $n$  tienen los mismos significados; o una mezcla de (a) un hidruro de un compuesto organo-metálico de un metal tal como aluminio, galio, indio, talio o glucinio, y (b) un tri- o tetrahaluro de un metal tal como titanio, silicio, torio, zirconio, estaño, plomo, hafnio, germanio o cerio.

El catalizador preferido es un catalizador sobre la base de litio, que puede ser litio metálico o un compuesto organo-lítico en el que el litio ejerza una acción reductora suficientemente enérgica, para desplazar el hidrógeno del agua; Estos catalizadores propor-

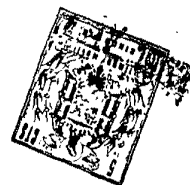
- 4 - 277835

30 MAY 1960



- cionan polibutadieno de la micro-estructura preferida. Estos catalizadores sobre la base de litio, comprenden los distintos hidrocarburos líticos, o sea, hidrocarburos en los que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por litio, y análogos de litio con compuestos aromáticos policíclicos. Los hidrocarburos líticos adecuados son, por ejemplo, compuestos de alquil-litio tales como metil-litio, etil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etilhexil-litio y n-hexadecil-litio.
5. Además de los compuestos líticos alifáticos saturados, son también adecuados los compuestos insaturados tales como alil-litio, metilil-litio y similares. Los compuestos aril-, alkaril-, y aralkil-litio, tales como feril-litio; los distintos tolil- y xilil-litios, alfa- y beta-naftil-litio y similares son también apropiados.
10. Resultan también adecuadas mezclas de los distintos compuestos hidrocarburo-litio. Por ejemplo, un catalizador puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto inicial hidrocarburo-litio, sucesivamente con un alcohol y con una olefina, tal como propileno (o sea, una técnica análoga a la técnica "Alfin") en la que una proporción mayor o menor del litio del hidrocarburo inicial, pasa a formar alcóxido lítico y a formar un compuesto organolítico nuevo con la olefina. Los compuestos hidrocarburo-litio adicionales, son los compuestos hidrocarburo-polilíticos tales como por ejemplo cualquier hidrocarburo que contenga de 1 a 40 átomos de carbono aproximadamente, en el que el litio ha sustituido a varios átomos de hidrógeno. Como ejemplos de compuestos hidrocarburo-polilíticos, adecuados, pueden citarse compuestos alkileno-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

277835



- dilíticos, tales como metilenodilitio, etilenodilitio, trimetileno-dilitio, pentametilenodilitio, hexametilenodilitio, decametilenodilitio, octadecametilenodilitio, y dilitiopropano-1,2. Otros hidrocarburos polilíticos apropiados, son los compuestos polilíticos de arilo, aralkilo y alkarilo, tales como dilitiobenceno-1,4, dilitionaftaleno-1,5, dilitio-1,2-trifenilpropano-1,3, y similares. Los hidrocarburos tri-líticos y superiores, son adecuados también, tales como el trilitiopentano-1,3,5 o el trilitiobenceno-1,3,5. Otros compuestos comprenden las distintas amidas de hidrocarburos líticos. Análogamente, pueden emplearse los derivados de hidrocarburos aromáticos polinucleares líticos, obtenidos por reacción sencilla del litio metálico con naftaleno, antraceno y los hidrocarburos aromáticos polinucleares análogos. El hidrocarburo adquiere una carga negativa con pérdida de algunos de sus hidrógenos y sirve como anión (el litio pierde un electrón para servir como catión) de la sal. Debe tenerse presente que el litio metálico o los distintos compuestos líticos, pueden usarse solos o en cualquier combinación como mezclas entre sí. Para la obtención comercial de polibutadieno destinado a usarse en la aplicación del procedimiento de este invento, puede usarse ventajosamente el n-butil-litio.
5. 25. La concentración del catalizador a base de litio es de 0,0001 a 0,1 g. de litio activo por 100 gr de butadieno-1,3, y es satisfactoria una temperatura de polimerización de 0°C a 100°C. El polímero de litio no es cristalino y tiene propiedades excelentes a bajas temperaturas.
10. 30.



- En la producción de polímero de elevada resistencia al impacto, el polibutadieno se agrega convenientemente en pequeños pedazos a un estirado comercial en el que se disuelve o dispersa. Como variante, se mezcla con el estireno una solución o pasta del polibutadieno, y el hidrocarburo disolvente se elimina por evaporación antes, durante o después de la polimerización del estireno. Puede usarse un catalizador y una temperatura inferior, pero en la producción comercial, la solución en estireno se calentará corrientemente de modo progresivo y se hará pasar a través de un tubo o de otro recipiente de reacción, sometido a presión, con aumento de temperatura al continuar la reacción con objeto de mantener la mezcla de reacción fluida, siguiendo el procedimiento en la actualidad corrientemente empleado para polimerizar estireno. La polimerización puede realizarse, por ejemplo, a 50°C con un catalizador, o a una temperatura tan elevada como 250°C, sin catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.

- La proporción de polibutadieno contenida en la mezcla de polimerización, puede variarse desde alrededor de 2 a 20 partes aproximadamente de polibutadieno, por 98 a 80 partes de estireno. Unos límites preferidos son de 2,5 a 10 partes de polibutadieno para 97,5 a 90 partes de estireno. Todas las partes y porcentajes indicados son ponderales, si no se indica lo contrario.
- 20.
- 25.

El ejemplo siguiente aclara este invento.

- Se lavó butadieno para eliminar los inhibidores y se secó haciéndolo pasar a través de una columna de alúmina. Una solución al 25% de este butadieno en hexano seco se colocó en un autoclave teniendo cuidado
- 30.



de excluir el aire y la humedad. Luego, mientras se agitaba, se añadió catalizador n-butil-litio, empleando 0,0035 parte de litio por 100 partes de butadieno, la polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 23,3 a 43°C, durante 21 horas. Después de eliminar el disolvente, el polibutadieno tenía una viscosidad Mooney de 77,5 (ML-4) y una viscosidad inherente de 2,6. La estructura de este polímero, determinada por análisis infra-rojo era

10.	Producto de adición-1,4-cis	34%
	" " 1,4-trans	59%
	" " 1,2	7%

En 92,5 partes de estireno se disolvieron 7,5 partes de polibutadieno y se calentó a 115°C durante 24 horas, y luego a 175°C durante 4 horas. El polímero recuperado se molió y moldeó.

Este polímero tenía una excelente resistencia al impacto. En la tabla siguiente se compara su resistencia al impacto Izod (ranurada), en libras/pié, a distintas temperaturas con la de un material análogamente preparado polimerizando copolímero butadieno-estireno (obtenido de 76,5% de butadieno y 23,5% de estireno), en estireno. En estos copolímeros había 7,5 partes de base (bien polibutadieno o copolímero butadieno-estireno) con 92,5 partes de "superstrato" de poliestireno.



RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD (RANURADO)

Base de copolímero

<u>Temperatura de ensayo</u>	<u>Polibutadieno</u>	<u>Butadieno-estireno</u>
Room	3.2 libras/pie	2.3 libras/pie
5. 0° C.	1.9 " "	0.8 " "
-20° C.	0.8 " "	0.5 " "
-40° C.	0.6 " "	0.1 " "

10. Las propiedades con respecto al choque o impacto de la composición de polibutadieno, fueron superiores en todas las temperaturas. La estructura lineal, no ramificada del polibutadieno obtenido, como se ha descrito es la que proporciona la mayor resistencia al impacto y las mejores propiedades a bajas temperaturas, al poliestireno.

15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que la disposición anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Norteamérica con fecha 1. de junio de 1961, núm. Ser. No. 114.043, acogíndose

25. por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales, en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en España por veinte años: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN POLIMERO DE

30. ESTIRENO DE ELEVADA RESISTENCIA AL IMPACTO"; caracteri-

277835



zándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de obtención de un polímero de estireno de elevada resistencia al impacto; caracterizado por comprender el dispersar en estireno un polibutadieno de cadena lineal con una microestructura de no más del 12% de producto de adición-1,2 y el polimerizar estireno como superstrato del polibutadieno.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se mezcla con el estireno una pasta de polibutadieno, y el disolvente de la pasta se elimina por evaporación.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, o 2ª, caracterizado porque el polibutadieno se prepara polimerizando butadieno-1,3, por medio de un catalizador a base de litio.
20. 4ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de un polímero de estireno de elevada resistencia al impacto, como superstrato con respecto a superstrato de polibutadieno, en el que el polibutadieno tiene una estructura de cadena lineal y una microestructura, demostrada por análisis infra-rojo, de no más del 12% de producto de adición 1,2.
25. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el sustrato de polibutadieno constituye una pequeña proporción del polímero.
30. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el sustrato de polibutadieno tiene la microestructura siguiente:  
Producto de adición-1,2                      5 a 12%

- 10 - 277835



Producto de adición-1,4-cis 25 a 70%

" " 1,4-trans resto

5. 7ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de una resina de estireno de elevada resistencia al impacto, a bajas temperaturas, por el método especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª.

10. 8ª.- Procedimiento de obtención de un polímero de estireno de elevada resistencia al impacto; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER  
COMPANY,

GOMEZ ACEBO Y MODET