



15

278341

1 SEP. 1962

278341

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 15 de Junio de 1962, con el n<sup>o</sup>m.278.341

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 METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE POLIMERO DE ETILENO"

=====

Esta invención se refiere a composiciones de materia que comprenden polímeros de etileno. En uno de sus aspectos, la invención se refiere a composiciones que comprenden un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino, y un polibutadieno particular hidrogenado. En otro aspecto, la invención se refiere a un método para preparar tales composiciones de materia.

En la bibliografía se han descrito varios métodos para producir polímeros normalmente sólidos y semisólidos. Por ejemplo, se pueden polimerizar hidrocarburos tales

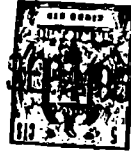
278341



etileno, propileno, isobuteno, butadieno y estireno, bien  
independientemente o en diversas mezclas entre sí, para  
producir polímeros sólidos o semisólidos. Recientemente,  
ha sido objeto de considerable atención la producción de  
5 polímeros sólidos de etileno. Las polimerizaciones se rea-  
lizan, con frecuencia, a presiones bajas y en presencia  
de catalizadores sólidos, habiéndose producido polímeros  
de alto peso molecular que tienen propiedades superiores  
a los polímeros de baja densidad y baja cristalinidad pre-  
parados por métodos conocidos anteriormente. Estos polí-  
10 meros difieren de los últimos polímeros, que pueden ser  
producidos por procedimientos a presión elevada, en par-  
ticular en lo que se refiere a su cristalinidad elevada,  
la cual puede ser superior al 90% a 25° C, siendo espe-  
15 cialmente útiles cuando se desea gran rigidez y gran re-  
sistencia a la tracción. Sin embargo, se ha encontrado  
que estos polímeros de etileno de alta densidad y altamen-  
te cristalinos están sujetos en cierto grado al cuarteado  
por esfuerzo ambiental. Esta propiedad de los polímeros  
20 no es conveniente cuando se utilizan los polímeros en cier-  
tas aplicaciones, tales como en la fabricación de tubos  
y en recubrimiento de cables. Por lo tanto, es un objeto  
de esta invención proporcionar una composición que contie-  
ne un polímero de etileno de gran densidad y altamente  
25 cristalino, que no presenta problema de cuarteado por es-  
fuerzo.

Otro objeto de la invención es proporcionar una  
nueva composición de materia que comprende un polímero  
de etileno de gran densidad y altamente cristalino, y un  
30 polímero de butadieno hidrogenado preparado a partir de

278341



un polímero que tenga por lo menos el 85% de adición 1,4.

Otro objeto de la invención más es proporcionar un método para preparar una composición de materia nueva que comprende un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino y un polímero de butadieno particular hidrogenado.

Otros objetos más de la invención se harán evidentes a los expertos en la técnica después de considerar la exposición que se acompaña:

La presente invención está basada en el descubrimiento de que si se mezcla un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino, con un polímero de butadieno hidrogenado particular, la composición de materia resultante no presenta un problema de cuarteado por esfuerzo. Hablando en términos amplios, la composición nueva de esta invención comprende un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino, y un polímero hidrogenado de 1,3-butadieno, estando formado por lo menos el 85% del polímero de butadieno por adición 1,4 de la unidad monómera. Es necesario emplear este polímero hidrogenado de butadieno específica en la composición, porque de otro modo el problema de cuarteado por esfuerzo existirá todavía. Es completamente inesperado el que un polímero hidrogenado como éste, al ser mezclado con un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino, produzca una composición que no esté sujeta al cuarteado por esfuerzo. Cuando se hidrogenan polímeros de butadieno que tienen configuraciones distintas de las utilizadas en la presente invención, y se mezclan, a continuación, con un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino,



278341

se obtiene una composición que está todavía sometida al cuarteado por esfuerzo. Por ejemplo, un polibutadieno preparado por polimerización en emulsión e hidrogenado subsiguientemente, es inadecuado para su uso en la práctica de la presente invención. A este respecto debe advertirse que un polibutadieno en emulsión contiene considerablemente menos del 85% de adición 1,4.

Los polímeros de etileno utilizados para preparar las composiciones nuevas de esta invención, tienen una cristalinidad de por lo menos el 70%, y preferiblemente por lo menos el 80%, y más convenientemente de por lo menos el 90%, a 25° C. La cristalinidad de los polímeros puede determinarse por medidas de la resonancia magnética nuclear, utilizando una muestra de polímero que esté en un estado que se aproxime al equilibrio a 25° C. Se puede conseguir una aproximación a este estado de equilibrio, calentando la muestra de polímero hasta una temperatura de aproximadamente 50° C por encima del punto de fusión de sus cristales, manteniendo la muestra a esta temperatura durante aproximadamente 1 hora y enfriando, a continuación, hasta 25° C a una velocidad caracterizada por una caída de aproximadamente 1,5° C por minuto a 135° C. Los polímeros de etileno tienen una densidad de por lo menos 0,94 a 25° C. Los polímeros tienen, con frecuencia, una viscosidad inherente de por lo menos 0,8, y preferiblemente una viscosidad inherente entre 1,2 y aproximadamente 10, según se determina a partir de una solución de 0,2 gramos de polímero en 50 cm<sup>3</sup> de tetralina a 130° C. El punto de reblandecimiento del polímero variará con el polímero particular utilizado, aumentando al aumentar la densidad y cris-

278341



talinidad del polímero. Generalmente, el punto de reblandecimiento del polímero de etileno es de unos  $120^{\circ}$  C, y preferiblemente en el margen aproximado de  $120$  a  $150^{\circ}$  C, siendo varios grados más alto, por ejemplo, aproximadamente  $5,5^{\circ}$  C, que el punto de fusión del polímero.

Se pueden producir polímeros de etileno que tengan las propiedades arriba indicadas y que sean adecuados para su uso en la preparación de las nuevas composiciones de esta invención, por un método expuesto en la patente U.S.A. núm. 2.825.721, concedida a nombre de J.P. Hogan y otros, el 4 de Marzo de 1.958. Según se describe con detalle en esta patente, se pueden producir polímeros de etileno por contacto de etileno, o de mezclas de etileno y otros hidrocarburos no saturados, por ejemplo, mezclas de etileno con cantidades menores de monocolefinas, tales como propileno, 1-buteno y 1-hexeno, con un catalizador que comprende como ingrediente esencial de 0,1 a 10% en peso, o más, de cromo en forma de óxido de cromo y que incluye, preferiblemente, una cantidad sustancial de cromo hexavalente. El óxido de cromo está asociado, de ordinario, con por lo menos otro óxido, en particular por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de torio. El término "polímeros de etileno" como se utiliza aquí, trata de incluir los polímeros obtenidos por polimerización de etileno y mezclas de etileno y otros hidrocarburos insaturados. Se prefiere que los polímeros de etileno que se utilizan para preparar las composiciones de esta invención, estén formados a partir de polímeros de etileno producidos de acuerdo con el método descrito en la patente de Hogan



278341

1 SEP

y otros.

5 Se pueden obtener por otros métodos polímeros de etileno adecuados para su uso en la práctica de esta invención procediendo, por ejemplo, de acuerdo con los procedimientos expuestos por J. A. Reid en la solicitud de patente U.S.A. nº 494.281, presentada el 14 de Marzo de 1955 y actualmente abandonada, y por H.D. Lyons y Gene Nowlin en la solicitud de patente U.S.A. nº de serie 495.054, presentada el 17 de Marzo de 1955. Como se expone en la primera de estas solicitudes de patente, se puede producir un polímero de etileno sólido por contacto de etileno con un catalizador que comprenda una mezcla de un compuesto organometálico, tal como un trialcoholo de aluminio, y un halogenuro de un metal del Grupo IV de la tabla periódica, tal como tetracloruro de titanio. Según se expone en la última de las solicitudes de patente anteriormente mencionadas, se puede polimerizar etileno en presencia de un catalizador que comprenda un halogenuro organometálico, tal como dicloruro de etilaluminio, y un halogenuro de un metal del Grupo IV, tal como tetracloruro de titanio, de manera que proporcione un polímero de etileno de alto peso molecular.

25 Los polímeros de butadieno utilizados para preparar el polibutadieno hidrogenado, son polímeros que contienen de 85 a 100% de adición 1,4. También está dentro del alcance de la invención, el emplear copolímeros de butadieno 1,3 y estireno que contengan no más de 30 partes en peso de estireno por cada 100 partes en peso de polímero total. Los polímeros de butadieno que tienen la configuración conveniente, pueden prepararse por lo que

30

278341



se puede denominar, en un sentido amplio, un procedimiento de polimerización catalizado por un organometal. El catalizador utilizado en la polimerización puede ser descrito en un sentido amplio, como que comprende un hidruro complejo de metal o un compuesto organometálico.

Un catalizador particularmente eficaz para su uso en la preparación de un polibutadieno que contenga por lo menos el 85% de adición 1,4, comprende un compuesto de organolitio que corresponde a la fórmula general  $RLi$ . La R en esta fórmula es un radical alcohilo, que contiene, preferiblemente, de 1 a 10, inclusive, átomos de carbono. Ejemplos de compuestos de organolitio adecuados incluyen metillitio, isopropillitio, n-butillitio, ter-octillitio, n-decillitio y semejantes.

Otro sistema catalizador muy eficaz, adecuado para su uso en la preparación de polímeros de butadieno, comprende (a) un compuesto que corresponde a la fórmula  $R'_nM$ , en la cual  $R'$  es un radical alcohilo que contiene, preferiblemente, hasta incluso 12 átomos de carbono, M es un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, indio, talio, berilio, mercurio y zinc, y n es un entero igual a la valencia del metal M, y (b) un halogenuro de un metal seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio y vanadio. De los halogenuros metálicos, se prefieren utilizar los cloruros y yoduros en el sistema catalizador. Con respecto a los compuestos que corresponden a la fórmula  $R'_nM$ , los grupos alcohilo pueden ser alcoholes de cadena recta o ramificada, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, isohexilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo o ter-dodecilo. De-

278341



5 be entenderse, además, que los grupos alcoholo en la fórmula general anteriormente mencionada, pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Por ejemplo, está dentro del alcance de la invención, el emplear un compuesto organometálico tal como diisobutilmonoetilaluminio o isobutiletilzinc en el sistema catalizador. Los ejemplos de otros compuestos organometálicos adecuados, incluyen trimetilaluminic, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-octilgalio, triisobutilindio, tri-n-pentilindio, dimetilmercurio, dietilmercurio, diisobutilmercurio, dietilmercurio, di-n-decilmercurio, di-n-undecilmercurio, dietilzinc, di-n-octilzinc, di-n-undecilzinc, di-n-dodecilzinc, y semejantes. También está dentro del  
10 alcance de la invención, emplear mezclas de los compuestos organometálicos en el sistema catalizador.

15 Todavía otro sistema catalizador que puede ser eficazmente utilizado para producir un polímero de butadieno que contenga por lo menos el 85% de adición 1,4, comprende (a) un hidruro complejo que corresponde a la fórmula  $M'M''H_4$ , en la cual M' es aluminio o boro y M'' es un metal alcalino, y (b) tetraioduro de titanio. Ejemplos de compuestos que corresponden a la fórmula  $M'M''H_4$  que pueden utilizarse, incluyen hidruro de aluminio y litio, boro-  
20 hidruro de litio y semejantes.

25 Cuando se polimeriza 1,3 butadieno con uno de los sistemas catalizadores anteriormente mencionados, el procedimiento se realiza, por lo general, en presencia de un diluyente hidrocarbonado que no sea venenoso para el sistema catalizador. Ejemplos de diluyentes adecuados inclu-  
30

278341



5 y en hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafí-  
nicos, entendiéndose que se pueden utilizar también mez-  
clas de estos materiales. Ejemplos específicos de diluyen-  
tes hidrocarbonados adecuados incluyen propano, isobutano,  
10 n-pentano, isodecano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexa-  
no, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno y semejan-  
tes. Aunque la temperatura a la que se realiza la polime-  
rización, puede variar a lo largo de un margen bastante  
amplio, por ejemplo, desde  $-80$  hasta  $200^{\circ}$  C, se prefiere,  
15 por lo general, operar a una temperatura en el margen de  
 $-20$  a  $150^{\circ}$  C. La reacción de polimerización puede ser  
realizada bajo presiones autógenas. La polimerización se  
lleva a cabo, preferiblemente, a presiones suficientemente  
altas para mantener el material monómero en fase líquida  
15 sustancialmente. La presión dependerá, así, del diluyente  
que está siendo empleado y de la temperatura a la que se  
lleva a cabo la polimerización. Sin embargo, si se desea,  
se pueden utilizar presiones más altas, obteniéndose es-  
tas presiones por algún método adecuado, como puesta a pre-  
20 sión del reactor con un gas que sea inerte con respecto  
a la reacción de polimerización. La polimerización se rea-  
liza, por lo general, en fase líquida; sin embargo, depen-  
diendo del diluyente y de la temperatura de polimerización  
seleccionados, la polimerización puede llevarse a cabo en  
25 fase sólida.

La cantidad de catalizador que se utiliza en la pre-  
paración de los polímeros de butadieno, puede variar a lo  
largo de un margen bastante amplio. Cuando se utiliza un  
compuesto de organolitio, se emplean por lo menos 0,05  
30 partes en peso de este material por cada 100 partes en pe-

278341



so de butadieno. Un nivel de catalizador preferido es desde 0,1 a 2 partes en peso del compuesto de organolitio por cada 100 partes en peso de butadieno cargado a la zona de polimerización. Cuando se utiliza un catalizador que comprende un compuesto organometálico y un halogenuro metálico, la cantidad de compuesto organometálico utilizada en la composición del catalizador, está por lo general, en el margen de 1,0 a 15 moles por mol de halogenuro metálico. Sin embargo, una relación molar preferida es desde 1,1:1 hasta 8:1 de compuesto organometálico a halogenuro metálico. La concentración de la composición total de catalizador, es decir, de compuesto organometálico y tetraioduro de titanio, está, por lo general, en el margen de 0,05 a 10% en peso, y, preferiblemente, en el margen de 0,05 a 5% en peso, basado en la cantidad total de 1,3 butadieno cargada a la zona de polimerización. Cuando se emplea para polimerizar 1,3-butadieno, un catalizador que comprende un hidruro metálico complejo y tetraioduro de titanio, la cantidad de hidruro metálico complejo utilizada en la composición del catalizador, está por lo general, en el margen de 0,5 a 6 moles por mol de tetraioduro de titanio. Sin embargo, una relación preferida es desde 0,8 a 3,0 moles del hidruro metálico complejo por mol de tetraioduro de titanio. La cantidad de este último catalizador utilizada en la polimerización, está, por lo general, en el margen de aproximadamente 0,10% en peso hasta 10% en peso o más, preferiblemente en el margen de 0,25% en peso hasta 7% en peso, basado en la cantidad total de butadieno cargado al reactor de polimerización.

Ejemplos de sistemas catalizadores de acuerdo con



278341

la exposición precedente, los cuales se prefieren para su uso en la preparación de los polímeros de butadieno, son los siguientes: (1) triisobutilaluminio y tetraioduro de titanio, (2) trietilaluminio y tetracloruro de titanio, (3) hidruro de litio y de aluminio y tetraioduro de titanio, (4) dietilzinc y tetraioduro de titanio, y (5) n-butillitio. Debe entenderse que no se trata de limitar la invención a cualquier método específico para preparar los polímeros de 1,3-butadieno. Cualesquiera polímeros de butadieno en los que del 85 al 100% del polímero esté formado por adición 1,4 de la unidad de monómero, es adecuado para su uso en la preparación de los polímeros hidrogenados que se utilizan en las composiciones nuevas de esta invención.

Los polímeros hidrogenados de butadieno utilizados en la composición de esta invención, se preparan por medio de un procedimiento de hidrogenación catalítica. En la realización del procedimiento de hidrogenación, el polímero de butadieno, sustancialmente exento de sales u otros materiales que puedan actuar como venenos del catalizador de hidrogenación, se alimenta a un reactor de hidrogenación en forma de una solución o dispersión en un disolvente adecuado. En algunos casos, los polímeros se disuelven completamente en el disolvente, mientras que en otros casos se forma una dispersión.

El catalizador utilizado en la hidrogenación del polímero de butadieno, es, preferiblemente, un catalizador de níquel-tierra de infusorios, que tiene un tamaño de partícula entre 1 y 8 micras, el cual ha sido activado a una temperatura preferiblemente entre 260 y 427° C, du-

278341



rante un período de varias horas, haciendo pasar hidrógeno por él. Aunque se pueden utilizar catalizadores de tamaño de partícula mayor, no son tan satisfactorios. Un catalizador que se ha encontrado muy adecuado, es un catalizador de níquel-tierra de infusorios tratado a 357° C durante dos horas, utilizando aproximadamente 100 volúmenes de hidrógeno por volumen de catalizador. Este tratamiento proporciona un contenido de níquel reducido de aproximadamente 40%. De 2 a 30% en peso del catalizador sobre la base sin reducir, basado en el peso del polímero, proporciona una velocidad de hidrogenación preferida.

Se pueden utilizar muchos disolventes para disolver el polímero de butadieno, pero los que se prefieren son las cicloparafinas que contengan 5 o 6 átomos de carbono en el anillo, y sus derivados alcohilo. Ejemplos de estos disolventes son disolventes tales como ciclopentano, metilciclopentano, dimetilciclopentano, etilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano, siendo el disolvente preferido el metilciclohexano. Otros disolventes que se pueden emplear incluyen decalina, benceno, tolueno, dioxano, isooctano, isohéptano, n-heptano, tetralina y semejantes. También pueden utilizarse mezclas de estos disolventes.

El catalizador de hidrogenación se añade después de que el polímero está disuelto en el disolvente. Seguidamente, se introduce la mezcla en un reactor, se añade hidrógeno, y se eleva la temperatura hasta un nivel adecuado para iniciar la reacción. Las presiones de reacción están preferiblemente en el margen de la atmosférica hasta 210 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos, siendo el margen usual de

278341



7 a 70 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos. La temperatura puede variar desde 25° C hasta la temperatura de degradación del polímero, o hasta la temperatura crítica del disolvente, alcanzando la temperatura máxima un punto tan elevado como 300° C. El margen de temperatura preferido está entre 150 y 275° C. Se utilizan tiempos de reacción en el margen de 0,25 a 24 horas, y preferiblemente de 0,5 a 12 horas.

Con el fin de obtener polímeros hidrogenados que tengan las características deseadas para mezclar con los polímeros de etileno, la insaturación debe ser reducida hasta un valor de aproximadamente 0 a 50%, basado en el valor teórico del 100% de polímero sin hidrogenar. La hidrogenación se continúa, preferiblemente, hasta que la insaturación residual es inferior al 30%.

Se ha encontrado que los polímeros de butadieno preparados como se describe aquí, se hidrogenan mucho más rápidamente que los polímeros de butadieno preparados por un procedimiento de polimerización en emulsión. Los polímeros hidrogenados son plásticos más bien que cauchoides, siendo cristalinos y teniendo un alto punto de congelación de sus cristales. Los polímeros hidrogenados tienen también una baja viscosidad en fusión, y son transparentes e incoloros, o, como máximo solo ligeramente coloreados.

Los polímeros de butadieno hidrogenados utilizados en la composición de esta invención, son compatibles en todas las proporciones con los polímeros de etileno de gran densidad y altamente cristalinos. Las composiciones contienen, preferiblemente, desde 1 a 99 partes en peso del polímero de etileno y desde 99 a 1 partes en peso del polí-

278341



mero de etileno y desde 99 a 1 partes en peso del polí-  
mero de butadieno hidrogenado. Una composición muy convenien-  
te de acuerdo con esta invención, contiene de 20 a 80 par-  
tes en peso de polietileno y de 80 a 20 partes en peso del  
5 polibutadieno hidrogenado. Una composición preferida con-  
tiene una cantidad mayor de polímero de etileno y una can-  
tidad menor del polibutadieno hidrogenado. La mezcla de  
los polímeros de butadieno hidrogenados con los polímeros  
sólidos de etileno, puede conseguirse por cualquier méto-  
do adecuado. En uno de los métodos, la composición se pre-  
para mezclando los polímeros sólidos en una amasadora de  
10 rodillos o en un mezclador Banbury. Esta operación de mez-  
clado se realiza a una temperatura por encima del punto  
de reblandecimiento del polímero de etileno, por ejemplo,  
15 a una temperatura de unos 150° C. Se puede emplear cual-  
quier temperatura por encima del punto de reblandecimien-  
to del polímero de etileno, en tanto la temperatura esté  
por debajo de aquella a la que tiene lugar la degradación  
del polímero. Otro método para la preparación de las com-  
20 posiciones de esta invención implica disolver el políme-  
ro de butadieno hidrogenado y el polímero sólido de eti-  
leno, en un disolvente hidrocarbonado adecuado, eliminan-  
do, después, el disolvente, por ejemplo, por separación.  
Las composiciones se pueden preparar también utilizando un  
25 dispositivo de extrusión, de manera que se obtenga un pro-  
ducto en forma de píldoras.

De la consideración del siguiente ejemplo, que no  
trata sin embargo, de limitar indebidamente la invención,  
sepuede obtener un entendimiento más comprensivo de la in-  
30 vención.



## EJEMPLO

278341

5 Se prepararon composiciones de acuerdo con esta invención, de la manera descrita a continuación. Para fines de comparación, se formuló, también, una composición que comprendía un polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino, y un polímero hidrogenado de butadieno que había sido preparado por un procedimiento de polimerización en emulsión. Se realizaron dos experimentos en los cuales se polimerizó 1,3-butadieno a polímeros que contenían más de 85% de adición 1,4. Las recetas utilizadas en estos experimentos, designados como experimentos 1 y 2, fueron las siguientes:

10

	Partes en peso	
	Experimento 1	Experimento 2
15		
	Butadieno	100
20	Ciclohexano	390
	Tolueno	577
	n-butil litio	0,160 (2,5 moles)
	triisobutilaluminio	0,764
	tetraioduro de titanio	0,285
25	Temperatura, ° C	50
	Tiempo, horas	4
	% de conversión	100
	Viscosidad inherente <sup>2</sup>	1.52
	Gel, tanto por ciento.	0
30		

278341



1. Este valor representa el rendimiento de polímero obtenido después de coagulación, lavado y secado.
2. Se colocó una décima de gramo de polímero en una caja de alambre hecha de tela metálica de malla 80, colocando la caja en 100 ml. de tolueno contenidos en un frasco de 125 cm<sup>3</sup> de boca ancha.

Después de reposo a la temperatura ambiente (aproximadamente 25° C) durante 24 horas, se sacó la caja y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre de porosidad C para eliminar cualesquiera partículas sólidas presentes. La solución resultante se ensayó a través de un viscosímetro Medalia en un baño a 2)°. El viscosímetro fué calibrado previamente con tolueno.

La viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la solución de polímero con respecto a la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la muestra original. Se examinó el gel existente en la caja de alambre extraída de la solución de tolueno. No había presente ninguno.

En el ensayo 1, se efectuó la polimerización en frascos de 375 cm<sup>3</sup>. Después de completar la polimerización, se inyectó ciclohexano húmedo (preparado añadiendo una pequeña cantidad de agua a ciclohexano, pero no la suficiente para sobrepasar su solubilidad) para inactivar el catalizador, añadiéndose 0,1 por ciento en peso, basado en los monómeros cargados, de Polygard (fosfito de tris-nonilfenilo). La solución de polímero se hidrogenó sin tratamien-



278341

to posterior.

En el experimento 2, se efectuó también la polimerización en frascos de 375 cm<sup>3</sup>. Los frascos se abrieron, reuniéndose los contenidos y lavando con ácido sulfúrico al 1% a 30° C, y, seguidamente, con agua, a fin de inactivar el catalizador y eliminar el residuo de catalizador. El polímero se coaguló vertiendo la solución en isopropanol. Se incorporó Polygard (1,5 gramos) al caucho, antes de que estuviera seco. El caucho se secó durante la noche (aproximadamente 15 horas) en una estufa de vacío a 60° C, pesando el producto resultante 130 gramos.

Para la hidrogenación de cada uno de los polímeros anteriormente descritos, se utilizó un autoclave dotado de movimiento de balanceo, provisto con un forro de vidrio, que tenía una capacidad de 1700 cm<sup>3</sup>. Para hidrogenar el polímero procedente del experimento 1, se limpió el autoclave por dos veces con nitrógeno, después de lo cual se cargaron 500 cm<sup>3</sup> de la solución de polímero (75 gramos de polímero) y 88 cm<sup>3</sup> (20 gramos) de suspensión de catalizador de níquel sobre tierra de infusorios en metilciclohexano. El catalizador se preparó por reducción con hidrógeno de hidróxido de níquel sobre tierra de infusorios, enfriándolo bruscamente con metilciclohexano de una manera similar a la descrita a continuación. Se diluyó con metilciclohexano para dar una composición que contenía 227 gramos del compuesto reducido por litro de suspensión. Después de cargar los ingredientes, se puso a presión el reactor por dos veces a 4.2 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos con nitrógeno, se evacuó por completo cada una de las veces, y, a continuación, se purgó dos veces con hidrógeno (poniéndolo a presión a 10.5 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos y evacuando

278341

1 SEP 1957



5 por completo cada vez). Después de esto, se puso el autoclave a presión a 10'5 kilos /cm<sup>2</sup> manométricos con hidrógeno, comenzándose el calentamiento. La mezcla se calentó mientras se hacía pasar hidrógeno por el sistema, para mantener la presión como se indica en la siguiente tabla:

Tiempo, minutos	Temperatura, °C	Presión total kilos/cm <sup>2</sup> manométricos
0	27	10,5
10 40	71	14
70	149	<sup>1</sup> 14
95	210	<sup>2</sup> 35
247	202	35
15 420	193	35

1. Presión aumentada hasta 35 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos
2. Cortado el suministro de calor; aumentó rápido de la temperatura.

20 El autoclave se dejó balanceándose durante la noche, sin suministrarle calor, después de lo cual se desmontó el forro, y el producto, que había solidificado por enfriamiento, se eliminó disolviendolo en un litro de metilciclohexano caliente. La solución se diluyó más con dos litros de metilciclohexano, se calentó hasta 71° C y, a continuación,

25 ción, se hizo pasar a través de un separador magnético para eliminar el catalizador. Seguidamente, se trató con 10 cm<sup>3</sup> de ácido acético glacial más 10 cm<sup>3</sup> de agua, para eliminar cualquier color que hubiera permanecido después de hacer pasar la mezcla a través del separador magnético.

30 El polímero se precipitó vertiendo la solución en alcohol

278341



isopropílico y, separándola, a continuación por filtración. El polímero se secó a vacío durante 12 horas a 100° C, re- cogiéndose un producto sólido de color blanco, que pesaba 51,6 gramos.

5           La hidrogenación del polímero procedente del expe-  
rimento 2, se efectuó de una manera similar a la empleada  
para hidrogenar el polímero procedente del experimento 1.  
El autoclave se limpió por dos veces con nitrógeno, después  
de lo cual se cargaron 70 gramos de polímero, 500 cm<sup>3</sup> de  
10 metilciclohexano y 88 cm<sup>3</sup> (20 gramos) de suspensión de ca-  
talizador de níquel sobre tierra de infusorios (preparada  
como se describe a continuación). El reactor se puso a pre-  
sión por dos veces a 4'2 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos con nitró-  
geno, se evacuó por completo cada vez y, a continuación,  
15 se puso a presión dos veces a 14 kilos/cm<sup>2</sup> con hidrógeno,  
evacuándola por completo cada vez. Seguidamente, se puso  
a presión a 14'35 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos con hidrógeno,  
iniciándose el calentamiento. Se hizo pasar hidrógeno por  
el sistema durante el calentamiento, para mantener la pre-  
20 sión como se indica en la siguiente tabla:

Tiempo, minutos	Temperatura, °C	Presión total, kilos/cm <sup>2</sup>
0	32	14'35
25	30	14,35
	70	14,35 <sup>1</sup>
	100	35
	150	35
	265	34,3 <sup>2</sup>
30	375	35
	435	35 <sup>3</sup>



1 S

278341

1. Puesto a presión a 28 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos.
2. Puesto a presión a 35 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos.
3. Sin suministro de calor; se dejó enfriar durante la noche.

5 La mezcla de reacción solidificó por enfriamiento. Se añadieron 3 litros de metilciclohexano, y se calentó la mezcla para efectuar la solución del polímero hidrogenado. La solución, calentada a 71° C, se hizo pasar a través de un separador magnético y, a continuación, se trató con 10 cm<sup>3</sup> de ácido acético glacial y 50 cm<sup>3</sup> de agua. El polímero se precipitó vertiendo la solución en metanol. Se filtró y se secó a vacío durante 14 horas, a 100° C. El producto, que era insoluble en metilciclohexano frío, tenía un ligero color gris y pesaba 33,1 gramos.

15 Se polimerizó etileno en presencia de un catalizador de óxido de cromo-sílice-alúmina, que contenía 2,5% de cromo como óxido crómico. Se empleó como disolvente para la reacción, ciclohexano. Antes de su uso en la polimerización, se activó el catalizador en aire, sometiendo-lo a aumentos graduales de temperatura hasta los 510° C. Las condiciones de operación bajo las cuales se polimerizó el etileno, se exponen a continuación en la Tabla I

TABLA I

25	Variación de la Temperatura, °C	138-149
	Presión, kilos/cm <sup>2</sup> manométricos	29'4
	Velocidad de alimentación de etileno, m <sup>3</sup> normales/hora	404'69
30	Velocidad de alimentación de disolvente, gramos por minuto	18

278341

1 SE



TABLA I (continuación)

Concentración de catalizador, % en peso	1.0-1.4
Concentración de polímero, % en peso	3.8-7.1

El polímero de etileno de gran densidad y altamente cristalino, preparado como se describió arriba, se mezcló en una amasadora de rodillos con cada uno de los polímeros hidrogenados anteriormente descritos, utilizando una relación de 70/30 de polietileno con respecto a polímero hidrogenado. El polímero de etileno se mezcló, también, en un mezclador Banbury, con un polibutadieno cauchóide hidrogenado que había sido preparado por polimerización en emulsión a 5° C. Las operaciones de mezclado se realizaron a una temperatura entre 149 y 154° C. La receta usada para preparar el polibutadieno por polimerización en emulsión, es como sigue:

	Partes en peso
Butadieno	100
Agua	220
Jabón de colofonia, sal de potasio <sup>1</sup>	5,0
20 KOH	0,1
KCl	0,5
Daxed 11 <sup>2</sup>	0,1
Sequestrene AA <sup>3</sup>	0,023
Formaldehído sulfoxilato sódico	0,05
25 hidroperóxido de p-metano	0,06
tert-dodecil mercaptano	0,43
Lavado con metanol	0,25
1. Dresinate 214: sal de K de ácido resínico desproporcionado.	
30 2. Sal sódica de ácido alcohol aril sulfónico.	

278341

1 SEP 1962



3. Acido etileno diamina tetraacético.

Se prepararon nueve tandas de polímero, utilizando la receta anterior. Se efectuó coagulación vertiendo el latex en isopropanol. Los grumos de caucho procedentes de cada tanda, se lavaron tres veces con agua a 60° C. Los grumos de caucho procedentes de siete de las tandas, se secaron a vacío a 71° C, durante siete horas, mientras que los procedentes de dos de las tandas se secaron por extrusión. En el secado por extrusión, se utilizó un vacío de 559 cm de Hg para extraer el vapor de agua. La temperatura de aceite de la camisa fué de 177° C, y la velocidad de extrusión fué de 8'1 kilos en 13 minutos. Se hidrogenaron cada una de las nueve tandas de polibutadieno. Para hidrogenar los polímeros en emulsión, se utilizó el procedimiento descrito a continuación.

Se efectuó la hidrogenación en autoclave de acero inoxidable de 38 litros de capacidad, que fué purgada con nitrógeno antes de cargar los ingredientes. Se preparó una solución de 1600 g de polibutadieno en 11 kilos de metilciclohexano, bombeándose a través de un intercambiador de calor, donde la temperatura se elevó hasta unos 135° C, y, a continuación se bombeó en el reactor. Junto con la solución de polibutadieno, se cargaron 960 cm<sup>3</sup> de una suspensión de catalizador de níquel reducido sobre tierra de infusorios (120 g de catalizador). La suspensión de catalizador se preparó reduciendo 250 g de hidróxido de níquel sobre tierra de infusorios con hidrógeno a 412° C durante 4 horas, y enfriando bruscamente con 1000 cm<sup>3</sup> de metilciclohexano. Seguidamente, se diluyó con metildiclohexano para obtener una suspensión que contenía 125 g de material

278341



reducido por litro de hidrocarburo. La suspensión de catalizador se lavó en el reactor, con 1040 cm<sup>3</sup> de metilciclohexano. Después de bombear la solución de caucho en el reactor, se lavaron las conducciones con 3'2 kilos de metilciclohexano.

Se arrastró el nitrógeno con hidrógeno después de cargar la solución de polímero y la suspensión de catalizador, y el reactor se puso a presión con hidrógeno antes de empezar el calentamiento. Seguidamente, se calentó la mezola mientras se hacía pasar hidrógeno por el sistema, para mantener la presión como se indica en la siguiente tabla:

Tiempo, minutos	Temperatura, °C	Presión total, kilos/cm <sup>2</sup> manométricos
0	227	<sup>1</sup> 19'25
8	199	28'7
20	229	<sup>2</sup> 24'5
50	232	35
80	232	35
115	232	35'35
160	232	35'7
200	232	<sup>3</sup> 35'35

1. Nueva puesta a presión a 23'5 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos.
2. Nueva puesta a presión a 35 kilos/cm<sup>2</sup> manométricos.
3. Sin suministro de calor;



278341

La mezcla de reacción se vertió con ayuda de una corriente de aire en un tanque que contenía 15 kilos de metilciclohexano. Dentro del reactor se bombearon 8 kilos de metilciclohexano para lavarlo, añadiéndose, a continuación, al tanque. La mezcla se centrifugó para eliminar una parte del catalizador, y, a continuación se filtró a presión para eliminar el resto del catalizador. Se mezclaron las nueve tandas, precipitándose con agua el polibutadieno hidrogenado, y secándolo a vacío durante 8 horas a 100° C.

Se empleó polibutadieno hidrogenado para preparar la mezcla de 70/30 del polietileno de gran densidad y altamente cristalino y del polibutadieno hidrogenado.

En la Tabla II a continuación, se indican las propiedades del polietileno de gran densidad y altamente cristalino, de cada uno de los polímeros hidrogenados anteriormente descritos, y de cada una de las mezclas de 70/30 de polietileno con polibutadieno hidrogenado. Las rayas en la tabla indican que no se determinó esta propiedad particular.

Tabla II

	Polietileno A	B <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	D <sup>3</sup>	Mezclas 70/30		
					A/B	A/C	A/D
Insaturación <sup>4</sup> (Polímero no hidrogenado):							
Vinilo		11.2	4.2	17-18			
Adición 1,4		88.8	95.8	82-83			
Insaturación, % <sup>5</sup>		< 1	1.4	8.4			

278341

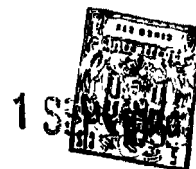


Tabla II (continuación)

	Polietileno A <sup>1</sup>	B <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	D <sup>3</sup>	Mezclas 70/30			
					A/B	A/C	A/D	
5	Indice de Fusión <sup>6</sup>	1.5	0.60	0.37	0.13	1.04	0.24	1.5
	Densidad a 23°C, g/cm <sup>3</sup> <sup>7</sup>	0.961	0.908	0.922	0.899	0.939	0.947	0.952
	Rigidez, kilos/cm <sup>2</sup> <sup>8</sup>	10.850	<700	<700	<700	5600	6790	5320
	Tracción, kilos cm <sup>2</sup> <sup>9</sup>	4,398	4,423	4,090	2,096	2,678	3,276	2,254
	Alargamiento, % <sup>9</sup>	20	1,033	973	1,308	358	189	22
10	CEA (F <sub>50</sub> ), horas <sup>10</sup>	10	(11)	(11)	(11)	1,000 <sup>12</sup>	1,000	70
	Cristalinidad, %	13 <sub>92</sub>	14 <sub>62</sub>	14 <sub>63</sub>	14 <sub>46</sub>	-----	-----	-----
	Punto de congelación cristalino, °C <sup>15</sup>	121	96	-----	-----	121	121	121

- 15 1. Polibutadieno hidrogenado procedente de polimerización catalizada con n-butillitio (excepto como se ha advertido)
2. Polibutadieno hidrogenado procedente de polimerización catalizada con diisobutilaluminio-tetraioduro de titanio (excepto como se ha advertido).
- 20 3. Polibutadieno hidrogenado a partir de polímero en emulsión (excepto como se ha advertido).
4. Para determinar la insaturación de los polímeros no hidrogenados preparados con catalizadores organo metálicos, se siguió el procedimiento descrito en lo que sigue: el tanto por ciento de adición 1,2 y la insaturación vinílica
- 25 son los mismos para el polímero no hidrogenado. Cuando el polibutadieno es hidrogenado, los grupos vinilo se convierten en grupos etilo. Se disolvieron muestras de los polímeros en disulfuro de carbono, para formar una solución que tenía aproximadamente 25 gramos de polímero por
- 30



1 SE

278341

- 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. Se calculó el tanto por ciento de insaturación total presente como 1,2 ó vinilo, de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades concordantes:  $\epsilon = E/tc$  donde  $\epsilon$  = coeficiente de extinción (litros-moles<sup>-1</sup>-centímetros<sup>-1</sup>); E = extinción (logaritmo de  $I_0/I$ ); t = longitud del espectro (centímetro) y c = concentración (moles/litro). La extinción se determinó en la banda de las 11,0 micras, y el coeficiente de extinción fué de 184 (litros-moles<sup>-1</sup>-centímetros<sup>-1</sup>). Se obtuvo el tanto por ciento de insaturación total presente como adición 1,4, restando la 1,2 (vinilo) de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C<sub>4</sub> en el polímero. El tanto por ciento de insaturación mostrado para el polibutadieno en emulsión, es un valor tomado de la bibliografía obtenido de un artículo de J.L. Rinder que aparece en la Industrial and Engineering Chemistry, 46, 1727-1730 (1954).
- 5.
5. Determinado disolviendo una muestra de polímero hidrogenado en ciclohexano, y tratando con un exceso de monoclóruo de iodo, después de lo cual se añadió iodato potásico, valorándose con tiosulfato sódico el iodo liberado.
- 6.
6. Determinado por el método ASTM D-1238-52T. El índice de fusión se define como los gramos de polímero extruídos en 10 minutos a través de un orificio de

278341



0'21 cm. a 190° C. Para determinar el índice de fusión de los productos A, B y D, se utilizó una carga de 2.160 gramos, mientras que con el producto C, la carga fué de 46'5 gramos.

- 5     7. Experimento en la columna de gradiente de densidad etanol-agua a 23° C.
8. Determinado por el método ASTM D-747-58. Se utilizó un aparato de ensayo de rigidez de Tinius-Olsen que tenía márgenes de 0'115 a 6'9 cm.kilos.
- 10    Probetas de ensayo, troqueladas de planchas moldeadas por compresión, que medían 1'27 cm de anchura, 11'4 cm de longitud y 0'18 cm. de espesor. Los ensayos se ejecutaron a  $23 \pm 1$  °C. Se utilizó un peso de 0'07 kilos para las muestras B, C y D, utilizándose un peso de 0'11 kilos para las muestras A, A/B, A/C y A/D. La separación de doblado fué en todos los casos de 5'08 cm.
- 15    9. Determinado por el método ASTM D-412-51T. (Hileras C y velocidad de paso por el cabezal de 50,8 cm. por minuto)
- 20    10. Las probetas de ensayo para los ensayos de cuarteado por esfuerzo ambiental, fueron troqueladas de planchas moldeadas por compresión de  $0'317 \pm 0'013$  cm. de espesor. Las dimensiones de estas probetas fueron de  $3'81 \pm 0'25$  cm. por  $1'27 \pm 0'05$ . A Cada muestra se le dió una imperfección controlada de  $1'905 \pm 0'013$  cm. de longitud y  $0'051 \pm 0'064$  cm. de profundidad paralela a los bordes longitudinales de la muestra y centradas sobre una de las caras anchas. Cada una de las 10 probetas de ensayo
- 25
- 30

278341



se dobló en un bucle con la imperfección controlada sobre la cara exterior, y se insertó en un soporte una sobre la otra, de una manera tal que las muestras no se tocaban una con otra. Seguidamente, el soporte se insertó en un tubo que se llenó, hasta aproximadamente 1'3 cm. por encima de la probeta de la parte alta, con un alcohol polietileno glicol (Igepal CO-630, General Dyestuff Corp., New York, N.Y.), un agente tensioactivo que había sido ajustado a una temperatura de  $23 \pm 1'1$  °C. Seguidamente, se tapó el tubo y se colocó en un baño de temperatura constante a  $50 \pm 0'5$  °C. No se permitió que las imperfecciones controladas tocaran el tubo durante el ensayo. Las probetas de ensayo se examinaron a intervalos, y se interpretó como fallo, con exclusión de la extensión de la imperfección controlada, cualquier cuarteado visible a simple vista. El número de fallos se representó frente al logaritmo del tiempo, trazándose la mejor línea a través de estos puntos. El tiempo de cuarteado por esfuerzo,  $T_{50}$ , es el tiempo en horas tomado de la curva para 5 fallos. Este ensayo es similar al descrito en Industrial and Engineering Chemistry, 43, 117-121 (1951).

11. No experimenta cuarteado por esfuerzo ambiental.  
12. Ensayo interrumpido después de 1.000 horas.  
13. Determinado por medida de la resonancia magnética nuclear.  
14. Determinado por técnica infrarroja.

Se fundió una muestra del polímero insertándose un

278341



5

termopar. Se registró la temperatura al enfriar la muestra, tomándose el punto de congelación cristalina como el punto medio de la meseta en la curva de enfriamiento. El polímero D mostrado en la tabla, era amorfo.

10

15

20

Las composiciones de esta invención poseen ventaja sobre las composiciones preparadas por mezclado de polímeros de etileno de gran densidad y altamente cristalinos, con polibutadieno hidrogenado preparado por métodos distintos de los especificados aquí. Se ve, así por un examen de la tabla II, que las composiciones de esta invención poseen rigidez elevada y son altamente resistentes al cuarteado por esfuerzo ambiental. Por otra parte, se sometió a cuarteado por esfuerzo una composición preparada con un polibutadieno hidrogenado obtenido en emulsión, mostrando un valor de rigidez más bajo. Las composiciones de esta invención son particularmente adecuadas para aislamiento de cables, para la fabricación de tubos, y para otras aplicaciones en las que el cuarteado por esfuerzo constituye un problema.

25

A la vista de la exposición precedente, se hará evidente a los expertos en la técnica que pueden efectuarse muchas modificaciones y variaciones de la presente invención. Se cree que estas modificaciones y variaciones entran claramente dentro del espíritu y alcance de la invención.

#### N O T A

30

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España que se pre-

278341



sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 1.- Un método para la preparación de una composición que contiene polímero de etileno con resistencia mejorada al cuarteado por esfuerzo ambiental, que comprende  
mezclar un polímero de etileno que tiene una densidad de por lo menos 0,94 a 25° C y una cristalinidad de por lo  
menos 70% a 25° C, con un polímero hidrogenado de butadieno, reduciéndose la insaturación de dicho polímero de butadieno hasta un valor de aproximadamente 0 a 50% del teórico y conteniendo dicho polímero de butadieno el 85% por lo menos de adición 1,4, estando formado el resto del polímero por adición 1,2 de butadieno y habiendo sido preparado por polimerización de uno 1,3 - butadieno con un  
10 catalizador seleccionado del grupo que consiste en (1) un catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula  $RLi$ , en la cual R es un radical alcohilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono inclusive, (2) un catalizador que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula  
20  $R'_nM$ , en la cual R' es un radical alcohilo que contiene de 1 a 12, inclusive, átomos de carbono, M es un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, indio, talio, berilio, mercurio y cinc, y n es un entero igual a la valencia del metal M, y (b) un halogenuro de  
25 un metal seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, y vanadio, y (3) un catalizador que comprende (a) un hidruro complejo que tiene la fórmula  $M'M''H_4$ , en la cual M' es un miembro seleccionado del grupo que consiste en aluminio y boro, y M'' es un metal alcalino, y (b)  
30 tetraioduro de titanio.

2.- Un método para la preparación de una composición que contiene polímero de etileno con resistencia me-

278341



5 jorada al cuarteado por esfuerzo ambiental, que comprende  
mezclar un polímero de etileno que tiene una densidad de  
por lo menos 0,94 a 25° C y una cristalinidad de por lo  
menos 90% a 25° C, con un polímero hidrogenado de butadie-  
no, habiendo sido reducida la insaturación de dicho polí-  
mero de butadieno hasta un valor de aproximadamente 0 a  
50% del teórico y estando formado del 85 al 100% de dicho  
polímero de butadieno por adición 1,4 de butadieno, y es-  
tando formado el resto de dicho polímero por adición 1,2  
10 de butadieno, y habiendo sido preparado dicho polímero de  
butadieno por polimerización de 1,3-butadieno con un cata-  
lizador seleccionado del grupo que consiste en (1) un ca-  
talizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula  
RM<sub>n</sub>, en la cual R es un radical alcohilo que contiene de  
15 1 a 10, inclusive, átomos de carbono, (2) un catalizador  
que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula R'<sub>n</sub>M,  
en la cual R' es un radical alcohilo que contiene de 1 a  
12 inclusive, átomos de carbono, M es un metal selecciona-  
do del grupo que consiste en aluminio, galio, indio, talio,  
berilio, mercurio y cinc, y n es un entero igual a la va-  
lencia del metal M, y (b) un halogenuro de un metal selec-  
cionado del grupo que consiste en titanio, circonio y va-  
nadio, y (3) un catalizador que comprende (a) un hidruro  
complejo que tiene la fórmula M'M''E<sub>4</sub>, en la cual M' es  
25 un miembro seleccionado del grupo que consiste en alumi-  
nio y boro, y M'' es un metal alcalino, y (b) tetraioduro  
de titanio.

30 3.- Un método para la preparación de una composi-  
ción que contiene polímero de etileno con resistencia me-  
jorada al cuarteado por esfuerzo ambiental, que comprende

278341



mezclar de 1 a 99 partes en peso de un polímero de etileno que tiene una densidad de por lo menos 0,94 a 25° C y una cristalinidad de por lo menos 90% a 25° C, con de 99 a 1 partes en peso de un polímero hidrogenado de butadieno, habiendo sido reducida la insaturación de dicho polímero de butadieno hasta un valor de aproximadamente 0 a 50% del teórico y estando formado del 85 hasta el 100% de dicho polímero de butadieno por adición 1,4 de butadieno, estando formado el resto de dicho polímero por adición 1,2 de butadieno, y habiendo sido preparado dicho polímero de butadieno por polimerización de 1,3-butadieno con un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (1) un catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula  $RH_n$ , en la cual R es un radical alcoholo que contiene de 1 a 10, inclusive, átomos de carbono, (2) un catalizador que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula  $R'_nM$ , en la cual R' es un radical alcoholo que contiene de 1 a 12 inclusive, átomos de carbono, M es un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, galio, indio, talio, berilio, mercurio y cinc, y n es un entero igual a la valencia del metal M, y (b) un halogenuro de un metal seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio y vanadio, y (3) un catalizador que comprende (a) un hidruro complejo que tiene la fórmula  $M'M''H_4$ , en la cual M' es un miembro seleccionado del grupo que consiste en aluminio y boro, y M'' es un metal alcalino y (b) tetraioduro de titanio.

4.- Un método de acuerdo con el punto 3, en el cual se mezclan de 20 a 80 partes en peso de dicho polímero de etileno con 80 a 20 partes en peso de dicho polímero hidro-

genado de butadieno.

278341

15



5.- Un método para la preparación de una composición que contiene polímero de etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 Sep. 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder