

12-3 ABR. 1954

P.- 25.867



295155

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 9 de Enero de 1954, con el nº 295.155

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en BARTLESVILLE, OKLAHOMA, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
COMPOSICION RESINOSA MUY RESISTENTE AL IMPACTO "

La presente invención se refiere a composiciones resinosas muy resistentes al choque o impacto. En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de composiciones resinosas muy resistentes al impacto.

En los últimos años se ha dirigido una gran cantidad de investigación hacia la producción de polímeros elastómeros y resinosos perfeccionados. Se han hecho recientemente grandes avances en el campo de la polimerización diánica, como resultado del descubrimiento de nue



vos sistemas catalíticos. Estos sistemas catalíticos se describen a menudo como "estereoespecíficos", puesto que son capaces de polimerizar monómeros, particularmente dienos conjugados, formando un polímero que tiene cierta configuración geométrica. Uno de los productos que ha despertado general interés, debido a sus propiedades sobresalientes y superiores, es un polibutadieno que contiene un elevado tanto por ciento, por ejemplo al menos 85%, de adición cis-1,4. Uno de los usos importantes de este material es en mezclas con otros polímeros sintéticos elastómeros, así como con cauchos naturales. Estas mezclas han encontrado una de sus aplicaciones más importantes en la fabricación de cubiertas para neumáticos de automóvil y camión. Otro tipo de material que se usa extensamente en la fabricación de diversos artículos, tales como juguetes y utensilios domésticos, son las composiciones resinosas de gran resistencia al impacto. La presente invención trata del uso de polibutadieno de gran contenido en adición cis para proporcionar composiciones resinosas mejoradas de gran resistencia al impacto.

La presente invención proporciona una composición resinosa mejorada de gran resistencia al impacto, que se prepara a partir de 1,3-butadieno y un compuesto aromático monovinílico.

Se ha sugerido previamente la preparación de composiciones resinosas de gran resistencia al impacto polimerizando estireno en presencia de caucho natural o sintético sin vulcanizar. En estos procedimientos, es práctica corriente el disolver el caucho natural o sintético en el estireno, después de lo cual se polimeriza el

295155



estireno. Este tipo de procedimiento no ha resultado ser satisfactorio cuando se aplica a polibutadieno de gran contenido en adición cis. La presente invención hace posible la producción de una composición resinosa mejorada, en un procedimiento que ofrece muchas ventajas sobre los procedimientos descritos antes de ahora.

En términos generales, el procedimiento de la presente invención comprende las etapas de polimerizar 1,3-butadieno con un sistema catalítico que sea capaz de producir un polímero que tenga predominantemente la configuración cis-1,4, realizándose la polimerización en presencia de un compuesto aromático monovinílico, y polimerizar luego el compuesto aromático esencialmente en ausencia de cualquier cantidad de 1,3-butadieno. Se observa que la polimerización del compuesto aromático transcurre en presencia de cis- polibutadieno, ya sea después de haberse polimerizado esencialmente todo el butadieno, o después de haber eliminado de la zona de polimerización cualquier butadieno sin reaccionar, por ejemplo por evaporación instantánea. El producto obtenido mediante este procedimiento es una composición homogénea que contiene un copolímero de injerto de 1,3-butadieno y el compuesto aromático monovinílico, un homopolímero del compuesto aromático, y un homopolímero de 1,3-butadieno. El polibutadieno presente en la composición contiene al menos 85%, por ejemplo de 85 a 98% y más, de adición cis-1,4. Las cantidades específicas del copolímero y homopolímeros presentes en la composición dependerán al menos en cierto grado, de las cantidades del 1,3-butadieno y del compuesto aromático monovinílico empleadas en el proce-

295155



dimiento.

Una de las ventajas importantes del presente procedimiento estriba en el hecho de que proporciona un método simplificado para preparar una composición resinosa de gran resistencia al impacto. Como se ha mencionado anteriormente, el método usual implica la disolución de un caucho sintético en estireno, y la polimerización posterior del estireno. En tal procedimiento es necesario, inicialmente, preparar el polímero sintético, incluyendo las operaciones usuales de recuperación, después de lo cual el polímero se debe trocear o desgarrar para formar trozos pequeños, antes de la disolución en el estireno monómero. Según el presente procedimiento, se eliminan estas etapas realizando la polimerización del 1,3-butadieno en presencia del compuesto aromático, que sirve inicialmente como diluyente. Esto ha resultado ser posible, ya que el sistema catalítico empleado para polimerizar el 1,3-butadieno no es iniciador eficaz de la polimerización del estireno. Así, la presente invención proporciona un procedimiento mediante el cual se produce una composición resinosa de gran resistencia al impacto en una operación única.

La etapa inicial del presente procedimiento, en la cual se polimeriza el 1,3-butadieno, se realiza generalmente a una temperatura de 100°C o menos, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C. La segunda etapa del procedimiento, en la que se polimeriza el compuesto aromático monovinílico, se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C, preferiblemente de 100 a 150°C. Como se ha mencionado en

295155



teriormente, el sistema catalítico empleado para la poli-
merización del 1,3-butadieno es ineficaz para polimeri-
zar el compuesto aromático. Aunque el compuesto aromáti-
co polimerizará térmicamente a temperaturas superiores a
5 50°C, es aún posible el empleo de una temperatura de has-
ta 100°C en la primera etapa del procedimiento, sin obte-
ner ninguna polimerización importante del compuesto aro-
mático. Esto es resultado del hecho de que la polimeri-
zación del 1,3-butadieno tiene lugar muy rápidamente a
10 una temperatura elevada, requiriendo solamente unos pocos
minutos para completar la polimerización. Sin embargo,
no es conveniente realizar la polimerización de la prime-
ra etapa a temperaturas mayores de 100°C, puesto que a
estas temperaturas superiores se hace más rápida la poli-
15 merización del compuesto aromático. En una forma de rea-
lización preferida de la presente invención, la polimeri-
zación del 1,3-butadieno se realiza a una temperatura in-
ferior a 40°C, después de lo cual se ajusta la temperatu-
ra en un valor comprendido entre 50 y 200°C, para la po-
20 limerización del compuesto aromático.

La presión empleada en el procedimiento de
la presente invención puede variar en un intervalo rela-
tivamente amplio. Se puede emplear cualquier presión ade-
cuada, suficiente para mantener la mezcla de reacción
25 esencialmente en la fase líquida. Así, la presión depen-
derá del compuesto aromático monovinílico concretamente
utilizado y de las temperaturas a las que se realicen las
dos etapas del procedimiento. La presión cae generalmen-
te dentro del intervalo de 1,4 a 49 kg/cm² manométricos.

30 Al efectuar el procedimiento de la presen-

2,95155



te invención se prefiere usar estireno como compuesto aromático monovinílico. Otros compuestos aromáticos monovinílicos adecuados incluyen 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 3-etilestireno, 4-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,3,5-trimetilestireno, 3,5-dietilestireno, 2-metil-4-etilestireno y similares. También cae dentro del ámbito de la presente invención el empleo de mezclas de dos o más compuestos aromáticos monovinílicos.

10 Las cantidades del 1,3-butadieno y del compuesto aromático monovinílico empleadas en el procedimiento pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general, se emplean una cantidad secundaria del 1,3-butadieno y una cantidad principal del compuesto aromático. Se ha descubierto que se pueden preparar composiciones resinosas que tienen propiedades sobresalientes utilizando de 3 a 49% en peso de 1,3-butadieno, y de 97 a 51% en peso del compuesto aromático. Las propiedades de las composiciones resinosas se pueden hacer variar regulando la cantidad de 1,3-butadieno y del compuesto aromático empleados en el procedimiento.

20 El sistema catalítico empleado en la primera etapa del presente procedimiento, en la que se polimeriza 1,3-butadieno, se forma mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico y un componente que contiene yodo, presente tanto en forma libre como combinada. Este catalizador de polimerización produce un cis-polibutadieno que contiene al menos 85% de adición cis-1,4. Aunque la segunda etapa del procedimiento, en la que se polimeriza el compuesto aromático monoviníli-

295155



co, se puede efectuar térmicamente en ausencia de catalizador, generalmente se prefiere emplear un catalizador tipo peróxido, con objeto de facilitar la polimerización. Los ejemplos de peróxidos adecuados que se pueden usar incluyen peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de lauroílo y similares.

Para polimerizar 1,3-butadieno en la etapa inicial del presente procedimiento se puede usar cualquiera de un gran número de diferentes sistemas catalíticos estereoespecíficos. Se suele preferir el empleo de un catalizador que se selecciona del grupo consistente en (1) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico que tiene la fórmula $R_m M$, donde R es un radical alcohilo, cicloalcohilo, arilo, alcarilo, aralcohilo, alcoholcicloalcohilo, cicloalcoholalcohilo, arilcicloalcohilo o cicloalcoholarilo, M es aluminio, mercurio, cinc, berilio, cadmio, magnesio, sodio o potasio, y m es igual a la valencia del metal M, y tetrayoduro de titanio; (2) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico que tiene la fórmula $R_n M'$, donde R es un radical orgánico tal como se ha definido anteriormente, M' es aluminio, magnesio, plomo, sodio o potasio, y n es igual a la valencia del metal M', tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; (3) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico que tiene la fórmula $R_a M''$, donde R es un radical orgánico tal como se ha definido anteriormente, M'' es aluminio o magnesio, y a es igual a la valencia del metal M'', un compuesto que tiene la fórmula TiX_b ,

295155



donde X es cloro o bromo y b es un número entero comprendido entre 2 y 4, inclusive, y yodo elemental; (4) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico que tiene la fórmula $R_x M''''$, donde R es un radical orgánico tal como se ha definido anteriormente, M'''' es aluminio, galio, indio o talio, y x es igual a la valencia del metal M'''' , un haluro de titanio que tiene la fórmula TiX_4 , donde X es cloro o bromo, y un haluro inorgánico que tiene la fórmula $M^{iv} I_c$, donde M^{iv} es berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto, y c es un número entero comprendido entre 2 y 5, inclusive; y (5) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto orgánico que tiene la fórmula $R_x M''''$, donde R, M'''' y x son tal como se han definido anteriormente, tetrayoduro de titanio y un haluro inorgánico que tiene la fórmula $M^v X_d$, donde M^v es aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico o bismuto, X es cloro o bromo, y d es un número entero comprendido entre 2 y 5, inclusive. Los radicales R de las fórmulas anteriormente mencionadas contienen, preferiblemente, hasta, e inclusive, 20 átomos de carbono.

Los siguientes son ejemplos de sistemas catalíticos preferidos que se pueden usar para polimerizar 1,3-butadieno formando un cis-1,4-polibutadieno: triisobutil-aluminio y tetrayoduro de titanio; trietil-aluminio y tetrayoduro de titanio; triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trietil-aluminio,

295155



tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; dietil-
-cinc y tetrayoduro de titanio; dibutil-mercurio y tetra-
yoduro de titanio; triisobutil-aluminio, tetracloruro de
titanio y yodo; trietil-aluminio, tetrabromuro de tita-
5 nio y yodo; n-amil-sodio y tetrayoduro de titanio; fenil-
-sodio y tetrayoduro de titanio; n-butil-potasio y tetra-
yoduro de titanio; fenil-potasio y tetrayoduro de titanio;
n-amil-sodio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de ti-
tanio; trifenil-aluminio y tetrayoduro de titanio; trife-
10 nil-aluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de ti-
tanio; trifenil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo;
tri-alfa-naftil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo;
tribencil-aluminio, tetrabromuro de titanio y yodo; dife-
nil-cinc y tetrayoduro de titanio; di-2-tolil-mercurio y
15 tetrayoduro de titanio; triciclohexil-aluminio, tetraclor-
uro de titanio y tetrayoduro de titanio; etilciclopentil-
-cinc y tetrayoduro de titanio; tri(3-isobutilciclohexil)-
aluminio y tetrayoduro de titanio; tetraetil-plomo, tetra-
cloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trimetil-fe-
20 nil-plomo, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de tita-
nio; difenil-magnesio y tetrayoduro de titanio; di-n-pro-
pil-magnesio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de ti-
tanio; dimetil-magnesio, tetracloruro de titanio y yodo;
difenil-magnesio, tetrabromuro de titanio y yodo; metil-
25 etil-magnesio y tetrayoduro de titanio; dibutil-berilio
y tetrayoduro de titanio; dietil-cadmio y tetrayoduro de
titanio; diisopropil-cadmio y tetrayoduro de titanio; tri-
isobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de
antimonio; triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio
30 y triyoduro de aluminio; triisobutil-aluminio, tetrabromu-

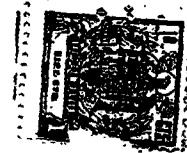
295155



ro de titanio y triyoduro de aluminio; trietil-aluminio,
tetracloruro de titanio y triyoduro de fósforo; tri-n-do
decil-aluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de
estaño; trietil-galio, tetrabromuro de titanio y triyodu
5 ro de aluminio; tri-n-butil-aluminio, tetracloruro de ti
tanio y triyoduro de antimonio; triciclopentil-aluminio,
tetracloruro de titanio y tetrayoduro de silicio; trife-
nil-aluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de ga-
lio; triisobutil-aluminio, tetrayoduro de titanio y tetra
10 cloruro de estaño; triisobutil-aluminio, tetrayoduro de
titanio y tricloruro de antimonio; triisobutil-aluminio,
tetrayoduro de titanio y tricloruro de aluminio; triiso-
butil-aluminio, tetrayoduro de titanio y tetrabromuro de
estaño; trietil-galio, tetrayoduro de titanio y tribromu
15 ro de aluminio; trietil-aluminio, tetrayoduro de titanio
y tricloruro de arsénico; y tribencil-aluminio, tetrayo-
dure de titanio y tetracloruro de germanio.

La cantidad del catalizador empleado en la
primera etapa del procedimiento, para polimerizar 1,3-bu
20 tadieno, puede variar en un intervalo bastante amplio.
La cantidad del compuesto organo-metálico usado para for-
mar la composición catalítica está generalmente compren-
dida entre 0,75 y 20 moles por mol de componente que con-
tiene halógeno, esto es, un haluro metálico con o sin un
25 segundo haluro metálico o yodo elemental. La relación
molar realmente usada en una polimerización dependerá de
los componentes concretamente empleados en el sistema cata-
lítico. Sin embargo, una relación molar preferida es ge-
neralmente de 1:1 hasta 12:1 de compuesto organo-metáli-
co respecto al componente que contiene halógeno. Cuando
30

295155



se use un catalizador que comprende un compuesto organo-
metálico y más de un haluro metálico, por ejemplo tetra-
cloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, tetracloru-
ro o tetrabromuro de titanio y yoduro de aluminio, la re-
5 lación molar entre el tetracloruro o tetrabromuro y el
yoduro está comprendida, generalmente, entre 0,05:1 y 5:1.
Con un sistema catalítico que comprende un compuesto or-
gano-metálico, un cloruro o bromuro de titanio y yodo ele-
mental, la relación molar entre el haluro de titanio y el
10 yodo está comprendida, generalmente, entre 10:1 y 0,25:1,
preferiblemente entre 3:1 y 0,25:1. La concentración de
la composición catalítica total, esto es, organo-metal y
componente que contiene halógeno, está generalmente com-
prendida entre 0,01 y 10% en peso, preferiblemente entre
15 0,01 y 5% en peso, basado en la cantidad total de 1,3-bu-
tadieno cargado en el sistema reactor.

La cantidad del catalizador tipo peróxido,
cuando se usa en la segunda etapa del procedimiento para
facilitar la polimerización del compuesto aromático mono-
20 vinílico, también puede variar entre límites bastante am-
plios. Generalmente se usa una cantidad comprendida entre
0,001 y 5% en peso de catalizador tipo peróxido, basado en
el compuesto aromático monovinílico. Cuando se emplea un
catalizador tipo peróxido, este material también actúa des-
25 activando el sistema catalítico empleado para la polimeri-
zación del 1,3-butadieno.

Se sabe que diversos materiales son perjudi-
ciales para el catalizador empleado en la polimerización
del 1,3-butadieno. Estos materiales incluyen dióxido de
30 carbono, oxígeno y agua. Por tanto, generalmente es conve-

295155



niente que el butadieno y compuesto aromático monovinílico se liberen de estos materiales, así como de otros materiales que puedan tender a desactivar el catalizador. Además, es conveniente eliminar aire y humedad del recipiente o recipientes de reacción en los que se han de
5 realizar las polimerizaciones. Ha de entenderse que se puede tolerar una pequeña cantidad de estos materiales. Sin embargo, las cantidades presentes no deben ser suficientes para desactivar completamente el catalizador empleado en la polimerización del butadieno.
10

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar como procedimiento discontinuo, cargando 1,3-butadieno en un reactor que contiene un compuesto aromático monovinílico y el catalizador usado para polimerizar el butadieno. Aunque se puede usar cualquier método de carga adecuado, se prefiere generalmente añadir los componentes catalíticos a un reactor que contiene 1,3-butadieno y un compuesto aromático. También cae dentro del ámbito de la presente invención el formar previamente el catalizador mezclando los componentes catalíticos, esto es, el compuesto organo-metálico y el componente que contiene yodo, en un recipiente distinto de separación del catalizador. La mezcla de reacción resultante se puede cargar luego en el reactor que contiene
15 1,3-butadieno y un compuesto aromático monovinílico, o estos últimos materiales se pueden añadir después del catalizador. Después de completarse la primera etapa del procedimiento, en la que se polimeriza 1,3-butadieno, se polimeriza luego el compuesto aromático monovinílico en una segunda etapa del procedimiento.
20
25
30

295155



ra etapa se usó una temperatura menor de 50°C, se ajusta la temperatura de tal forma que la segunda etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C. Si la temperatura usada en la primera etapa fué superior a los 50°C, en la segunda etapa se puede emplear esta misma temperatura. Sin embargo, puede ser conveniente aumentar la temperatura si es necesario, con objeto de trabajar en el intervalo de temperaturas preferido de 100 a 150°C. Si se emplea un catalizador tipo peróxido, también se añade al procedimiento en este punto. El tiempo necesario para que se complete la primera etapa del procedimiento variará con las condiciones de reacción empleadas. A temperaturas elevadas próximas a 100°C el tiempo requerido para polimerizar el butadieno es muy corto, por ejemplo de 5 a 10 minutos. A temperaturas inferiores el tiempo requerido puede ser tanto como 24 horas o más. El tiempo requerido para efectuar la segunda etapa del procedimiento también dependerá de la temperatura empleada y de si se utiliza un catalizador. El tiempo requerido para polimerizar el compuesto aromático monovinílico está comprendido, generalmente entre 1 y 48 horas o más. El procedimiento de la presente invención se puede efectuar también de modo semicontínuo, utilizando dos o más recipientes de reacción. Cuando se actúe de esta forma, la polimerización del 1,3-butadieno se consigue en un primer reactor o serie de reactores, mientras que la polimerización del compuesto aromático monovinílico se efectúa en un segundo reactor o serie de reactores.

Para muchas aplicaciones, es conveniente que las composiciones resinosas de la presente invención

205155



estén esencialmente libres de residuos de catalizador que se producen en la primera etapa del procedimiento. Con el fin de conseguir esta eliminación de residuos catalíticos, generalmente se prefiere tratar la mezcla de reacción obtenida en la primera etapa del procedimiento, antes del principio de la segunda etapa del procedimiento. Este tratamiento se puede conseguir poniendo en contacto el efluente que comprende una solución de polibutadieno en un compuesto aromático monovinílico, que se recupera de una primera zona de polimerización en la que se realiza la primera etapa, con un agente de tratamiento de catalizador, tal como agua, un alcohol, un ácido inorgánico, o mezclas de estos materiales, en una zona de tratamiento del catalizador. Los ejemplos de alcoholes y ácidos adecuados incluyen alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y similares. Después de poner en contacto el efluente recuperado de la primera etapa del procedimiento con el agente de tratamiento, el agente de tratamiento y residuos de catalizador se separan luego del efluente por cualquier medio adecuado, tal como decantación o centrifugación. El efluente tratado resultante contiene solo una pequeña cantidad de residuos de catalizador, por ejemplo 0,01% en peso o menos, cantidad que no tiene efecto perjudicial sobre el color o propiedades físicas del producto final. El efluente tratado se hace pasar luego a una segunda zona de polimerización, donde se polimeriza el compuesto aromático.

Las composiciones de la presente invención tienen utilidad y aplicaciones donde se necesiten normal

295135



mente poliestirenos de gran resistencia al impacto. Son particularmente útiles para la preparación de artículos moldeados, tales como juguetes, utensilios domésticos y objetos mecánicos.

5 Se puede obtener un entendimiento más completo de la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO I

10 Se polimerizó butadieno en presencia de un sistema catalítico formado mezclando triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo. Se usó estireno como diluyente de la polimerización. Se empleó la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
1,3-butadieno	100
Estireno	928
Triisobutil-aluminio	0,950 (4,8 m% [®])
Yodo	0,178 (0,7 m% [®])
20 Tetracloruro de titanio	0,076 (0,4 m% [®])
Temperatura, °C	30
Tiempo, horas	4,17

[®] Milimoles por 100 partes de 1,3-butadieno

25 En primer lugar se cargó el estireno, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Se añadió primero el butadieno, después del cual se cargaron el triisobutil-aluminio, yodo y tetracloruro de titanio, en este orden. En el tiempo concedido se polimerizó aproximadamente el 53% del butadieno, dando una concentración de polibutadieno en estireno de 5,4% en peso. El polímero

30

295155



tenía una viscosidad inherente de 1,61.

Se añadió peróxido de benzoílo a una muestra de la solución de polibutadieno en estireno, usando 2,26 partes en peso por 100 partes en peso de la solución de polímero. La mezcla se calentó a una temperatura de 57°C durante 24 horas. Bajo estas condiciones, la conversión total de monómero fué 98%. El producto fué un sólido incoloro, de aspecto lechoso, que se podía moldear bajo calor y presión.

Se trató con peróxido de benzoílo una segunda muestra de la solución de polímero. En esta experiencia se usaron 3,38 partes en peso por 100 partes en peso de la solución de polímero. Después de calentar bajo las condiciones usadas en la primera experiencia, el producto tenía el mismo aspecto y era un plástico sólido y moldeable.

EJEMPLO II

Se polimerizó butadieno en presencia de estireno como diluyente, usando el sistema catalítico del Ejemplo I. La cantidad de estireno empleada fué 1876 partes en peso. Por lo demás, la receta fué igual que en el Ejemplo precedente. En 4 horas y 24 minutos polimerizó aproximadamente el 64% del butadieno, dando una concentración de polibutadieno en estireno de 3,3% en peso. El polímero tenía una viscosidad inherente de 3,2.

Dos muestras del polímero (polibutadieno en estireno) se trataron con peróxido de benzoílo igual que en el Ejemplo I, para realizar la polimerización del estireno. Las cantidades de peróxido usadas fueron 2,26

205155



y 3,38 partes en peso, respectivamente, por 100 partes en peso de la solución de polímero. Las mezclas se mantuvieron a una temperatura de 57°C durante 24 horas. La conversión total de monómero fué del 97% en la primera experiencia, mientras que en la segunda experiencia fué del 96%. Los productos sólidos que se obtuvieron eran similares a los del Ejemplo I.

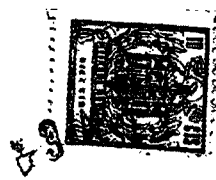
EJEMPLO III

Se realizaron dos experiencias para mostrar la producción de cis-polibutadieno en presencia de estireno como diluyente. Se empleó un iniciador de triisobutil-aluminio-tetrayoduro de titanio. Se hizo una experiencia de control en la que el diluyente era tolueno. Se emplearon las siguientes recetas:

	Partes en peso		
	1	2	3
1,3-butadieno	100	100	100
Estireno	940	940	-
Tolueno	-	-	1200
Triisobutil-aluminio (TBA)	0,950	0,634	0,475
Tetrayoduro de titanio (TYT)	0,222	0,222	0,222
Relación molar TBA/TYT	12/1	8/1	6/1
Temperatura, °C	5	5	5
Tiempo, horas	4	4	4
Conversión, %	44	58	55

En primer lugar se cargó el diluyente, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Luego

295155

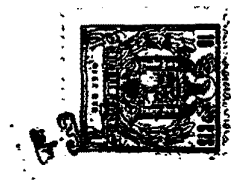


go se añadió butadieno, seguido por el triisobutil-aluminio y el tetrayoduro de titanio. Al terminar el periodo de polimerización, se coagularon los productos con alcohol isopropílico. Se volvieron a disolver dos veces en ciclohexano, y se coagularon antes de determinar la conversión final. A continuación están los resultados de viscosidad inherente, índice de refracción, y determinaciones de microestructura, de cada uno de los productos.

	1	2	3
Viscosidad inherente *	2,33	2,94	2,58
Índice de refracción a 25°C	1,5220	1,5223	1,5218
Microestructura, % **			
cis	95,6	95,4	95,8
trans	1,2	1,3	1,1
vinílica	3,2	3,3	3,1

* La viscosidad inherente, tanto en este ejemplo como en los precedentes, se determinó como se describe a continuación. Se dispuso 1/10 g de polímero en una jaula de alambre hecha con tela metálica de malla 80, y se situó la jaula en 100 ml de tolueno contenidos en una botella de 113 g, de boca ancha. Después de reposar a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se quitó la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre de porosidad grado C, para eliminar cualquier partícula sólida presente. La solución resultante se hizo pasar por un viscosímetro tipo Medalia, soportado en un baño de 25°C. El viscosímetro se había calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución de polímero y la del tolueno. La viscosidad in-

295155

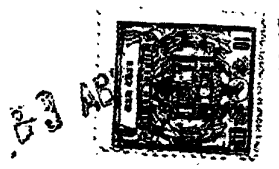


herente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa entre el peso de la parte soluble de la muestra original.

Se disolvió una muestra de polímero en disulfuro de carbono, formando una solución que tenía 25 g de polímero por litro de solución. El espectro infrarrojo de la solución (tanto por ciento de transmisión) se determinó luego en un espectrómetro infrarrojo usual. El tanto por ciento de la insaturación total presente como trans-1,4 se calculó según la siguiente ecuación y unidades consistentes: $\epsilon = \frac{E}{tc}$, donde ϵ = coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹); E = extinción (log I₀/I); t = longitud del recorrido (centímetros); y c = concentración (moles de doble enlace/litro). La extinción se determinó en la banda de 10,35 micras, y el coeficiente de extinción fué 146 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹). El tanto por ciento de la insaturación total presente como 1,2- (o vinílica) se calculó según la ecuación anterior, usando la banda de 11,0 micras y un coeficiente de extinción de 209 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹). El tanto por ciento de la insaturación total presente como cis-1,4 se obtuvo restando la trans-1,4 y 1,2-(vinílica) determinadas según el método anterior, de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C₄ del polímero.

El examen infrarrojo y ultravioleta de los productos no dió indicación de la presencia tanto de poliestireno como de copolímero butadieno/estireno. Además, el índice de refracción y la microestructura tampoco mostraron evidencia de que los polímeros preparados en esti-

295155



reno sean diferentes del polibutadieno preparado en la experiencia de control 3, en la que se usó tolueno como diluyente.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 14-1-63, bajo el nº 251.038, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de In vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para preparar una com posición resinosa muy resistente al impacto, que comprende de polimerizar 1,3-butadieno con un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organo metálico y un componente que contiene yodo en presencia
25 tal que, en esencia, no se polimerice nada de dicho compuesto monovinílico y, luego, polimerizar dicho compuesto aromático monovinílico en ausencia sustancial de 1,3-butadieno.

30 2.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual la polimerización del butadieno se realiza a una

295155



temperatura en la gama de 0 a 100°C. y la polimerización del compuesto aromático se realiza a una temperatura en la gama de 50 a 200°C.

3.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, en el cual el compuesto aromático monovinílico es estireno.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el compuesto organometálico es un trialcoholaluminio y el componente que contiene yodo es tetrayoduro de titanio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio o tetracloruro de titanio o yodo.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual la polimerización del butadieno se efectúa a una temperatura inferior a 40°C.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual la polimerización del compuesto aromático monovinílico se lleva a cabo en presencia de un catalizador de peróxido.

7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual la composición resinosa se prepara a partir de 3 a 49 por ciento en peso de 1,3-butadieno y de 97 a 51 por ciento en peso del compuesto aromático.

8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, que comprende polimerizar 1,3-butadieno en una primera zona de polimerización y, luego, después de que sustancialmente todo el citado 1,3-butadieno ha polimerizado, retirar de la primera zona de polimerización un afluente que comprende una solución de polibu-

205155



tadieno en dicho compuesto aromático monovinílico y re-
siduos del catalizador; poner en contacto dicho afluen-
te con un agente de tratamiento del catalizador en una
zona de tratamiento del catalizador; recuperar de dicha
zona de tratamiento del catalizador dicho afluente sus-
tancialmente exento de dicho residuos del catalizador;
introducir dicho afluente tratado, que comprende una so-
lución de polibutadieno, en dicho compuesto aromático mo-
novinílico, en una segunda zona de polimerización y poli-
merizar dicho compuesto aromático monovinílico en dicha
segunda zona de polimerización.

9.- Un procedimiento según el punto 8, en
el cual dicho agente de tratamiento del catalizador com-
prende un alcohol.

10.- Un procedimiento según el punto 8, en
el cual dicho agente de tratamiento del catalizador com-
prende un ácido inorgánico.

11.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
UNA COMPOSICION RESINOSA MUY RESISTENTE AL IMPACTO.

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

Esta Memoria consta de veintidos hojas es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

3 ABR. 1964
P. A.

Albergo de Elizabeth
Por Fianza

295155