

348974

P.- 37.252

1945 S/HJS

L 5 FNE 1945

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR POLIMEROS DE COMPUESTOS
OLEFINICAMENTE INSATURADOS", (Clase Internacional C08f)



El presente invento se refiere a un procedimiento de preparar polímeros de compuestos olefínicamente insaturados con ayuda de un catalizador preparado a partir de un compuesto de metal-carbonilo y un compuesto halogenado.

5 En la DAS No. 1.051.003 se dice que pueden polimerizarse un gran número de compuestos olefínicos, tales como mono-olefinas, por ejemplo etileno, propileno e iso-butileno; di-olefinas, por ejemplo butadieno e isopreno; y muchos otros compuestos, como estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éteres viní-

10 .licos, ésteres vinílicos, acrilonitrilo, tetrafluoro-etileno, tri-fluoro-cloroetileno, con ayuda de catalizadores consistentes en



un metal-carbonilo y un compuesto halogenado, inorgánico u
orgánico. Solamente uno de los ejemplos describe la polimeri-
zación del estireno, que se lleva a cabo en una emulsión acuosa.
Los únicos compuestos halogenados mencionados como componentes
5 del catalizador en los ejemplos son el tetraclorometano y el
clorobenceno.

Además, la DAS No. 1.026.959 dice que el catalizador
usado en la polimerización de los antes mencionados compuestos
olefínicos puede ser un producto de sustitución o de adición de
10 un metal-carbonilo, que, si se desea, puede ser empleado en pre-
sencia de un compuesto halogenado. También en esta DAS sólo un
ejemplo menciona - la polimerización del estireno, que se lleva a
cabo en - una emulsión acuosa y en la cual se usa como catalizador
una mezcla de un complejo de trifenil-fosfina y níquel-carbonilo
15 con tetracloruro de carbono.

Se sabe, además por la Memoria de la patente británica
No. 1.033.161, que pueden polimerizarse compuestos vinílicos con
ayuda de un carbonilo de un metal de transición y un compuesto ha-
logenado en el cual el halógeno tiene un enlace co-valente, por
20 ejemplo tribromometano, tetraclorometano o ácido tricloroacético.

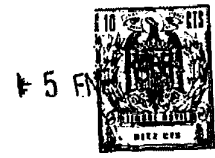
Se ha descubierto ahora que pueden polimerizarse hidro-
carburos mono-vinilaromáticos, con o sin di-olefinas conjugadas,
con buenos rendimientos, con ayuda de catalizadores preparados a
partir de ciertos compuestos de metal-carbonilo y ciertos haluros
25 metálicos.



El objeto del presente invento es crear un procedimiento que hace posible la preparación de polímeros de hidrocarburos vinilaromáticos, tales como estireno y/o α -metilestireno, o de copolímeros de uno o más hidrocarburos vinilaromáticos y una o más di-olefinas conjugadas, tales como butadieno e isopreno.

En particular, se tiene por objeto la preparación de copolímeros cauchoides de, por ejemplo, estireno y butadieno a condiciones prácticamente exentas de agua. Estos copolímeros se componen, en la mayoría de los casos, por 99-40 % en peso, de preferencia por 95-60 % en peso, de butadieno y/o isopreno y por 1-60 % en peso, de preferencia 5-40 % en peso, de estireno, estando las unidades de estireno distribuidas arbitrariamente sobre las cadenas polímeras y hallándose las unidades de butadieno por más de 50 %, de preferencia por más de 65 %, y en la mayoría de los casos por más de 80 % en la configuración cis 1-4. Este nuevo SBR, contrariamente al SBR conocido, posee en condición vulcanizada una gran resistencia al desgarramiento, así como una elongación permanente poco elevada, de menos de 8 %, por ejemplo 6 % o menos, después de una vulcanización a 150 °C durante 10 minutos, según la receta mencionada en el ejemplo 4.

Otro objeto es la preparación de copolímeros de bloques de estireno y butadieno y/o isopreno que, sin que las cadenas polímeras sean vulcanizadas, poseen muy buenas propiedades elásticas. Los catalizadores empleados según la invención son muy activos, relativamente económico y, en la mayoría de los casos,



no provocan peligro de inflamación.

El procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de polímeros de compuestos olefínicamente insaturados con ayuda de un catalizador obtenido a partir de un compuesto de metal-
5 carbonilo y un compuesto halogenado, se caracteriza porque se polimeriza un hidrocarburo mono-vinilaromático, conjuntamente o no con una di-olefina conjugada, con ayuda de un catalizador obtenido a partir de un compuesto de carbonilo de un metal de transición, y un haluro de un metal de los grupos IV a VI del
10 Sistema Periódico de Mendeleiev.

Los hidrocarburos mono-vinilaromáticos que pueden usarse de acuerdo con el invento son, de preferencia, los pertenecientes a la serie del benceno, por ejemplo estireno, α -metilestireno, vinil tolueno, vinil xileno, etil estireno, isopropil estireno y
15 butil terc. estireno, en los cuales, si se desea, uno o más átomos de hidrógeno del anillo bencénico pueden estar sustituidos por uno o más átomos de halógeno. De preferencia, se hace uso de estireno. También pueden estar presentes en el ambiente de polimerización hidrocarburos vinilaromáticos pluralmente no
20 saturados, por ejemplo divinilbenceno o hexavinilbenceno en cantidades por ejemplo inferiores a 10 % en peso con relación a la cantidad total del monómero a polimerizar.

Los dienos conjugados que pueden emplearse de acuerdo con el invento son, preferiblemente, los dienos que contienen
25 de 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, butadieno, isopreno,



2,3-dimetil butadieno-1,3, pentadieno-1,3, 2-metil pentadieno-
1,3, 4-metil pentadieno-1,3, hexadieno-1,3, hexadieno-2,4, octa-
dieno-2,4, decadieno-1,3, decadieno-3,5, undecadieno-1,3, ciclo-
pentadieno-1,3, ciclohexadieno-1,3, ciclo-octadieno-1,3, compues-
5 tos tales como heptatrieno-1,3,6, octatrieno-1,3,7, ciclo-octa-
trieno-1,3,6, ciclo-octatrieno-1,3,7 y, se desea, dienos haloge-
nados, por ejemplo cloropreno. También pueden usarse mezclas de
dienes conjugados.

Compuestos carbonílicos adecuados de metales de transi-
10 ción son, por ejemplo, níquel carbonilo-trifluoruro de fósforo,
níquel carbonilo-trifenil fosfina, dicobalto octacarbonilo, ta-
tracobalto dodecacarbonilo, cobalto carbonilo hidrógeno, hierro
pentacarbonilo, cromo hexacarbonilo, volframio hexacarbonilo,
molibdenocarbonilo, dimanganeso decacarbonilo, rutenio pentacar-
15 bonilo, osmio pentacarbonilo, di-rodio octacarbonilo, di-iridio
octacarbonilo. Pueden usarse también mezclas de compuestos de
metal carbonilo. De preferencia, se emplea un compuesto carbo-
nílico de un metal perteneciente al grupo VIII del Sistema Pe-
riódico y en particular compuestos carbonílicos de hierro cobal-
20 to, y/o níquel. Más en particular, se emplea el níquel tetracar-
bonilo sobre todo en la preparación de polímeros de estireno y
butadieno porque este compuesto produce un catalizador muy bueno
al efecto, siendo además relativamente muy económico.

Haluros adecuados de metales pertenecientes a los gru-
25 pos IV a VI del Sistema Periódico de Mendeleiev son, en general,



compuestos tales como los haluros de titanio, por ejemplo, tetra-
bromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, y tricloruro de ti-
tanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de estaño, penta-
cloruro de vanadio, oxiclорuro de vanadio, tetracloruro de anti-
5 monio, oxiclорuro de cromo, de los cuales, si así se desea uno o
más átomos de halógeno pueden reemplazarse por uno o más átomo
de hidrógeno, grupos hidroxilo o grupos alcoxi con, por ejemplo,
1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, alcoxihaluros de titanio,
así como hidroxihaluros de titanio. De preferencia se hace uso
10 de un cloruro de titanio, en particular tetracloruro de titanio.

La proporción en la cual se usan los diversos componen-
tes del catalizador puede variarse de amplios límites. En general,
la relación molar entre el compuesto carbonilo y el haluro puede
fluctuar entre 35:1 y 1:35. Puede usarse también una relación más
15 alta o más baja, pero ello no presenta ventajas adicionales.
Usualmente, la relación entre los componentes del catalizador
será más aproximadamente equimolecular, por ejemplo entre 10:1 y
1:10, ya que esto reduce el coste del catalizador. Se da prefe-
rencia a una relación que este entre 2:1 y 1:8 en particular entre
20 1:1 y 1:6.

La concentración del catalizador puede variarse dentro
de amplios límites. La expresión "concentración del catalizador"
ha de entenderse que denota la suma de las concentraciones de
los componentes del catalizador que contienen metal. En general,
25 la concentración estará entre 100 y 0,002 mmoles por litro de



medio de reacción. Si la concentración es muy baja, deberá cuidarse de que las impurezas contenidas en los materiales de partida no desactiven el catalizador.

En general, la fase líquida orgánica, enteramente o
5 casi enteramente exento de agua, puede ser un hidrocarburo líquido o licuado, por ejemplo etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano u otras fracciones del petróleo, por ejemplo queroseno; ciclohexano, iso-propil ciclohexano; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno y xileno, o hidrocar-
10 buros alifáticos, ciclo-alifáticos o aromáticos halogenados, por ejemplo, tetracloroetileno, cloruro de metilo y clorobenceno. También pueden emplearse mezclas de los compuestos arriba mencionados. De preferencia se hace uso del heptano o de una fracción de gasolina consistente principalmente en heptano, o de benceno
15 o tolueno. Sin embargo, para la descarga del calor de polimerización pueden emplearse con ventaja líquidos con un punto de ebullición poco elevado, por ejemplo pentano. Junto a, o de preferencia además de los agentes de distribución antes mencionados, pueden usarse como agentes de distribución uno o más de los monó-
20 meros a emplear - en particular el butadieno y/o estireno - u otros hidrocarburos insaturados en estado líquido. La fase líquida orgánica es esencialmente exenta de agua, de modo que no tiene más agua, que 300 % mol respecta a la cantidad de catalizador.

25 De acuerdo con el invento, la polimerización puede



llevarse a cabo a temperaturas entre -100 y $+50^{\circ}$, de preferencia entre -80 y $+30^{\circ}$.

La presión no es crítica. El procedimiento puede practicarse a presión virtualmente atmosférica o a presiones más altas, por ejemplo de 1, 2, 4, 10, 20 atm o incluso mayores. La polimerización puede efectuarse también a presiones inferiores a la atmosférica, por ejemplo de $3/4$, $1/2$, $1/4$ o $1/10$ de atm.

En la preparación de copolímeros que incorporan una diolefina conjugada, el monóxido de carbono que tiene que formarse a partir del compuesto carbonilo usado como componente del catalizador ha de evacuarse, de modo que se impida que el monóxido de carbono se combine de nuevo con el metal de transición. La formación de monóxido de carbono a partir del compuesto empleado de carbonilo se hace en presencia de un hidrocarburo, si lo quieren halogenado, con uno o más ligazones dobles carbono-carbono, por ejemplo mono-olefinas como eteno, propeno, buteno, isobuteno, 3-metilbuteno, dodeceno, estireno, ciclopenteno, diolefinas o compuestos con una o más ligazones triples carbono-carbono, por ejemplo acetileno, fenilacetileno o difenilacetileno. Una forma sencilla para eliminar el monóxido de carbono formado es la purga, continua o discontinua, del espacio en el cual se forma el monóxido de carbono, con ayuda de un gas inerte o de un vapor inerte, por ejemplo nitrógeno, hidrógeno o hidrocarburos, tales como el metano. Si la formación del monóxido de carbono tiene lugar durante la polimerización en presencia de un monó-



mero(s) líquido(s), puede ser ventado y vaporizado parte del monómero. El monómero gaseoso después de haber sido despojado del monóxido de carbono puede usarse de nuevo, por ejemplo alimentándolo, en estado líquido o no, al espacio de polimerización.

5 Otras formas de eliminar el monóxido de carbono formado son la combinación química o física y la conversión química. La formación y la eliminación del monóxido de carbono pueden hacerse también, si así lo quieren, antes de la polimerización. No es necesario separar todo el monóxido de carbono formado. Resulta

10 cosa evidente que, si se desea una elevada proporción de polimerización, el catalizador será lo más activo posible y, por tanto, se retirará la mayor cantidad posible del monóxido de carbono formado.

Para la copolimerización de por ejemplo estireno y butadieno y/o isopreno se utiliza como catalizador de preferencia tetracarbonilo de níquel y un tetrahaluro de titanio, sobre todo tetracloruro de titanio. Una característica especial de este catalizador es que los monómeros se copolimerizan con aproximadamente la misma velocidad, de modo que no es necesario que haya

15 un exceso de estireno, contrariamente a los métodos conocidos en que se halla un gran exceso de estireno. Esto simplifica considerablemente el reglaje escrupuloso de las propiedades de productos y de la polimerización, por ejemplo en la polimerización en masa de los monómeros hasta obtener una conversión

20 substancialmente completa. Los copolímeros de bloques a prepa-



rar según el invento se componen generalmente de una sucesión de un bloque de polímero de uno o más hidrocarburos mono-vinil-aromáticos - en particular un bloque de estireno (bloque S) - un bloque de polímero de una o más di-olefinas conjugadas (bloque B) y, como tercer bloque, otro bloque de polímero de uno o más hidrocarburos mono-vinilaromáticos (bloque S'). Los bloques S y S' no tienen por qué ser idénticos; pueden definir, por ejemplo, en el número de monómeros comprendidos y en peso molecular. El bloque B, que de preferencia está compuesto de butadieno y/o isopreno, puede tener una estereoespecificidad muy alta, a saber, un contenido en cis-1,4 de, por ejemplo, más del 80 %, en la mayoría de los casos más del 90 %. Los copolímeros de bloques resultantes, termoplásticos, que pueden o no estar hidrogenados en su totalidad o en parte de una manera usual, poseen de por sí propiedades elastómeras sin tener que haber sido vulcanizados.

En la preparación de los copolímeros en bloques es usual polimerizar primero el estireno y, luego, sin añadir un catalizador, polimerizar una di-olefina conjugada. En el bloque últimamente obtenido puede incorporarse también estireno. El tercer bloque (bloque S') puede obtenerse polimerizando estireno en el bloque B sin añadir un catalizador; sin embargo, es también posible tratar de tal modo el producto consistente en los bloques S y B con un catalizador adecuado que se acoplen dos cadenas de copolímeros en bloques, lo que da como resultado la formación de un copolímero en bloques consistente en los bloques S, B, B y S, en



ese orden. Si se aplica el acoplamiento la longitud de cadena del bloque B será usualmente dos veces más pequeña que cuando no hay acoplamiento. Catalizadores adecuados para uso en este acoplamiento son, por ejemplo, los ácidos de Lewis, los catalizadores que aquí mencionamos, los catalizadores de Ziegler, por ejemplo, aquéllos que pueden obtenerse añadiendo, por ejemplo, aluminio-alcoholos al haluro metálico - en particular haluro de titanio - presente en el copolímero de bloque. De preferencia, el acoplamiento se efectúa en ausencia del monómero o monómeros.

10 Usualmente, el peso molecular medio de los bloques S y S' está entre 5.000 y 35.000 y el peso molecular medio del bloque B está entre 20.000 y 200.000 dependiendo de la aplicación de los copolímeros en bloques a preparar.

15 La preparación de los polímeros puede hacerse en un proceso continuo, así como uno discontinuo si así lo quieren en varias fases. Ni las temperaturas ni los tiempos de permanencia en las diversas etapas necesitan ser iguales y estos dos factores pueden ser variados. Es posible, de la manera usual al efecto, isolar los homopolímeros, copolímeros o copolímeros en bloques, por ejemplo, por precipitación mediante líquidos en los cuales el polímero es menos soluble, si se desea en presencia de sustancias tensio-activas.

25 A los homopolímeros, copolímeros o copolímeros en bloques resultantes, si así lo quieren en la forma de la solución, pueden añadirse muchas sustancias diferentes, por ejemplo, metales tales



como hierro cobre, aluminio cargas, como creta, arcilla, negro de humo; los denominados agentes de pegajosidad; los denominados aceites extendedores; pigmentos y colorantes; estabilizadores contra UV y antioxidantes y polímeros, tales como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, copolímeros de estireno-acrílonitrilo o productos de polimerización con un bajo peso molecular de por ejemplo butadieno. De una manera muy sencilla se puede obtener una mezcla de los copolímeros cauchoides, preparados según el invento, de estireno y butadieno y/o isopreno con otros cauchos como polibutadieno, a saber mezclando los dos cauchos en forma de una solución.

Para fines especiales puede ser deseable vulcanizar los copolímeros en bloques termoplásticos, elastómeros, resultantes, a temperaturas por debajo de 250° , de preferencia a temperaturas entre 100 y 170° . Sin embargo, esta vulcanización no es esencial. Es también posible añadir fuentes de radicales libres. Los copolímeros aleatorios estireno-butadieno cauchoides pueden vulcanizarse de una manera sencilla aplicando la fórmulas y las condiciones de vulcanización normalmente usadas con los cauchos de estireno-butadieno.

Los polímeros obtenidos de acuerdo con el invento pueden recibir, si se desea, la forma de polvos, gránulos, masas grumosas, láminas, hilos o balas.

Los siguientes ejemplos pretenden aclarar el invento pero



sin limitarlo. La viscosidad específica está medida en una solución de 0,5 g de polímero en 100 cc de benceno a 20°.

La resistencia al desgarramiento se mide según NEN 5603 y la elongación permanente según NEN 5606.

EJEMPLO 1

5 En un reactor de polimerización secado equipado con termómetro, tubo de entrada de gas y condensador de reflujo, se introdujeron 765 partes en peso de gasolina, 790 partes en peso de estireno, 1 parte en peso de níquel tetracarbonilo y 2,2 partes en peso de tetracloruro de titanio, con agitación y con exclusión
10 del aire. La temperatura del líquido de polimerización se mantuvo a unos 20° por enfriamiento.

Después de 40 minutos, se detuvo la polimerización vertiendo el líquido del reactor en metanol. El poliestireno precipitado fúe luego separado por filtración, lavado y secado. La
15 cantidad de polímero obtenida fué de 370 partes en peso. Si la duración del proceso de polimerización fué ampliada a dos horas, resultaron 530 partes en peso de polímero. La viscosidad específica fué de 0,1.

EJEMPLO 2

Se repitió el ejemplo 2, con la diferencia de que se
20 usaron 520 partes en peso de gasolina y 160 partes en peso de estireno. Después de un tiempo de polimerización de una hora, se había polimerizado el 92 % del estireno. La viscosidad específica del polímero fué de 0,4.



EJEMPLO 3

Se repitió el ejemplo 1, con la diferencia de que se usaron 382 partes de gasolina en peso como agente de distribución. La temperatura de polimerización fué desde -25° a $+27^{\circ}$. Después de un tiempo de polimerización de 20 minutos, se obtuvieron
5 400 partes en peso de poliestireno.

EJEMPLO 4

En los aparatos del ejemplo 1 a una mezcla de 120 partes en peso de butadieno, 30 partes en peso de estireno, y 6 partes en peso de divinilbenceno se añaden 0,085 partes en peso de tetracarbonilo de níquel y 0,475 partes en peso de tetracloruro de
10 titano. Durante la polimerización entera se mantiene la temperatura en 0°C . El reactor fue purgado en forma continua con una corriente seca de nitrógeno.

Después de obtener una solución muy viscosa se dosifica otra vez butadieno, estireno divinilbenceno en la misma relación
15 ponderal. Después de llegar a ser de nuevo muy viscosa la solución, por la copolimeración continuando, se termina la polimerización por medio de metanol. Se obtienen 56 partes en peso de copolímero que se compone por 19 % en peso de estireno.

Se ha demostrado por medio de un examen que todo el
20 estireno en el copolímero está distribuido arbitrariamente sobre la cadena de polímero. El contenido en cis 1-4 de las unidades de butadieno, según mediciones infra-rojo, es de más de 80 %.

La viscosidad Mooney (ML 4'/100 $^{\circ}\text{C}$) es de 40. Empleando



la siguiente receta de vulcanización:

		Composición A
	copolímero	100 partes en peso
	óxido de cinc	3 partes en peso
5	ácido de estearina	2 partes en peso
	hollín	50 partes en peso
	"extender oil"	15 partes en peso
	acelerador (N-cyclohexil-2-benctiazolo sulfenamida)	1 parte en peso
	azufre	1,75 partes en peso
10	se determinan las siguientes propiedades después de una vulcanización a 150 °C durante 10 minutos.	

		<u>Composición A</u>	<u>Composición B</u>
	Rigidez 300 % (kg/cm ²)	83	34
	Dureza (shore A)	63	54
15	Resistencia al desgarramiento (kg/cm ²)	92	-
	Elongación permanente (%)	6	11

A fines de comparación se vulcaniza un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización de la emulsión (ML 4'/100 °C: 54) 23,5 % en peso de estireno, contenido en cis 1-4 de las unidades de butadieno es de 80 %, aplicando la misma receta de vulcanización y bajo las mismas condiciones (composición B). Resulta que la elongación permanente y la rigidez son muy inferiores a las del copolímero obtenido según la invención.

EJEMPLO 5

25 Se repite el ejemplo 4, sin embargo se omite el divi-



nilbenceno. Después de elaborar la mezcla de polimerización se obtienen 54 g de copolímero, componiéndose por 20 % en peso de estireno. Resultó que todas las unidades de estireno en el copolímero están arbitrariamente divididas sobre las cadenas de polímero. El contenido en cis 1-4 de las unidades de butadieno es de más de 80 %. La viscosidad Mooney es de 56.

Aplicando la misma receta de vulcanización del ejemplo 4 se determinan las siguientes propiedades después de una vulcanización a 150 °C durante 10 minutos (composición C):

	<u>Composición C</u>	<u>Composición D</u>
Rigidez 300 % (kg/cm ²)	91	61
Dureza (shore A)	65	67
Resistencia al desgarramiento (kg/cm ²)	86	65
Elongación permanente (%)	6	35

A fines de comparación se vulcaniza un copolímero de estireno-butadieno, obtenido por polimerización de solución, aplicando un catalizador basado sobre litio (ML 4'/100 °C: 56) 25 % en peso de estireno; contenido en cis 1-4 de las unidades de butadieno es de 32 %, aplicando la misma receta de vulcanización y bajo las mismas condiciones (composición D). Resulta que la elongación permanente y la rigidez son muy inferiores a las del copolímero obtenido según el invento. También la resistencia al desgarramiento en el copolímero conocido se encuentra a un nivel más bajo.

EJEMPLO 6

Se repitió el ejemplo 4, esta vez con 190 partes en peso



gasolina y 260 partes en peso de estireno. La temperatura del líquido de polimerización se mantuvo entre 0 y -30° . Después de un periodo de polimerización de 15 minutos, en el cual se formó una pasta de polímero muy viscosa, se alimentaron en el reactor
5 2.000 partes en peso de gasolina saturada con butadieno. Luego, se alimentó butadieno en exceso a unos 20° durante 2 horas. Luego, el catalizador fué desactivado y eliminado por lavado y el polímero fué coagulado y secado. El polímero resultante contenía 47 % en peso de estireno y 53 % en peso de butadieno. El contenido en cis 1-4 de las unidades de butadieno fué más de 80 %.

EJEMPLO 7

En un reactor de polimerización equipado con termómetro, tubo de entrada de gas, agitador y condensador de reflujo, se introdujeron sucesivamente 190 partes en peso de gasolina, 130 partes en peso de estireno, 2,2 partes en peso de tetracloruro de
15 titanio y 1 parte en peso de níquel tetracarbonilo. El reactor fue purgado en forma continua con una corriente seca de nitrógeno. A una temperatura de -20° , se efectuó la polimerización durante un cuarto de hora. Luego se alimentaron en el reactor 2.000 partes en peso de gasolina saturada con butadieno a 20° y la polimerización se continuó a 25° con introducción de butadieno en exceso.
20 A continuación, se expulsó el butadieno desde el recipiente agitado por medio de nitrógeno y se añadieron 500 partes en peso de estireno a la mitad de la solución continuándose la polimerización luego durante otra hora.



La otra mitad de la solución fué transferida bajo
nitrógeno a otro recipiente agitado y calentada a 80° con agita-
ción y paso de nitrógeno, de modo que se eliminara el butadieno
restante. A continuación, se añadieron dos partes en peso de
5 hidruro de aluminio di-isobutilo y se continuó la agitación
durante 15 minutos a 80° .

Después de que el catalizador hubo sido desactivado y
eliminado por lavado y que se hubo coagulado el polímero, los
polímeros obtenidos en ambos casos mostraron una vuelta rápida
10 a su forma original después de haber sido alargados en 250 % de
la longitud original durante 5 minutos. La deformación permanente
fué menor del 10 % de la longitud original.



5 EN

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 5 de Enero de 1.967, con el número 67.00205, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

- 10 1.- Un procedimiento de preparar polímeros de compuestos olefinicamente insaturados con ayuda de un catalizador obtenido a partir de un compuesto de metal carbonilo y un compuesto halogenado, caracterizándose este procedimiento porque un hidrocarburo mono-vinil aromático,
- 15 conjuntamente o no con una diolefina conjugada, es polimerizado con ayuda de un catalizador añadiendo conjuntamente un compuesto de carbonilo de un metal de transición y un haluro de un metal de los grupos IV a VI del Sistema Periódico de Mendeleiev.
- 20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la polimerización se hace en una fase líquida orgánica.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado porque el hidrocarburo mono-vinil aromático usado es estireno.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diolefina conjugada usada es butadieno y/o isopreno.

10 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como compuesto carbonilo de un metal de transición se usa un compuesto carbonilo de un metal del grupo VIII del Sistema Periódico.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se usan compuestos carbonilo de hierro, cobalto y/o níquel.

15 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se usa níquel tetracarbonilo.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se usan uno o más haluros de titanio como haluro de un metal de los grupos IV a VI del Sistema Periódico de Mendeleiev.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el haluro de titanio usado es cloruro de titanio.

25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el cloruro de titanio usado es tetracloruro de titanio.

11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto carbonilo y el haluro está entre 35:1 y 1:35.

30 12.- Un procedimiento según cualquiera de las



17 MA

reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la concentración del catalizador está entre 100 y 0,002 moles por litro de medio de reacción.

5 13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo a temperaturas entre -100 y +50°.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo entre -80 y + 30°.

10 15.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se preparan copolímeros de uno más hidrocarburos mono-vinil - aromáticos con una o más di-olefinas conjugadas, en cuya preparación el monóxido de carbono formado a partir del compuesto carbonilo usado como componente del catalizador es retirado en su totalidad o en parte.

15 16.- Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se preparan copolímeros de bloques de uno o más hidrocarburos mono-vinil aromáticos con una o más di-olefinas conjugadas.

20 17.- Procedimiento de vulcanización de un copolímero insaturado por medio de un agente de vulcanización que contiene azufre, caracterizado porque se parte de un copolímero aleatorio obtenido por el procedimiento según la reivindicación 15 o, eventualmente, de un copolímero de bloques obtenido por el procedimiento de la reivindicación 16.

25 18.- Un procedimiento de preparar polímeros de compuestos olefinicamente insaturados.

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



17 MAR

tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 17 MAR. 1969

P.A.

5