

231396

PATENTE DE INVENCION  
=====

CASE 21-N  
=====

17 00



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de un polímero sintético  
"de butadieno".

=====

SOLICITANTES: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad  
norteamericana, domiciliada en AKRON, Ohio, Estados  
Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a nuevos polímeros  
sintéticos y, más especialmente, a polímeros de butadieno  
y estireno dotados de propiedades físicas y químicas  
nuevas.

5. La copolimerización de butadieno con estireno  
por técnicas de emulsión, se ha utilizado en alto grado  
durante los últimos 20 años, para proporcionar cauchos



sintéticos del tipo GR-S.

Estos polímeros de emulsión son de estructura esencialmente trans-1,4; la parte diolefínica del polímero contiene, aproximadamente, 84% de producto de adición

5. trans-1,4, 18% de producto de adición cis-1,4 y 18% de producto de adición 1,2 realizado el análisis mediante la técnica infra-roja. En el campo de las polimerizaciones catalizadas con metal alcalino, se ha realizado una labor experimental considerable durante los últimos 25 años.
10. Excepto por una pequeña cantidad de trabajos de laboratorio, toda esta actividad se ha relacionado con el empleo de sodio metálico como catalizador. Con respecto al empleo del litio metálico como catalizador de polimerización en el campo del caucho sintético, se han dado a conocer
15. muy pocos trabajos, en parte a causa de que el litio no ha podido encontrarse fácilmente con anterioridad, y además porque la polimerización intentada en presencia de litio como catalizador, generalmente ha parecido desarrollarse a un ritmo muy inferior al de las polimerizaciones catalizadas con sodio. Los copolímeros de
20. butadieno y estireno, polimerizados con sodio, se sabe también que son esencialmente polímeros de adición esencialmente trans-1,4; su parte diolefínica contiene alrededor de 10% en peso de producto de adición cis-1,4
25. y alrededor de 60% de producto de adición 1,2.

De acuerdo con este invento, se ha descubierto que se obtienen copolímeros butadieno-estireno de propiedades extraordinarias, polimerizando butadieno-1,3 y estireno en presencia de un catalizador a base de litio,

30. a condición de emplearse técnicas adecuadas, de acuerdo



con este invento.

- Los polímeros sintéticos preferidos de este invento, contienen de 5 a 50% de estireno aproximadamente y, por tanto, alrededor de 95 a 50% de butadieno. Sin embargo,
5. todos los copolímeros de butadieno y estireno obtenidos mediante un catalizador a base de litio, están comprendidos en el alcance de este invento y presentan propiedades nuevas e interesantes. Los copolímeros preferidos de este invento, presentan propiedades muy acusadas y sorprendentes a temperaturas extremadamente bajas. Los copolímeros
10. preferidos de este invento tienen, en frío, propiedades apreciablemente superiores a los polímeros GR-S (copolímeros mucilaginosos o elastómeros butadieno-estireno polimerizados en emulsión acuosa y que comprenden tanto los polimerizados
15. alrededor de 50° C., como los llamados LTP polimerizados a 5° o a temperatura inferior) y a los copolímeros butadieno-estireno similares obtenidos por polimerización con sodio metálico.

- Se ha observado con sorpresa, que las partes
20. diolefínicas de los copolímeros preferidos de este invento, examinados con análisis infra-rojo, muestran tener microestructura de, por lo menos, alrededor de 23% de producto de adición cis-1,4 y no más de 15% aproximadamente de producto de adición 1,2. Aunque no se trata de restringir
25. este invento a ninguna hipótesis o teoría especial, se cree que a la microestructura poco común de los polímeros de este invento se deben las propiedades poco corrientes de estos polímeros.

- Por "catalizador a base de litio" tal como en
30. esta memoria se emplea se indica el litio metálico y/o

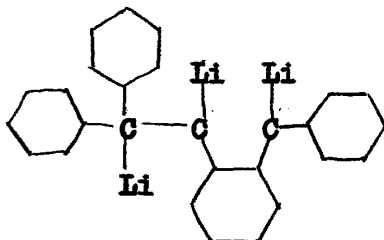


- compuestos organo-líticos. "Compuestos organo-líticos" tal como aquí se emplea, comprende distintos litio-hidrocarburos que, por ejemplo, son: Compuestos litio-alkilo, tales como litio-metilo, litio-etilo, litio-butilo, litio-amilo,
5. litio-hexilo, litio-2-etil-hexilo y litio-n-hexildecilo. Además de los compuestos de litio alifáticos saturados, son también adecuados los compuestos no-saturados tales como: litio-alilo, litio-metalilo y similares. Son también apropiados los compuestos arílicos, alkarílicos y aralkilicos
10. de litio, tales como el litio-fenilo, los distintos litio-tolilos y litio-xililos, el litio alfa- y beta-naftilo y similares. Son apropiadas también las mezclas de los distintos compuestos hidrocarburo-litio. Por ejemplo puede prepararse un catalizador haciendo reaccionar un compuesto
15. inicial hidrocarburo-litio, sucesivamente con un alcohol y con una olefina tal como el isopropileno (o sea una técnica análoga a la técnica "Alfin" ) por cuyo medio una proporción mayor o menor del litio del hidrocarburo inicial pasa a formar un litio-alkoxido y un nuevo compuesto
20. organo-lítico con la olefina. Constituyen compuestos hidrocarburo-litio adicionales, los compuestos hidrocarbures-polilíticos, tales como por ejemplo cualquier hidrocarburo que contenga de la 40 átomos de carbono aproximadamente, en el que el litio haya sustituido varios átomos de hidrógeno.
25. Los ejemplos de compuestos hidrocarburo-polilitio adecuados son los compuestos dilitio-alkileno, tales como el dilitio-metileno, dilitio-etileno, dilitio-trimetileno, dilitio-pentametileno, dilitio-hexametileno, dilitio-decametileno, dilitio-octadecametileno y 1,2-dilitio-propano. Otros
30. hidrocarburos polilíticos adecuados son el polilitio-arile



los compuestos aralkílicos y alkarílicos, tales como 1,4-dilitio-benceno, 1,5-dilitio-naftaleno, 1,2-dilitio-1,3-trifenil-propano, el compuesto de la fórmula

5.



10.

y similares. Son también apropiados los hidrocarburos tri-líticos y superiores, tales como el 1,3,5-trilitio-pentano o 1,3,5-trilitio-benceno. Otros compuestos organo-líticos comprenden las distintas litio-hidrocarburo-amidas. Debe tenerse presente que el litio metálico o los distintos compuestos organo-líticos son adecuados para la producción de los polímeros a que este invento se refiere, tanto cuando se usan solos, como empleados conjuntamente.

15.

En cuando a la cantidad de catalizador, en general, cuanto mayor sea la proporción en que el mismo se use, tanto más rápidamente se realizará la polimerización y tanto menor será el peso molecular del producto. En general, debe emplearse una proporción de catalizador tal que contenga de 0,001 a 1,0 g. de litio aproximadamente por cada 100 g. de monómero en la mezcla de polimerización. Con preferencia, se utilizará la menor cantidad posible de catalizador que, a menudo, contendrá alrededor de

20.

25.



metales distintos del litio, producen polímeros completamente diferentes de los que constituyen el objeto de este invento.

- La reacción puede realizarse por medio de técnicas de polimerización masiva, en las que el butadieno y el estireno, en forma prácticamente no diluida se pone en contacto con el catalizador, o aplicando técnicas de solución, en las que el butadieno y el estireno se disuelven en un disolvente inerte adecuado, y se pone en contacto con el catalizador. La temperatura de polimerización puede variar entre límites muy amplios, por ejemplo de 0° C. o inferior hasta alrededor de 100° C. El butadieno y el estireno se encuentran en fase líquida o de vapor, según la temperatura y la presión empleadas.
5. PREPARACION DEL CATALIZADOR - En el caso de que el catalizador haya de ser el litio metálico, el metal se funde, se sumerge por ejemplo en vaselina, y la masa fundida se somete, mientras se mantiene por encima del punto de fusión del litio, a una agitación a velocidad elevada, en una atmósfera inerte, para producir litio metálico finamente dividido, dispersado en la vaselina de petróleo, cuya misión es la de impedir que el aire entre en contacto con el litio metálico; es también adecuado cualquier otro medio que realice esta función, tal como otros hidrocarburos inertes disolventes que hiervan por encima de 200° C. tal como el aceite mineral, la parafina y similares. La preparación del catalizador debe llevarse a cabo en un recipiente cerrado de material no-reactivo, tal como el acero inoxidable/ <sup>o similar.</sup> Convenientemente, un agitador muy rápido proporciona la agitación. Debe tenerse presente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- que la agitación a velocidad elevada tiene por objeto reducir el tamaño de las partículas del litio metálico y que cualquier medio, distinto de la agitación, que dé por resultado litio metálico finamente dividido, es también aplicable. Se han obtenido resultados excelentes con dispersiones de catalizador obtenidas como acaba de indicarse, en las que las dispersiones contenían aproximadamente 35% de litio metálico y las partículas de este metal eran de un diámetro medio de unas  $20 \mu$  o de una extensión superficial de alrededor de  $1 \text{ m}^2$  por gramo.
- 5.
- 10.
- Los compuestos organo-líticos adecuados como catalizadores en la aplicación práctica de este invento, se obtienen de cualquier modo deseado. Una preparación conveniente de litio-hidrocarburos implica la reacción del litio metálico con un haluro de un hidrocarburo. A diferencia de los compuestos hidrocarburo-metal de los metales alcalinos distintos del litio, la acción catalítica del catalizador litio-hidrocarburo empleado en este invento
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- no parece ser afectada por la presencia de otros compuestos de sales de metales alcalinos. Por ejemplo, en la síntesis de compuestos metal-alcalino-hidrocarburo, se producen como sub-productos haluros de metal alcalino. Análogamente, en el catalizador preparado por la técnica Alfin antes mencionada, se hallan presentes alkóxidos de metal alcalino. En la catálisis de polimerización con derivados hidrocarburo-metal de metales distintos del litio, estas sales extrañas o esporádicas ejercen efectos considerables y, en muchos casos, esenciales. En la aplicación práctica de este invento, no parece que estas



sales esporádicas tengan efecto alguno de ninguna clase; pueden dejarse en el catalizador hidrocarburo-litio, o dejarse posar o sedimentar, sin cambiar apreciablemente la acción del catalizador. En el caso de que se desée

5. emplear una amida de hidrocarburo-litio, como catalizador puede prepararse fácilmente este compuesto haciendo reaccionar un hidrocarburo-litio con una amina secundaria para producir la amida correspondiente.

CONCENTRACION DE HUMEDAD OXIGENO Y AIRE.-

10. En la zona de polimerización, la humedad ha de mantenerse en un mínimo, dado que tiende a consumir catalizador. El oxígeno, el nitrógeno y otros componentes del aire, se ha comprobado que inhiben la polimerización y, consiguientemente, deben mantenerse alejados de la zona de
15. reacción en cuanto sea posible. Estos materiales, gaseosos, se eliminan convenientemente haciendo hervir la carga a polimerizar y dejando escapar una parte (por ejemplo alrededor del 10% de la misma) del recipiente de polimerización, antes de cerrar éste y llevar a cabo la operación.
20. Debe evitarse especialmente la presencia de compuestos orgánicos oxigenados y nitrogenados, tales como éteres, ésteres, aminas y similares que corrientemente se consideran componentes esenciales de los sistemas catalizadores de metal alcalino; estos compuestos han de excluirse
25. rigurosamente de las mezclas de reacción de este invento.

TEMPERATURA - Se ha comprobado que el peso molecular y la proporción de estructura cis-1,4 de los polímeros de acuerdo con este invento, tienden a aumentar cuando disminuyen la temperatura de polimerización. Además, la reacción es

30. muy difícil de controlar a temperaturas elevadas, especial-



mente cuando se emplean monómeros de pureza elevada, Consiguientemente, dentro de los límites de temperatura antes indicados, es conveniente operar a una temperatura tan baja como se pueda.

- 5. Las cantidades de adiciones cis-1,4, trans-1,4, 1,2 y estireno en los polímeros, se determinan mejor por un análisis infrarrojo. Las cantidades relativas de las cuatro estructuras citadas se averiguan midiendo las intensidades de las bandas infrarrojas de absorción a 14,70, 10,34, 10,98 y 14,29 micrones, para los cuatro tipos de estructuras en el orden antes indicado y sustituyendo estos valores en las ecuaciones.

$$(1) D^i = e^i_1 C_1 + e^i_2 C_2 + e^i_3 C_3 + e^i_4 C_4$$

en la que  $D^i$  = absorbancia (densidad óptica) del polímero para la longitud de onda  $i$

15.

$e^i_{1,2,3 \text{ ó } 4}$  = poderes absorbentes de las diferentes estructuras para la longitud de onda  $i$ ; los subíndices 1,2,3 ó 4 se refieren a las distintas estructuras componentes, y

20.

$C_{1,2,3 \text{ ó } 4}$  = concentraciones de las distintas estructuras; los subíndices 1,2,3 ó 4 se refieren a las diferentes estructuras componentes.

25.

Las cuatro ecuaciones obtenidas de este modo, se resolvieron para  $C_1, C_2, C_3$  y  $C_4$ , valores de las concentraciones de las adiciones cis-1,4, trans-1,4, 1,2 y estireno, componentes del polímero.

30.

Las longitudes de onda máximas escogidas, y los valores de los poderes absorbentes  $e^i$  para estas longitudes de onda, para las distintas estructuras, figuran en la tabla siguiente:



PODERES ABSORBENTES MOLECULARES e <sup>i</sup> A LONGITUDES DE ONDA DE:				
ESTRUCTURAS	14,70 micrones.	10,34 micrones.	10,98 micrones.	14,29 micrones.
5. Adición 1,2	1,2	7,4	145,0	1,4
Adición <u>cis</u> -1,4	23,0	9,5	4,4	25,0
Adición <u>trans</u> -1,4	2,4	109,0	3,0	2,3
Estireno	1,1	3,4	7,2	154,0

- Los valores de los porcentajes para los distintos tipos de productos de adición y estireno, basados en el polímero total, se obtienen dividiendo la concentración absoluta de cada tipo de componente por la suma de concentraciones de los cuatro tipos de componentes (1,2-; cis-; trans- y estireno) determinadas, y multiplicando por 100%. Con objeto de discernir la exactitud de la determinación, se busca la no-saturación total; éste es el cociente de la suma de las concentraciones de los distintos componentes encontrados por el análisis infrarrojo, dividida por la concentración de la solución usada en el análisis, que se encuentra determinando los sólidos totales. En los ejemplos detallados que figuran a continuación, el porcentaje de estireno se considera como anteriormente (basado en el polímero total); el porcentaje de los demás componentes (que realmente son componentes de la parte diolefínica del polímero) del polímero, se considera sin embargo en cada caso como tanto por ciento de la parte de butadieno del polímero. La parte de butadieno del polímero, constituye el valor obtenido restando de 100 el porcentaje de estireno (basado en el polímero total).
- El porcentaje de cada uno de los demás componentes (basado solamente en la parte de butadieno del polímero) se obtiene consiguientemente en cada caso, dividiendo el



porcentaje del componente (basado en el polímero total) por el número obtenido restando de 100 el porcentaje de estireno (basado en el polímero total) y multiplicando por 100 la cifra así obtenida.

5. MACROESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS DE ESTE INVENTO.- Las cifras de viscosidad inherente que figuran más adelante, se obtienen por el procedimiento de G.D. Sands y B.L. JOHNSON, "Industrial and Engineering Chemistry" Vol.19 pág. 261 (1.947).
10. OPERACIONES DE POLIMERIZACION Y OBTENCION DEL POLIMERO.- Para operaciones de laboratorio en pequeña escala, las reacciones de polimerización se realizan convenientemente en botellas de vidrio cerradas con tapones de corona revestidos con pan de aluminio u otro material
15. inerte y flexible en planchas. Antes de emplearlas, las botellas han de secarse por ejemplo por flameado e inundación con helio, argón u otro gas inerte. A menudo es conveniente, aunque los monómeros y el disolvente (si se emplea) se hayan purificado previamente, por ejemplo por reflujo y destilación
20. sobre sodio metálico, someter estos materiales a una última purificación antes de cargarlos, por ejemplo haciéndolos pasar a través de una columna de adsorción de gel de sílice, durante la carga. Los disolventes preferidos
25. son los hidrocarburos disolventes alifáticos y aromáticos, tales como el pentano, hexano, el heptano, el éter de petróleo, benceno, ciclopentano, ciclohexano y similares. Durante la carga, para evitar el contacto del oxígeno con el monómero, en las botellas se mantiene con preferencia una atmósfera de gas inerte, tal como helio,
30. argón o análogo, y corrientemente convendrá completar



- la purga de oxígeno del sistema, dejando que una parte de los monómeros se evapore con la botella tapada flojamente. La dispersión de catalizador se añade por cualquier medio adecuado y comunmente se introduce la última inmediatamente antes de cerrar la botella. La botella cerrada puede colocarse en una rueda polimerizadora, dispuesta para sumergir y hacer girar la botella en un baño de agua a la temperatura de polimerización deseada, o bien, después de una sacudida breve u otra agitación, para
5. mezclar el catalizador y otros productos, la botella puede dejarse permanecer en reposo en un medio mantenido a la temperatura de polimerización deseada. Corrientemente es necesario romper la botella, terminada la polimerización, para sacar el polímero. Dado que este no contiene antioxidante, puede oxidarse. Un método preferido de resguardar el polímero de la oxidación, consiste en sumergirlo en una solución en metanol, isopropanol u otro alcohol, de un antioxidante y en agitar la mezcla. El alcohol sirve como vehículo para distribuir el antioxidante, y como agente
10. para destruir el catalizador. El polímero separado se lava luego preferentemente con agua en un molino lavador, corrientemente con adición de otros agentes estabilizadores, y se seca.
15. En las polimerizaciones en gran escala, de acuerdo con este invento, han de utilizarse técnicas correspondientes. Comunmente, la reacción debe llevarse a cabo en un autoclave cerrado provisto de envoltura de transmisión de calor, y dotado de un agitador rotativo. La evitación de la contaminación por el oxígeno, se consigue
20. muy fácilmente evacuando el recipiente antes de cargar
- 25.
- 30.



- los monómeros y otros ingredientes de polimerización, y evaporando y expulsando una parte de la carga para eliminar cualquier traza de oxígeno presente. Como precaución para la pureza del monómero, en la conducción de carga se inserta con preferencia una columna de adsorción, de gel de sílice u otro cuerpo adecuado. El catalizador, con preferencia, se carga en último lugar, convenientemente desde un recipiente auxiliar de carga sometido a presión con un gas inerte y que comunica con el recipiente de polimerización a través de una tubería dotada de válvulas. Para ayudar a regular la temperatura, es conveniente disponer un condensador de reflujo. Al terminar la polimerización, la masa a ella sometida se extrae, se sumerge en metanol, isopropanol u otro alcohol que contenga un antioxidante, se agita con este cuerpo para precipitar el polímero, destruir el catalizador e incorporar el antioxidante. La masa precipitada se muele o malaxa con agua en un molino lavador para eliminar el alcohol, y durante esta operación se incorpora antioxidante adicional. El producto se seca a continuación para almacenarlo y utilizarlo.

Haciendo referencia a los ejemplos detallados siguientes, puede conseguirse una comprensión más completa de este invento.

EJEMPLO 1 -

25. Se polimerizó a 70° C. la mezcla siguiente:
- |   | Partes en peso |
|---|----------------|
| Butadieno                                       | 51             |
| Estireno  | 49             |
| Ciclohexano                                     | 50             |
| Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato) | 1              |

30.

El análisis infrarrojo mostró que el polímero contenía 39,3% de estireno (basado en el polímero total) y los productos de adición siguientes: 29,6% cis-1,4;



57,6% trans-1,4 y 12,8% de 1,2 (basados en la parte diénica del polímero).

EJEMPLO 2 -

Se polimerizó a 70° C. la mezcla siguiente:

	Partes en peso
5. Butadieno	90
Estireno	10
Ciclohexano	200
10. Litio (dispersión al 35% en petrolato)	1

El polímero resultante tenía un 3,6% de gel, una viscosidad inherente de 3,14% y, el análisis infra-rojo demostró que contenía 14,8 %de estireno (con respecto al polímero total), y los productos de adición siguientes, con respecto a la parte diénica del polímero: 29,8% cis-1,4; 58,3% trans-1,4 y 11,9% de 1,2.

EJEMPLO 3 -

Se polimerizó a 50° C., la mezcla siguiente:

	Partes en peso
20. Butadieno	71,7
Estireno	28,3
Ciclohexano	200,0
Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	1,0

25. El polímero resultante, según el análisis infra-rojo, contenía 39,1% de estireno (con respecto al polímero total) y los productos de adición siguientes: 27,9% cis-1,4; 60% trans-1,4 y 12,3% del 1,2 (con respecto a la parte diénica del polímero).

EJEMPLO 4 -

Se polimerizó a 70° C. la mezcla siguiente:

	Partes en peso
35. Butadieno	78
Estireno	28
Ciclohexano	300
Litio (dispersión al 35% en petrolato)	1



El análisis infra-rojo demostró que el polímero resultante contenía 18% de estireno (con respecto al polímero total) y los productos de adición siguientes: 29,4% cis-1,4; 57,7% trans-1,4 y 12,9% de 1,2 (con respecto a la parte diénica del polímero).

5.

EJEMPLO 5.-

Se polimerizó a 70° C., la mezcla siguiente:

		Partes en peso
10.	Butadieno	90
	Estireno	10
	Ciclohexano	300
	Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	1

El análisis infra-rojo indicó que el polímero resultante contenía 8% de estireno (con respecto al polímero total) y 37,5% producto de adición cis-1,4; 50,5% trans-1,4 y 12% de 1,2 (con respecto a la parte diénica del polímero).

15.

EJEMPLO 6 -

Se polimerizó a 50° C. la mezcla siguiente:

		Partes en peso
25.	Butadieno	85,00
	Estireno	15,00
	Eter de petróleo	300,00
	Dilitio-pentametileno	0,15

El análisis infra-rojo mostró que el polímero tenía 20,2% de estireno (con respecto al polímero total) y los productos de adición siguientes: 23,2% cis-1,4; 66,5% trans-1,4 y 10,4% de 1,2.

30.

EJEMPLO 7 -

Se polimerizó a 70° C. la mezcla siguiente:

		Partes en peso
35.	Butadieno	60
	Estireno	40
	Ciclohexano	250
	Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	1



El polímero resultante tenía un valor Mooney ML<sub>4</sub> de 130. El análisis infra-rojo mostró que el polímero tenía el 36,3% de estireno (con respecto al polímero total) y los productos de adición siguientes:

5. 27,6% cis-1,4 ; 60,5 % trans-1,4 y 11,9% de 1,2 (con respecto a la parte diénica del polímero.

El polímero del Ejemplo 7 se preparó y curó de acuerdo con la fórmula siguiente:

		Partes en peso
10.	Polímero	100,0
	Negro de humo	20,0
	Oxido de cinc	4,0
	Acido esteárico	1,5
	Plastificante	8,0
15.	Azufre	3,0
	Acelerador	0,7
	Activador	0,9
	Antioxidante	1,2

20. Se prepararon y curaron de modo análogo copolímeros típicos butadieno-estireno obtenidos por polimerización en emulsión (polímero GR-S de baja temperatura 76,5-23,5 butadieno-estireno) y un copolímero butadieno-estireno 75-25 obtenido por polimerización con sodio. Las propiedades físicas de estos compuestos se
25. obtuvieron en las mejores condiciones y figuran en la tabla siguiente:

T A B L A

	<u>Polímero del invento</u>	<u>GR-S LTP</u>	<u>Polímero sódico</u>
5. Módulo 300% libras/pulgada <sup>2</sup>	1000	550	525
Tensión a la rotura id.	1150	1900	1150
Elongación a la rotura, %	420	520	460
<u>Módulo de flexión de Young (1)</u>			
10. Temperatura °C, para 10 <sup>4</sup> libras/pulgada <sup>2</sup>	-65	-40	-25

Con referencia a los datos anteriores, se observa que las propiedades fuerza-esfuerzo del polímero de acuerdo con este invento son comparables a las propiedades análogas de un polímero LTP, GR-S o de un polímero sódico. Las propiedades en frío del polímero de este invento, sin embargo, son sobresalientes, como indica el resultado de los ensayos del Módulo de flexión de Young. Estas excelencias aumentan por el hecho de que el contenido de estireno del polímero de este invento es, en este caso, apreciablemente superior a la proporción de estireno del polímero de emulsión GR-S y del polímero sódico.

El polímero del Ejemplo 4 anterior se preparó y ensayó en una fórmula clásica para cierre de recipiente de combustible. El obturador resultante se comportó perfectamente a -55° C. Los polímeros de este invento, a causa de sus propiedades poco corrientes, se adaptan de modo especial a otras muchas aplicaciones que implican condiciones de temperatura extremadamente fría, tales como cubiertas y cámaras, mangueras, almohadillado de caucho, monturas y similares.

(1) Medido de acuerdo con la patente Norteamericana Liska y Grover nº 2.404.584.



N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente iniciadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 1<sup>a</sup> de Noviembre de 1956, n<sup>o</sup> Ser. 544.352, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo
10. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno y estireno, caracterizado por prepararse polimerizando butadieno-1,3 y estireno en presencia de un catalizador a base de litio.
20. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por prepararse polimerizando butadieno-1,3 y estireno en presencia de litio metálico.
25. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por prepararse polimerizando butadieno-1,3 y estireno en presencia de un compuesto organo-lítico.
30. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por comprender el polimerizar una mezcla de butadieno-1,3 y estireno, en presencia de un catalizador a base de litio.



5. 5<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por comprender el poner en contacto una mezcla de butadieno-1,3 y estireno, en solución en un disolvente inerte, con un catalizador a base de litio.
10. 6<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por comprender la preparación de un copolímero butadieno-estireno cuya parte butadiénica contenga, según el análisis infra-rojo, por lo menos alrededor de 23% cis-1,4 y no más de alrededor del 15% de productos de adición 1,2 y por obtenerse dicho producto poniendo en contacto una mezcla de butadieno-1,3 y estireno con un catalizador a base de litio.
15. 7<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por permitir la preparación de un copolímero de alrededor de 95% a 50% de butadieno y, correspondientemente, 5% a 50% aproximadamente de estireno, formado por contacto de una mezcla de butadieno-1,3 y estireno con un catalizador a base de litio.
20. 8<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por permitir la preparación de un copolímero mucilaginoso vulcanizado, de butadieno y estireno, adecuado para aplicaciones en zonas muy frías y que se forma polimerizando butadieno-1,3 y estireno por medio de un catalizador a base de litio.
25. 9<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno, caracterizado por comprender el polimerizar una mezcla de butadieno-1,3 y estireno por medio de un catalizador organo-lítico.
30. 10<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero

231396

17 OCT



sintético de butadieno, caracterizado por permitir la preparación de un copolímero de butadieno-1,3 y estireno, cuya parte diénica contiene, por análisis infra-rojo, por lo menos alrededor de 23% de producto de adición cis-1,4 y no más de alrededor del 15% del producto de adición 1,2.

5.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de un polímero sintético de butadieno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 OCT. 1956

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P.P