

29 OCT. 1963

P-25.017

A 71.938
Case 11.853 MB (AMS)



289967

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 13 de julio de 1.963, con el nº 289.967

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad nortea-
mericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, E.U.A.

por:

" PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN POLIMERO CONJUGADO DE
DIENO "

Este invento se refiere a un método mejorado para
la preparación de polímeros diénicos conjugados. En
otro aspecto, se refiere a un polímero diénico conju-
gado preparado en presencia de un iniciador organolít-
tico y que tiene tendencia reducida al flujo frío.

5

Muchos polímeros de dienos conjugados preparados
en presencia de un iniciador organolítico tienen una
fuerte tendencia a fluir en estado no vulcanizado o
curado. Esta tendencia al flujo frío se hace particu-
larmente manifiesta si el valor Mooney del polímero

10



está por debajo de 30 (ML-4 a 100 ° C.).

El flujo frío tiene lugar en estos polímeros únicamente mientras están en el estado no vulcanizado. Por tanto, es posible crear enlaces tridimensionales en las moléculas de los polímeros tal como se hace por el vulcanizado corriente con el fin de reducir el flujo frío. Este modo de resolver el problema no conviene cuando los polímeros han de entrar posteriormente a formar parte de composiciones en el equipo de masticación. La formación de cantidades relativamente altas de gel como consecuencia del enlace tridimensional disminuye considerablemente la facilidad con que los polímeros pueden mezclarse y trabajarse con otros materiales. Por consiguiente, es muy conveniente encontrar un método por el que puede disminuirse la tendencia de estos polímeros diénicos conjugados al flujo frío sin formación de gel.

Hemos encontrado ahora que los polímeros diénicos conjugados, preparados en presencia de un iniciador organolítico, pueden tratarse en la mezcla de polimerización de tal manera que el flujo frío del polímero recuperado se disminuya sustancialmente y no se forme gel en el polímero que complique las operaciones posteriores de elaboración. De acuerdo con nuestro invento, este mejoramiento se consigue añadiendo a la mezcla de polimerización de 0'02 a 1,0 partes en peso por 100 partes de polímero de un compuesto aromático polivinílico. El empleo de esta cantidad tan pequeña del compuesto aromático polivinílico ejerce una influencia importante sobre el flujo frío del polímero pero no pro-



duce gel alguno.

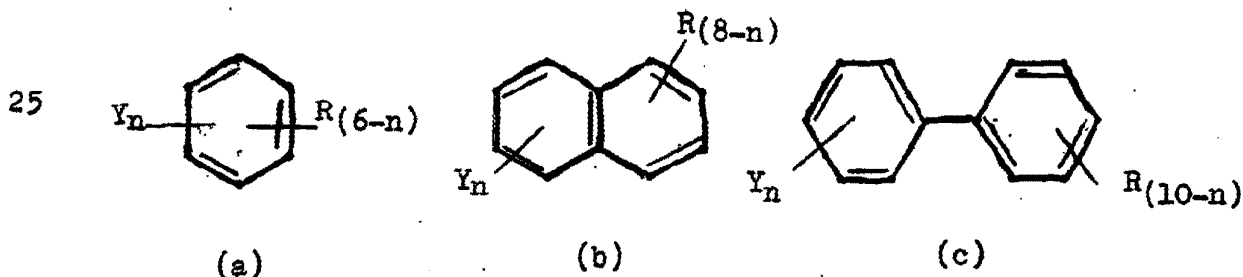
Nuestro invento proporciona un método por el cual pueden polimerizarse dienos conjugados en presencia de un iniciador organolítico de manera que el producto tiene una tendencia aminorada al flujo frío. El invento proporciona un polímero diénico conjugado mejorado que se ha preparado en presencia de un iniciador organolítico y que está exento de gel y tiene muy poca tendencia a fluir en el estado no vulcanizado.

Los polímeros que pueden prepararse de acuerdo con nuestro invento son, en general, los polímeros de dienos conjugados, más específicamente los dienos conjugados que contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y preferiblemente los que contienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula. Entre los ejemplos de estos monómeros están 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,4-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y análogos. Estos dienos conjugados pueden polimerizarse para formar homopolímeros o copolimerizarse entre sí. También pueden formarse polímeros diénicos conjugados por polimerización de los dienos con uno o más monómeros conteniendo monovinilideno copolimerizables, tal estireno, 2-metilestireno, vinilnaftaleno o análogos, estando presente el dieno conjugado en cantidad preponderante para formar copolímeros aleatorios o en bloque. Los iniciadores organolíticos pueden representarse por la fórmula RLi_x donde R es un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo constituido por radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromático que contienen de 1 a 20 átomos de carbono y x es un entero



de 1 a 4. Entre los ejemplos de tales iniciadores están:
metil-litio, n-butil-litio, fenil-litio, ciclohexil-litio,
1,4-dilitiobutano, 1,4,-dilitio-2-metil-2-butenos, dilitio-
naftaleno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, tetralitionafta-
5 leno, etc. Se prefieren los compuestos organomonolíticos.
Las polimerizaciones de este tipo son ya bien conocidas
y se llevan a cabo normalmente en presencia de un diluyen-
te que suele ser un hidrocarburo, tal como benceno, tolu-
eno, n-hexano, isoo actano, etc La cantidad de iniciador
10 empleada depende del peso molecular deseado del polímero
pero, normalmente, está comprendida entre los límites de,
aproximadamente, 0,25 a 100 milimoles por 100 gramos de
monómero.

El flujo frío del producto final se reduce sustan-
15 cialmente incorporando un compuesto aromático poliviní-
lico en la mezcla de polimerización en cualquier momento
anterior a la inactivación del catalizador. Este compues-
to se añade en una cantidad que oscila entre 0,02 y una
parte en peso de 100 partes de monómero, siendo el monó-
20 mero el dieno conjugado más cualquier material conteni-
endo monovinilideno copolimerizable. Los compuestos aromá-
ticos polivinílicos pueden tener cualquiera de las fórmu-
las generales siguientes:



289967



donde Y es un grupo vinilo, cada R es hidrógeno o un alcoholo bajo, conteniendo el total de los sustituyentes alcohólicos no más de 12 átomos de carbono, y n es 2 o 3. Con la denominación de alcoholo bajo se alude a grupos alcohólicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Los sustituyentes en las fórmulas anteriores (b) y (c) pueden estar en cualquiera de los dos anillos o en ambos. Ejemplos de compuestos aromáticos polivinílicos convenientes son: divinilbenceno, 1,2,4-trivinilbenceno, 1,3-divinilnaftaleno, 1,8-divinilnaftaleno, 1,3,5-trivinilnaftaleno, 2,4-divinilbifenilo, 3,5,4'-trivinilbifenilo, 1,2-divinil-3,4-dimetilbenceno, 1,5,6-trivinil-3,7-dietilnaftaleno, 1,3-divinil-4,5,8-tributilnaftaleno, 2,2'-divinil-4-etil-4'-propilbifenilo, etc. Los compuestos aromáticos divinílicos que contienen hasta 26 átomos de carbono son los preferidos, particularmente el divinilbenceno en cualquiera de sus isómeros orto, meta o para. El divinilbenceno comercial, que es una mezcla de isómeros, da resultado perfectamente satisfactorio.

Aunque se necesita únicamente una cantidad muy X pequeña de compuestos aromático polivinílico, conviene emplear no más de una parte en peso por 100 partes de monómero. Para conseguir resultados óptimos en la obtención de flujo frío reducido sin producción de gel en el polímero, nosotros preferimos emplear aproximadamente de 0,05 a 0,5 partes en peso del compuesto aromático polivinílico por 100 partes de monómero. La cantidad real empleada depende del iniciador, de la concentración de iniciador, del monómero o de la combi-

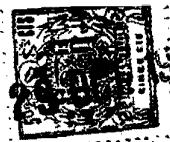


nación de monómeros que se emplee.

En muchos casos, el método preferido para operar consiste en cargar la totalidad del monómero y la totalidad del compuesto aromático polivinílico al principio. O bien, se cargan de 1 a 10 % en peso del monómero, una pequeña porción del diluyente y la totalidad del compuesto aromático polivinílico y el iniciador en el reactor y se dejan reaccionar durante un período comprendido entre unos 5 minutos y 10 horas. Al cabo de este tiempo, se añaden el resto del diluyente y el monómero y se continúa la polimerización. En otro método operatorio, la polimerización se inicia en ausencia del compuesto aromático polivinílico, que se añade posteriormente, pero antes de haber inactivado el catalizador. Hemos encontrado, que, incluso cuando se carga inicialmente el compuesto aromático polivinílico con la totalidad del monómero, la reacción que ejerce la máxima influencia sobre el flujo frío no tiene lugar hasta que se ha polimerizado prácticamente la totalidad del dieno conjugado. Constituye una ventaja la retención del compuesto aromático polivinílico hasta después de que se ha polimerizado el dieno, ya que, de este modo, pueden tomarse muestras del polímero y analizarse, y controlar la cantidad de compuesto aromático polivinílico para obtener un producto con un valor Mooney deseado. El valor Mooney del polímero aumenta al aumentar la cantidad de compuesto aromático polivinílico cargado.

Aunque la temperatura de polimerización puede variar dentro de límites muy amplios, por ejemplo des-

289967



de -73°C . a 149°C ., las exigencias de temperatura para las reacciones del compuesto aromático polivinílico son más limitadas. El tiempo y la temperatura de la reacción dependen de que, a mayores temperaturas, la reacción se realiza en tiempo más corto. Ordinariamente, la temperatura de reacción está comprendida entre los límites de 29 y 149°C ., aproximadamente, aunque pueden emplearse temperaturas algo por encima o por debajo de estos límites para una parte de la reacción total. Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre 48 y 121°C ., aproximadamente, y las temperaturas comprendidas entre 65°C . y 121°C . producen resultados muy favorables en un corto tiempo. Un procedimiento satisfactorio consiste en realizar la reacción de polimerización entre 29 y 149°C . y emplear la misma temperatura para la reacción del compuesto aromático polivinílico, tanto en el caso de que se añada antes de la polimerización, como al comienzo o después de la misma. El período requerido para la polimerización y para la reacción del compuesto aromático polivinílico puede estar comprendido entre los límites de, aproximadamente, 2 minutos y 100 horas o más, aunque, ordinariamente, el tiempo está comprendido entre los límites de, aproximadamente, 5 minutos y 10 horas para cada fase. Operando en los límites de temperatura preferidos, el tiempo para la reacción más allá del necesario para la polimerización, no excede en general de unas 2 horas. Estos períodos de reacción varían en cierto grado según sea la cantidad de compuesto aromático polivinílico cargado, siendo menor el tiempo de



reacción para cantidades mayores. Con el fin de ilustrar las ventajas de nuestro invento se presentan además los siguientes ejemplos. Las condiciones y proporciones de estos ejemplos son únicamente típicas y no limitan indebidamente el invento.

Ejemplo I

Se polimerizó butadieno en dos ensayos, uno con divinilbenceno y otro sin divinilbenceno. Se empleó divinilbenceno comercial. Este producto era una mezcla que contenía 26,2% de isómeros de divinilbenceno, siendo el resto etilestireno y dietilbenceno.

	<u>A</u>	<u>B</u>
Ciclohexano, partes en peso	780	780
1,3-butadieno, partes en peso	100	98
Divinilbenceno, partes en peso	0	0.5 ⁽³⁾
<u>n</u> -butil-litio, ⁽¹⁾ mhm ⁽²⁾	1.5	1.5
Temperatura, °C.	122	122
Tiempo, horas	50	50

(1) Obtenido como solución en heptano normal; diluido con ciclohexano.

(2) Milimoles por 100 partes de monómero.

(3) Se cargaron 2 partes de un producto comercial que contenía 26,2% en peso de divinilbenceno.

289967



Se cargó primeramente ciclohexano, se purgó el reactor con nitrógeno, se añadió butadieno, se introdujo divinilbenceno en el ensayo B y luego el butil-litio. La conversión fué sustancialmente cuantitativa en 5 horas. Las reacciones se inactivaron con una solución al 10% en peso de 2,2'-metilenobis (4-metil-6-tercero-butilfenol) en una mezcla 50/50 en volumen de tolueno y alcohol isopropílico empleando suficiente cantidad para dar una parte en peso del antioxidante por 100 partes de caucho. Los polímeros se coagularon en alcohol isopropílico y se secaron en una estufa de vacío. En cada producto se determinó el flujo frío, el valor Mooney, la viscosidad inherente y el gel. Los resultados son los siguientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
Flujo frío, mg/min.	16,0	1,27
ML-4 a 100°C.	5,5	66,0
Viscosidad inherente	1,52	2,42
Gel, %	0	0

Estos datos indican que el divinilbenceno dió un polímero con flujo frío considerablemente rebajado. El valor Mooney y la viscosidad inherente fueron mayores que el ensayo con divinilbenceno. Ambos polímeros estaban libres de gel.

Ejemplo II

Se emplearon cantidades variables de divinilben-



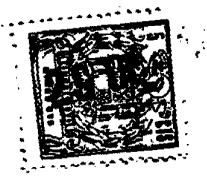
ceno en dos series de ensayos para la polimerización de butadieno. La receta de polimerización fué como sigue:

	Ciclohexano, partes en peso	900
5	1,3-butadieno, partes en peso	100
	<u>n</u> -butil-litio, mhm.	1,5; 1,7
	Divinilbenceno, partes en peso	Variable
	Temperatura °C.	50
	Tiempo, horas	16
10	Conversión, %	100

El procedimiento fué el mismo que en el Ejemplo 1. Los resultados fueron los siguientes:

15	Ensayo nº	BuLi mhm	Divinilbenceno, phm ⁽¹⁾	Flujo frío, mg./min.	ML-4 a 100 °C.
	1	1.5	0.05	12.1	20.0
	2	1.5	0.08	1.1	53.5
	3	1.5	0.10	0.3	55.5
20	4	1.5	0.13	0.05	89.2
	5	1.7	0.05	13.5	17.8
	6	1.7	0.08	5.0	28.8
	7	1.7	0.10	1.9	37.2
25	8	1.7	0.13	0.3	57.0

(1) Partes en peso por 100 parte de monómero. Se empleó el producto comercial descrito en el Ejemplo 1.



El ensayo A del Ejemplo 1, presenta los valores Mooney y de flujo frío que se obtienen cuando se realiza una polimerización de butadieno a un nivel de iniciador de 1,5 mhm. sin que haya presente divinilbenceno. El polibutadieno preparado con 1,7 mhm. de iniciador en ausencia de divinilbenceno, empleando la receta de polimetización de esta muestra, dió un producto que tenía un flujo frío de 123 mg./min. y un valor Mooney de 3,6. Estos datos muestran también la eficacia del divinilbenceno en la reducción del flujo frío de polibutadieno. El valor Mooney aumentó, obteniéndose valores mayores con cantidades crecientes de divinilbenceno.

Ejemplo III

Se realizó la polimerización de butadieno en dos fases. En la primera fase se hicieron reaccionar durante 3 horas una porción del diluyente y butadieno y la totalidad del iniciador y divinilbenceno. Se añadieron el resto del ciclohexano y butadieno y se continuó la polimerización durante 68 horas más. Los productos se extrajeron lo mismo que en los ejemplos anteriores. A continuación se indica la receta de polimerización para cada fase y los resultados obtenidos:



Primera fase:

Ciclohexano, partes en peso	90
1,3-butadieno, partes en peso	5
Divinilbenceno, phm.	Variable
<u>n</u> -butil-litio, mhm.	1,5; 1,7
Temperatura, °C.	50
Tiempo, horas	3

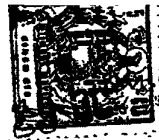
Segunda fase:

Ciclohexano, partes en peso	810
1,3-butadieno, partes en peso	95
Temperatura, °C.	50
Tiempo, horas	68
Conversión, %	100

Resumen de los resultados

Ensayo nº	BuLi, mhm.	Divinilbenceno, phm. (1)	Flujo frío, mg./min.	ML- a 100°C.
1	1.5	0	102	12.2
2	1.5	0.05	12	26.0
3	1.5	0.10	0.2	84.4
4	1.7	0.	123	3.6
5	1.7	0.05	57	10.8
6	1.7	0.10	0.7	39.2

(1) Lo mismo que en los ejemplos anteriores.



Estos resultados demuestran nuevamente el efecto del divinilbenceno en la disminución del flujo frío y en el aumento del valor Mooney de polibutadieno.

5

Ejemplo IV

Se polimerizó butadieno en presencia de un catalizador de butil-litio y divinilbenceno. Se empleó la siguiente receta de polimerización:

10

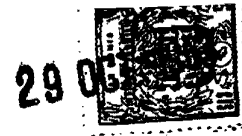
Ciclohexano, partes en peso	780
1,3-butadieno, partes en peso	100
<u>n</u> -butil-litio, mhm.	1,7
Divinilbenceno, partes en peso ⁽¹⁾	
15 Temperatura, °C.	100
Tiempo, horas	16
Conversión, %	100

(1) Como en los ejemplos anteriores.

20

El polímero anterior (A) y una muestra de un polibutadieno comercial (B) preparado en presencia de un catalizador organolítico se compusieron y se evaluaron. A continuación se resumen los datos:

25



Propiedades del caucho bruto

	<u>A</u>	<u>B</u>
ML-4 a 100 °C.	42.0	35.0
5 Viscosidad inherente	2.20	2.14
Gel, %	0	0
Flujo frío, método de placa de vidrio	1.94	8.01

Receta de composición, partes en peso

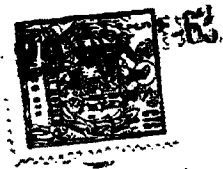
	<u>A</u>	<u>B</u>
10 Polímero,	100	100
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50
Oxido de cinc	3	3
Acido esteárico	1	1
15 Resina 731D (1)	5	5
Philrich 5 (2)	5	5
Flexamine (3)	1	1
Azufre	1.75	1.75
20 NOBS especial (4)	1.1	1.1

(1) Colofonia pálida desproporcionada estable al calor y la luz.

(2) Aceite muy aromático.

25 (3) Una mezcla física conteniendo 65 % de un producto de reacción complejo de diarilamina-cetona y 35 % de N,N'-difenil-p-fenilenodiamina.

(4) N-oxidietileno-2-benzotiazilsulfenamida.



Propiedades de elaboración

	<u>A</u>	<u>B</u>
Mooney compuesto (MS-1,5 a 100°C)	49	47
5 <u>Datos de extrusión a 121 ° C.</u>		
cm./min.	118	155
gr./min.	114,0	106,0
Clasificación(matriz Garvey)	9-	8-

10 Los datos anteriores muestran que puede prepararse un polímero que tenga características de flujo frío me-
joradas de acuerdo con este invento, sin sacrificar las propiedades de elaboración. El polímero del invento y el polibutadieno comercial tenían propiedades físicas muy
15 parecidas después de haberse compuesto y vulcanizado.

Ejemplo V

20 Se copolimerizaron butadieno y estireno con n-butil-
lito en ciclohexano como disolvente. En ausencia de un material polar, se formaría un copolímero de bloque, por lo cual se añadió tetrahidrofurano para inducir la copolimerización al azar. Primeramente se cargó el ciclohexano y el reactor se purgó con nitrógeno. Luego se
25 añadió el butadieno, el estireno y el tetrahidrofurano. En algunos de los ensayos se añadió así divinilbenceno en la forma anteriormente descrita, y finalmente el iniciador. El tiempo de reacción fué 3 horas en los ensayos en que no se empleaba divinilbenceno y 5 horas en
30 los que sí se emplea divinilbenceno. En todos los ensayos

289967

la conversión fué de 100 %. La temperatura fué 50 °C. La receta empleada fué la siguiente:



	<u>Partes en peso:</u>
1,3-butadieno	75
Estireno	25
Ciclohexano	1.000
Tetrahidrofurano	1,5
<u>n</u> -butil-litio	Variable
Divinilbenceno	Variable

En la tabla que sigue se indican las propiedades de flujo frío y las viscosidades de los polímeros:

Ensayo nº	Butil-litio	Divinilbenceno	Viscosidad	Mooney ML-4	Flujo frío
	mm.	phm.	inherente a 100°C.		mg./min
1	1.1	0	2.23	110	2.2
2	1.2	0	1.75	52	6.1
3	1.4	0	1.58	32	9.4
4	1.5	0	1.30	14	21.5
5	1.6	0	1.13	9	19.8
6	1.8	0	1.06	6	22.6
7	1.4	0.05	2.23	50	0
8	1.5	0.05	1.72	47	0.6
9	1.6	0.05	0.48	30	2.6
10	1.8	0.05	1.41	25	4.5
11	2.0	0.05	1.19	13	13.0
12	1.4	0.1	3.72	145	0
13	1.5	0.1	2.28	98	0
14	1.6	0.1	2.09	71	0
15	1.8	0.1	1.69	4	0.4
16	2.0	0.1	1.43	27	1.8
17	1.8	0.16	2.42	108	0
18	2.0	0.16	1.78	49	0.3

29 DEC 1954

Los datos anteriores muestran que, mediante regulación de las cantidades de iniciador y divinilbenceno empleadas, puede obtenerse un polímero de valor Mooney o viscosidad inherente relativamente baja, pero con tendencia pequeña o nula al flujo frío.

En los datos anteriores se emplearon procedimientos de ensayos normales para caucho, para la determinación de las propiedades de elaboración y físicas. Las viscosidades Mooney se determinaron por el método ASTM D-927-57T. La viscosidad inherente se determinó colocando 0,1 gramo de polímero en una jaula de alambre en 100 mililitros de tolueno y dejando el polímero en reposo durante 24 horas a unos 25°C. Luego se retiraba la jaula y se filtraba la solución. Después se pasaba la solución a través de un viscosímetro de tipo Medalia a 25°C., haciéndose calibrado el viscosímetro con tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la muestra original. La viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la solución polímera a la de tolueno.

El flujo frío, mientras no se haya indicado otra cosa, se midió extruyendo el polímero a través de un orificio de 3,5 cm. a presión de 0,24 kg./cm². y a una temperatura de 50°C. Después de dejar 10 minutos de reposo hasta alcanzar un estado constante, se midió la velocidad de extrusión registrándose los valores en miligramos por minuto. En el método de placa de vidrio para la determinación del flujo frío, se cortaron 4 cilindros de 1,14 cm. por 1,14 cm., de una plancha de caucho moldeada por compresión y se colocaron verticalmente entre dos



5
10
placas de vidrio de 7,62 x 10,16 cm., con un promedio de 26-27 gramos de peso. Los cilindros se colocaron en los ángulos de un rectángulo de 3,81 x 5,08 cm., en el centro de las placas, y el emparedado así formado se cargó con una plancha de plomo de 7,62 x 10,16 cm. que pesaba 160 gramos. Después de dejar en reposo durante 18 horas a 26°C., se quitó el peso y se midió el área de contacto incrementada entre los cilindros y la placa superior. El flujo frío registrado es la relación del área final al área inicial de contacto entre los cilindros de caucho y la placa de vidrio.

15
Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 16 de julio de 1.962, bajo el nº 210.210, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25
1º. - Procedimiento para fabricar un polímero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de organolitio que incluye reducir la tendencia del polímero al flujo en frío sin producir gel por adición a la mezcla de polimerización de desde aproximadamente 0,02 hasta 1,0 partes en peso por cada 100 partes de monómero de un compuesto aromático de polivinilo.

30
2º. - Procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que el dieno conjugado tiene de 4 a 8 átomos de carbono

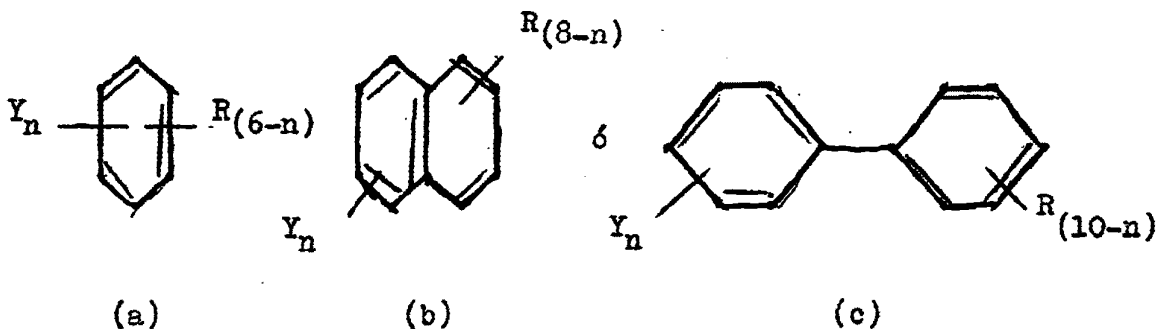
239967



por molecula.

5 3º. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en que el iniciador de organolitio tiene la fórmula $R\text{Li}_x$ en que R está seleccionado del grupo formado por radicales de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono y x es un entero de 1 a 4.

10 4º. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el compuesto aromático de polivinilo tiene la fórmula general



20 en donde Y es un radical vinilo, cada uno de los R está seleccionado del grupo formado por hidrógeno y alcoholes inferiores con el total de dichos grupos R conteniendo hasta 12 átomos de carbono, y n es un entero de 2 a 3.

25 5º. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, que comprende iniciar la reacción por la puesta en contacto del iniciador con 1 a 10 por ciento en peso del monómero que se vá a cargar y de 0,05 a 0,5 partes en peso de hidrocarburo aromático de divinilo por 100 partes de monómero total finalmente cargado y después de un período en el margen de aproximadamente 30 minutos a 10 horas, cargar el resto del monóme-



ro a la mezcla de polimerización.

5 6º. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 4, que comprende añadir el compuesto aromático de polivinilo a la mezcla de polimerización después de que sustancialmente todo el monómero se ha polimerizado y antes de terminar la reacción.

10 7º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 6 que comprende continuar la reacción durante un tiempo de 5 minutos a 10 horas a una temperatura en el margen de 49 a 121 °C después de adición del compuesto aromático de polivinilo.

15 8º. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7 en que dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno y dicho compuesto aromático de polivinilo es divinilbenceno.

9º. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7 en que dicho polímero de dieno conjugado es un copolímero casual de butadieno y estireno.

20 10º. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7 en que dicho polímero de dieno conjugado es un copolímero en bloque de butadieno y estireno.

11º. - Procedimiento para fabricar un polímero conjugado de dieno.

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

289967



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

Madrid, 29 OCT. 1963
P.A.

Alfonso de Ezabura
Por Poder, *Alfonso*

289967