

20 SEP. 1963

P. - 24,918

A 70.504
Case 12,408 MB (AES)



289969

289969

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 1963, con el n.º 289,969

en

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:

• PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR BUTADIENO •

La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar hidrocarburos y a la producción de un nuevo catalizador o iniciador de polimerización.

La producción de cis-1,4-polibutadieno ha levantado gran interés en los últimos años, en las industrias del caucho y químicas, en vista del hecho que este material es excepcionalmente valioso como materia prima para la producción de neumáticos de automóvil. Se han descubierto varios catalizadores o sistemas iniciadores que promueven selectivamente la polimeri-



zación de 1,3-butadieno formando polímeros en los que la mayoría por ejemplo por lo menos 85%, de las unidades del polímero están presentes en la cadena del polímero en estructura cis-1,4.

Mediante la presente invención se puede producir polímeros de butadieno en los que la estructura de las unidades monoméricas en la molécula de polímero es del tipo cis-1,4. La presente invención proporciona un nuevo catalizador de polimerización que promueve la formación de cis-1,4-polibutadieno. La presente invención puede proporcionar la activación de ciertas mezclas que contienen un yodo-hidrocarburo para producir un catalizador o iniciador que promueve la formación de cis-1,4-polibutadieno.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un nuevo catalizador y procedimiento para la producción de cis-1,4-polibutadieno por la mezcla conjunta de (1) al menos un compuesto organometálico seleccionado del grupo representado por las fórmulas R_nM y R_2AlH , donde R es un radical seleccionado del grupo consistente en alcoholilo, alquenoilo, cicloalcoholilo, cicloalquenoilo y arilo, M es un metal seleccionado del grupo consistente en magnesio y aluminio, y n es un número entero igual a la valencia de M; (2) al menos un haluro de titanio seleccionado del grupo consistente en tetracloruro de titanio y tetrabromuro de titanio; y (3) al menos un yodohidrocarburo representado por la fórmula $C_aI_bH_cX_d$, donde a es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 20, generalmente de 1 a 15, b es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 6, generalmente de 1 a 4, c es un número entero comprendido en el intervalo de 0 a 41, generalmente de 0 a 31, d es un número entero comprendido en el intervalo de 0 a 6, generalmente de 0 a 2, y X es un halógeno distinto de yodo, para formar un catalizador o iniciador de polimerización; y la polimerización de butadieno

289989



el empleo de dicho catalizador o iniciador. En el yodohidrocarburo, al menos uno de los átomos de yodo debe estar unido químicamente a un átomo de carbono, cada una de cuyas uniones a otro átomo se realice por un enlace sencillo, esto es, a un átomo de carbono que no esté unido a otro átomo de carbono mediante un doble o triple enlace, y que no pertenezca a un anillo aromático. Las personas versadas en la materia comprenderán que las definiciones anteriores de R incluyen no sólo aquellos radicales mencionados específicamente, sino también radicales que representan más de uno de los grupos mencionados específicamente, por ejemplo; radicales alcoholcicloalcohólicos, radicales alcarílicos, radicales aralcohólicos, radicales aralquenílicos, radicales cicloalcoholarílicos, etc.

Entre los compuestos organo-metálicos que se pueden emplear para formar el catalizador o iniciador de acuerdo con la presente invención están el trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-hexil-aluminio, trifenil-aluminio, triciclohexil-aluminio, tri-p-tolil-aluminio, metildietil-aluminio, tri(terc-amil)-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, hidruro de di-n-butil-aluminio, hidruro de feniletal-aluminio, hidruro de di(n-octil)aluminio, hidruro de diciclopentil-aluminio, dietil-magnesio, diisobutil-magnesio, di-terc-amil-magnesio, difenil-magnesio, diciclopentil-magnesio, metilnaftil-magnesio y similares.

Entre los yodohidrocarburos que pueden emplearse para formar el catalizador o iniciador de acuerdo con la presente invención están el yoduro de metilo, yoduro de n-propilo, yoduro de isobutila, yoduro de n-dodecilo, yoduro de eicosilo, yoduro de ciclopentilo, yoduro de 3-metil-ciclopentilo, yoduro de ciclohexilo, yoduro de alilo, yoduro de 2-butenilo, yoduro

289969



de 4-hexenilo, yoduro de 4,8-dodecadienilo, yoduro de 3-ciclopentenilo, yoduro de 3-ciclohexenilo, yodoformo, yoduro de difenil-yodonio, cloruro de yodoso fenilo, trifluoroyodometano, 1,1-diyodoetano, tetrayoduro de carbono y similares.

5 Para las personas versadas en la materia será evidente que las listas anteriores de ejemplos específicos no son exhaustivas. Las personas versadas en la materia imaginarán otros ejemplos al considerar la presente exposición.

10 Los solicitantes han encontrado que es generalmente deseable, y en muchos casos necesario, cuando el yodohidrocarburo contiene solo un átomo de yodo por molécula (por ejemplo, yoduro de isobutilo), o si contiene más de un átomo de yodo por molécula y estos átomos no están unidos el uno al otro, o a los mismos, o adyacentes, átomos de carbono, 15 (por ejemplo, 1,5-diyodo-n-pentano), que se juntan los materiales de partida del iniciador o catalizador y que la mezcla resultante se deje reposar o "envejecer" antes de ser puesta en contacto con 1,3-butadieno monomero. El "envejecimiento" se realiza ordinariamente en el intervalo de 20 a 100° C durante un periodo de 15 minutos a 24 horas. De preferencia, el 20 periodo de envejecimiento dura al menos 30 minutos. Estas condiciones no son límites absolutos, puesto que se pueden obtener catalizadores o iniciadores activos por la mezcla conjunta de componentes productores de iniciador a temperaturas y tiempos fuera del intervalo mencionado. 25

 Los solicitantes han encontrado además que es muy deseable, y en muchos casos necesario, cuando el yodohidrocarburo es del tipo que se acaba de describir (esto es, monoyodo, etc.) que el premezclado o envejecimiento de los componentes productores de iniciador se realice de tal forma que la concentra- 30



ción de dichos componentes sea esencialmente mayor que la que se emplea ordinariamente en la zona de reacción de polimerización. Así, la concentración del componente organo-metálico en la etapa de envejecimiento es generalmente al menos 0,6 molar, si bien puede ser algo menor cuando la temperatura de envejecimiento es 65° C o más. También la concentración del compuesto de titanio en la mezcla productora de iniciador debería ser de preferencia al menos 0,1 molar durante la etapa de envejecimiento. Generalmente, estas molaridades determinan también la concentración del compuesto de yodo empleado, considerando las relaciones molares de los tres componentes productores de iniciador, que se discute a continuación. A título de comparación, la concentración de iniciador en la zona de reacción de polimerización, referida al compuesto organo-metálico cargado inicialmente en la etapa de envejecimiento, está comprendida frecuentemente en el intervalo entre 0,001 y 0,0025 molar.

Frecuentemente, en la etapa de envejecimiento conviene cargar el compuesto organo-metálico y el cloruro o tetrabromuro de titanio en solución en un diluyente hidrocarbonado inerte, que puede ser del mismo tipo general del diluyente empleado, caso de emplearse, en la etapa de polimerización. El yodocompuesto puede también añadirse como solución en un diluyente hidrocarbonado inerte, pero frecuentemente se añade sin diluir, cuando normalmente es líquido. Sin embargo, el empleo de un diluyente en la etapa de envejecimiento no es absolutamente necesario, cayendo dentro del ámbito de la presente invención el mezclar los tres componentes productores de iniciador sin diluir inicialmente. Este tipo de mezclado representa el límite superior de concentración en la etapa

289969



de envejecimiento.

Al formar el iniciador de acuerdo con la presente invención, la relación molar de organo-metal a haluro de titanio está generalmente comprendida en el intervalo de 3 : 1 hasta 30 : 1, y con más frecuencia en el intervalo de 3 : 1 hasta 15 : 1 cuando el compuesto organo-metalico es un compuesto de aluminio. Cuando el compuesto organo-metalico es un compuesto de magnesio, la relación molar de este compuesto al haluro de titanio está generalmente comprendida en el intervalo de 1,25 : 1 hasta 5 : 1, preferiblemente entre 2 : 1 hasta 5 : 1. La relación molar de yodocompuesto a haluro de titanio está generalmente comprendida en el intervalo de 0,5 : 1 hasta 50 : 1; las actividades óptimas se obtienen ordinariamente en el intervalo de 2 : 1 hasta 12 : 1.

La mezcla productora de iniciador puede agitarse durante la etapa de envejecimiento, o simplemente dejarse reposar sin agitación deliberada.

Después de la etapa de envejecimiento, el iniciador producido se pone en contacto con el 1,3-butadieno en un reactor de polimerización adecuado, de cualquiera de los tipos conocidos en el ramo. Después del envejecimiento, pero antes de la polimerización, la mezcla iniciadora puede diluirse con diluyente hidrocarbonado adicional hasta aproximadamente de 25 a 75 % de su concentración anterior.

Cuando el yodohidrocarburo contiene más de un átomo de yodo unido al mismo átomo de carbono (por ejemplo, yodoformo), o bien muy cercano el uno del otro (por ejemplo, yoduro de difenil yodonio, en el que se cree que dos átomos de yodo están unidos el uno al otro, de acuerdo con la fórmula $(C_6H_5)_2I-I$), no es necesario premezclado o etapa de en-

289969



vejecimiento especial. Sin embargo, tal etapa puede emplearse en relación con estos poliyodohidrocarburos, si así se desea.

Si bien no es absolutamente necesario el empleo de un diluyente en la zona de polimerización de butadieno, es generalmente deseable un diluyente con objeto de mantener la mezcla de reacción con una viscosidad adecuadamente baja, para conseguir agitación y transmisión de calor eficientes. Son diluyentes adecuados los hidrocarburos inertes respecto al catalizador y monómero bajo las condiciones de reacción. Son ejemplos específicos de diluyentes adecuados las parafinas tales como butano normal, isopentano, neohexano, 3-metilhexano, octano normal, 2,2,4-trimetilpentano, dodecano normal y similares; naftenos tales como ciclopentano, metilciclopentano, los dimetilciclopentanos, ciclohexano, metilciclohexano, los dietilciclohexanos y similares; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos. El diluyente empleado debe estar esencialmente libre de contaminantes o corruptores del catalizador, tales como agua, compuestos de azufre, y compuestos oxigenados tales como alcoholes y cetonas.

La concentración de iniciador empleada durante la polimerización en la zona de polimerización puede referirse convenientemente a la cantidad de compuesto organometálico cargada originalmente en la etapa de envejecimiento. En función de esto, una concentración adecuada está comprendida en el intervalo de 1 a 20 milimoles-gramo de compuesto organometálico por 100 g de 1,3-butadieno cargado. Estos límites no son absolutos, pero representan el intervalo de concentración óptimo. Se puede conseguir un medio de control del peso molecular del



producto regulando la concentración de iniciador para producir el tipo de polímero deseado. Así, las concentraciones relativamente altas de iniciador tienden a favorecer polímeros de peso molecular bajo, mientras que concentraciones de iniciador bajas tienden a favorecer altos pesos moleculares en el polímero producido.

En general, la temperatura de polimerización está comprendida en el intervalo entre -70° y 120°C . Los rendimientos y velocidades de reacción óptimos se obtienen en el intervalo de -35° a 50°C .

La presión de la reacción solo necesita ser suficiente para mantener el monomero y el diluyente esencialmente en la fase líquida.

El tiempo de reacción puede variar desde un minuto o menos hasta 50 horas o más, generalmente de 15 minutos a 24 horas.

El polímero producido se puede recuperar de la mezcla de reacción por métodos generalmente conocidos en el ramo para la recuperación de polímeros elastómeros de sus soluciones en hidrocarburos.

EJEMPLO I

Se prepararon composiciones productoras de iniciador a partir de yoduro de isobutilo, triisobutil-aluminio (TBA), y tetracloruro de titanio (TCT). Se mezclaron conjuntamente soluciones del triisobutil-aluminio y tetracloruro de titanio en ciclohexano, con yoduro de isobutilo, que no se disolvió inicialmente en un disolvente. Se dejó reposar la mezcla a aproximadamente 25°C durante una hora en el caso de los iniciadores 1 y 2, y 25 minutos en el caso del iniciador 3. Cuando se



hubo completado el periodo de envejecimiento, la mezcla iniciadora se diluyó con ciclohexano.

La tabla siguiente muestra concentraciones y cantidades relativas de componentes productores de iniciador empleadas.

	<u>Iniciador nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
5	Yoduro de isobutilo, volúmenes	0,58	1,16	0,29
	Solución de TBA (1,0 M), Volúmenes	5,00	5,00	5,00
	Solución de TCT (0,5 M)	2,00	2,00	2,00
10	Molaridad de TBA en la mezcla	0,66	0,61	0,7
	Molaridad de TCT en la mezcla	0,13	0,13	0,14
	Relación molar TBA:LiBu:TCT	5:5:1	5:10:1	5:2,5:1
	Diluyente ciclohexano añadido, volúmenes	8,51	8,16	9,4
15	Molaridad de TBA después de la dilución	0,3	0,3	0,3

Cada uno de los iniciadores se empleó separadamente para polimerizar 1,3-butadieno de acuerdo con la siguiente receta y condiciones de reacción:

	<u>Partes en peso</u>	
20	1,3-butadieno	100
	Tolueno	1200
	Composición iniciadora	variable ⁽¹⁾
	Temperatura °C	5
25	Tiempo, horas	17,5

(1) Mezcla total de reacción en cada experiencia aproximadamente 0,002 M referido al triisobutil-aluminio cargado.

La reacción de polimerización se realizó en un reactor cerrado. El reactor se purgó con nitrógeno después de la adi-



ción del tolueno. A continuación se añadió el butadieno, y, finalmente, se cargó el iniciador. Al término del período de polimerización la reacción se terminó bruscamente con dos partes en peso, por cada 100 partes de butadieno cargado, de 2,2'-metilén-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) disuelto en un disolvente constituido por volúmenes iguales de alcohol isopropílico y tolueno. El polímero se coagula por adición de alcohol isopropílico, se separó y secó.

Los resultados se indican en la siguiente tabla:

10

Inicia- dor nº	TBA m/m*	Conver- sión, %	Viscosidad inherente del polímero	Microestructura		
				cis	trans	vinílica
1	4,5	32	3,15	95,3	1,8	2,9
2	6,0	47	3,81	95,1	1,5	3,4
3	3,0	12	5,32	95,5	1,5	3,0

15

* Milimoles por g de monomero (butadieno). Las cifras representan catalizador total cargado, referido al triisobutil aluminio inicialmente rizado para formular el catalizador.

EJEMPLO II

20

Este ejemplo ilustra el empleo de yodoformo como material de partida para la formación del iniciador de acuerdo con la presente invención.

Se polimerizó 1,3-butadieno de acuerdo con la siguiente receta:



	Tolueno, partes en peso	1000
	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Triisobutil-aluminio, $m\%m$	3,2
	Yodoformo (CHI_3), $m\%m$	variable
5	Tetracloruro de titanio, $m\%m$	0,4
	Tiempo, horas	2
	Temperatura, $^{\circ}C$	5

Se cargó el tolueno en el reactor, y el reactor se purgó a continuación con nitrógeno. Se añadió el butadieno. Finalmente, se añadieron al reactor el diisobutil-aluminio y el yodoformo, como solución en tolueno. La mezcla resultante se enfrió a $5^{\circ}C$ y se cargó el tetracloruro de titanio. Cada reacción se terminó bruscamente, como se ha descrito en el Ejemplo I. La cantidad de agente fenólico de terminación brusca fué 1 parte en peso por cien partes de polímero. Se obtuvieron los siguientes datos:

Experiencia n ^o	CHI_3 $m\%m$	Conversión %	Viscosidad inherente	Microestructura %		
				cis	trans	Vinílica
1	0,25	26	1,84	94,5	2,4	3,1
2	0,625	84 (1)	2,51	95,5	1,5	3,0
3	1,0	99	3,16	94,3	2,7	3,0

(1) Tiempo de polimerización, 18 horas

De esta forma se muestra que no es necesario un método especial de premezclado o preenvejecimiento para formar el iniciador cuando el componente yodohidrocarbonado y yodoformo.

EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra el empleo de yoduro de difenil yodonio para formar el iniciador de acuerdo con la presente in-

289969



205
 vención. Se repitió el método del Ejemplo II, sustituyendo el yodoformo por yoduro de difenil yodonio. El yoduro de difenil yodonio se añadió a la mezcla de reacción en forma de suspensión en tolueno. Se obtuvieron los siguientes datos.

5

Experiencia nº	$(C_6H_5)_2I-I$ m/m	Conversión %	Viscosidad inherente.	Microestructura, %		
				cis	trans	vinilica
1	1,0	52	2,06	94,4	2,0	3,6
2	1,5	77	2,75	96,0	1,7	2,3
3	2,0	87	3,11	91,2	5,6	3,2

10
 Se observará que se obtuvieron conversiones relativamente altas y altos contenidos en cis del polímero sin emplear ningún envejecimiento o premezclado de los componentes productores de iniciador.

15
 Además de los anteriores, los siguientes son ejemplos específicos de combinaciones de tres componentes productoras de iniciador, que pueden emplearse para polimerizar butadieno bajo esencialmente las mismas condiciones que en el Ejemplo I:

20
 Trietil-aluminio
 tetrabromuro de titanio
 Yoduro de bencilo

Hidruro de di-n-hexil-aluminio
 Tetracloruro de titanio
 Yoduro de n-propilo

25
 Difenil-magnesio
 Tetracloruro de titanio
 Yoduro de ciclohexilo

Dietil-magnesio
 Tetrabromuro de titanio
 Yoduro de metilo

En los ejemplos anteriores, la microestructura se determinó como sigue:

30
 Se disolvieron muestras de polímero en disulfuro de car-



bono, formando una solución que tenía 25 g de polímero por litro de solución. Se determinó a continuación el espectro de cada una de las soluciones (tanto por ciento de transmisión) en un espectrofotómetro infrarrojo comercial.

5 El tanto por ciento de la insaturación total presente como trans-1,4 se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades coherentes: $\epsilon = \frac{E}{tc}$, donde ϵ es igual al coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹); E es igual a la extinción (log I₀/I); t es igual a la longitud del recorrido (centímetros); y c es igual a la concentración (moles de doble enlace/litro). La extinción se determinó en la banda de 10,35 micras, y el coeficiente de extinción fue 146 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

15 El tanto por ciento de la insaturación total presente como 1,2- (o vinilica) se calculó de acuerdo con la ecuación anterior, empleando la banda de 11,0 micras y un coeficiente de extinción de 209 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

20 El tanto por ciento de la insaturación total presente como cis-1,4 se obtuvo restando la trans-1,4 y la 1,2- (vinilica) determinados de acuerdo con los métodos anteriores, de la insaturación total teórica, supuesto un doble enlace por cada unidad C₄ del polímero.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A. el 6 de agosto de 1.962 con el número 214.837 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

1a.- Procedimiento para polimerizar butadieno caracterizado por emplear un iniciador formado por la mezcla conjunta de (1) por lo menos un compuesto organometálico de fórmula R_nM ó R_2AlH , en donde R es un radical alcohilo, cicloalcohilo, alquenoilo, cicloalquenoilo o arilo o combinaciones de los mismos, M es magnesio o aluminio, y n es un entero igual a la valencia de M; (2) por lo menos un haluro de titanio que es tetracloruro de titanio o tetrabromuro de titanio; y (3) por 15 lo menos un yodohidrocarburo representado por la fórmula $C_aI_bH_cX_d$, en donde a es un entero en el margen de 1 a 20, b es un entero en el margen de 1 a 6, c es un entero en el margen de 0 a 41, d es un entero en el margen de 0 a 6, y X es 20 un halógeno distinto del yodo, estando por lo menos un átomo de yodo de dicho yodohidrocarburo unido a un átomo de carbono cada uno de cuyos enlaces con otro átomo es por enlace sencillo.

2a.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que en la fórmula del yodohidrocarburo a es de 1 a 15, b es de 1 a 4, c es de 6 a 31 y d es de 0 a 2.

3a.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que el yodohidrocarburo es un monoyodohidrocarburo y la mezcla conjunta de los componentes 30



del iniciador se realiza en ausencia de butadieno, a una temperatura en el margen de 20 a 100° C, durante un periodo de tiempo en el margen de 1/4 a 24 horas.

4º.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1, 2 ó 3 caracterizado por el hecho de que el yodohidrocarburo es un monoyodohidrocarburo y la mezcla conjunta de los componentes del iniciador se realiza en ausencia de butadieno, siendo la concentración de compuesto organometálico durante la mezcla conjunta, basada en el compuesto organometálico cargado originalmente, por lo menos 0,6 molar y la concentración del iniciador de polimerización en la mezcla de reacción está en el margen de 0,001 a 0,0025 molar.

5º.- Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que la relación molar de compuesto organometálico al haluro de titanio cargado inicialmente está en el margen de 3 : 1 a 30 : 1 cuando dicho compuesto organometálico es un compuesto de aluminio y en el margen de 1,25 : 1 a 5 : 1 cuando dicho compuesto organometálico es un compuesto de magnesio, y la relación molar del yodohidrocarburo al haluro de titanio cargado está en el margen de 0,5 : 1 a 50 : 1.

6º.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 3, 4 ó 5 caracterizado por el hecho de que la mezcla conjunta continua durante un tiempo en el margen de 1/2 a 24 horas y la polimerización se realiza a una temperatura en el margen de -35 a 50° C, en presencia de un diluyente hidrocarbonado líquido.

7º.- Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que dicho compuesto organometálico es triisobutilaluminio, dicho haluro de titanio es tetracloruro de titanio y dicho yodohidrocarburo

289969



es yoduro de isobutilo

82.- Procedimiento de acuerdo con uno de los puntos 1 a 6 caracterizado por el hecho de que dicho compuesto organometálico es triisobutilaluminio, dicho haluro de titanio es tetracloruro de titanio y el yodohidrocarburo es yodoformo.

98.- Procedimiento para preparar una composición iniciadora de polimerización para usarla al llevar a cabo el procedimiento anteriormente reivindicado, que resulta de mezclar conjuntamente (1) por lo menos un compuesto organo-metálico de fórmula R_nM ó R_2AlH , en donde R es un radical alcoholilo, alquénilo, cicloalcoholilo, cicloalquénilo o arilo o combinaciones de los mismos, M es magnesio o aluminio, y n es un entero igual a la valencia de M; (2) por lo menos un haluro de titanio seleccionado que es tetracloruro de titanio o tetrabromuro de titanio; y (3) por lo menos un yodohidrocarburo representado por la fórmula $C_aI_bH_cX_d$, en donde a es un entero en el margen de 1 a 20, b es un entero en el margen de 1 a 6, c es un entero en el margen de 0 a 41, d es un entero en el margen de 0 a 6 y X es un halógeno distinto del yodo, estando por lo menos uno de los átomos de yodo de dicho yodohidrocarburo unido a un átomo de carbono cada uno de cuyos enlaces con otros átomos es sencillo.

102.- Procedimiento para polimerizar butadieno.

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

289969



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

Madrid, 20 SEP. 1963

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder.

289969