

JUN 2 1964



P.- 26.335

A-76.280
Case 12.722 MB (AMS)

297169

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 3 de Marzo de 1964, con el Nº 297.169

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

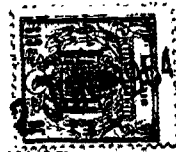
a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA CAPACIDAD DE
TRATAMIENTO DE UN POLIMERO DE DIENO CONJUGADO "

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polímeros mejorados de dienos conjugados. En un aspecto, se refiere a un procedimiento para preparar un polímero de dieno conjugado que tiene escasa tendencia a fluir en frío, y que posee características de tratamiento mejoradas.

En los años recientes se ha realizado gran cantidad de trabajo de investigación con objeto de producir polímeros elastómeros mejorados de dienos conjugados. Uno de los productos que ha atraído atención general



debido a sus excelentes propiedades es un polibutadieno
que contiene un elevado tanto por ciento, esto es, al
menos 85%, de adición cis-1,4. Otro polímero que ha al
canzado considerable importancia es un polibutadieno pre
parado polimerizando 1,3-butadieno con un catalizador de
organo-litio. Las propiedades físicas de estos políme-
ros son de tal naturaleza que son particularmente adecua
dos para la fabricación de cubiertas para neumáticos de
automóvil y camión, y otros artículos de caucho para los
que los polímeros sintéticos usuales han sido hasta aho
ra relativamente no satisfactorios. Sin embargo, se ha
descubierto que algunos de los polímeros de dienos con-
jugados, incluyendo cis-polibutadieno y polibutadieno
catalizado con órgano-litio, tienen tendencia a fluir en
frío cuando se encuentran en estado sin vulcanizar o sin
curar. Se ha sugerido recientemente que se puede elimi-
nar, o reducir de modo importante la tendencia a fluir
en frío de los polímeros de dienos conjugados, tratando
los polímeros, durante su preparación, con un agente de
tratamiento organo-metálico, de tal forma que se obten-
gan productos poliméricos que contengan enlaces carbono-
metal. Aunque éste método de tratamiento es eficaz para
reducir la tendencia de los polímeros a fluir en frío, se
ha descubierto que, a menudo, los productos son de difí-
cil tratamiento. Es esencial que un polímero se pueda
someter a tratamiento, ya que de lo contrario su uso es-
tá muy limitado.

Por tanto, un objeto de la presente inven-
ción es proporcionar un polímero mejorado de dieno conju-
gado que tiene escasa tendencia a fluir en frío cuando se

297169



encuentra en estado sin vulcanizar, y que se puede tratar con facilidad.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para mejorar la capacidad de tratamiento de un polímero de dieno conjugado que contiene en laces carbono-metal.

Otros y mas objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes para las personas versadas en la materia, al considerar la exposición que se acompaña.

Según la presente invención, se ha descubierto actualmente que la capacidad de tratamiento de un polímero de dieno conjugado que contiene enlaces carbono-metal se puede mejorar mucho si se trata el polímero con un material o compuesto ácido. En términos generales, el procedimiento de la presente invención comprende la etapa de mezclar un polímero de dieno conjugado que contiene enlaces carbono-metal con un material ácido. Aunque los polímeros de dienos conjugados que contienen enlaces carbono-metal tienen reducida tendencia a fluir en frio, poseen a menudo una viscosidad inherente relativamente grande y, en consecuencia, son difíciles de someter a tratamiento. Tratando los polímeros con un material ácido, se produce un producto que tiene una viscosidad inherente comprendida en un intervalo que permite el tratamiento. Aunque no se pretende limitar la presente invención a ninguna teoría concreta, se cree que el tratamiento de los polímeros con el material ácido rompe o escinde los enlaces carbono-metal.

El tratamiento de los polímeros de dieno

297169



conjugado que contienen enlaces carbono-metal se puede realizar de una diversidad de formas, pero el método preferido consiste en añadir el material ácido a una solución del polímero en un disolvente hidrocarbonado. El disolvente hidrocarbonado usado puede ser similar al diluyente hidrocarbonado empleado en el procedimiento de polimerización para preparar los polímeros, y más adelante, en la discusión relativa al procedimiento de polimerización, se exponen ejemplos de estos hidrocarburos.

10 También cae dentro del ámbito de la presente invención mezclar el material ácido con los polímeros por sí mismo. Cuando se sigue este método se puede usar cualquier mezclador mecánico adecuado, tal como molinos de rodillos o mezcladores Banbury.

15 Al polímero de dieno conjugado se añade una cantidad del material ácido tal que proporcione un producto que tenga la viscosidad inherente deseada. La cantidad realmente empleada variará dentro de límites bastante amplios, según el material ácido concretamente usado, la cantidad de reducción deseada de la viscosidad inherente, y la severidad de las condiciones de tratamiento. En general, la cantidad de material ácido añadido está comprendida entre 0,1 y 50, preferiblemente entre 1,0 y 25 partes en peso por 100 partes en peso de polímero. El periodo de tratamiento está comprendido, generalmente, entre 20 1 minuto y 50 horas, preferiblemente entre 10 minutos y 25 horas. La temperatura empleada durante el tratamiento está generalmente comprendida entre 25 y 150°C, preferiblemente entre 50 y 100°C. Cuando el tratamiento del polímero se efectúa estando el polímero en solución, es 25 30

297169



necesario separar luego el polímero del disolvente hidro-
carbonato. Esto se puede realizar fácilmente por méto-
dos bien conocidos en el ramo, por ejemplo por separación
con vapor de agua o por coagulación del polímero con un
alcohol.

5

En la práctica de la presente invención se puede usar cualquier material o compuesto ácido como agente de tratamiento. Aunque no se desea limitar la presente invención a ninguna teoría determinada para la elección de materiales ácidos, a menudo se define un material ácido como aquel que es capaz de aceptar electrones. En la práctica de la presente invención se prefiere emplear un material ácido que se selecciona del grupo consistente en halógenos, sales ácidas, óxidos ácidos, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, ésteres ácidos de ácidos inorgánicos, ésteres ácidos de ácidos orgánicos, y mercaptanos. Se puede usar cualquiera de los halógenos, es decir, cloro, fluor, bromo y yodo. Las sales ácidas adecuadas incluyen haluros metálicos tales como tricloruro de silicio, tetracloruro de silicio, bromotricloruro de silicio, tribromocloruro de silicio, tricloruro de boro, tricloruro de bismuto, tribromuro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tetracloruro de plomo, dibromuro de plomo, difluoruro de plomo, cloruro estánnico, cloruro de aluminio, cloruro de cinc, fluoruro de cadmio, bromuro mercuríco, y oxiclорuro mercuríco, así como compuestos tales como sulfato de aluminio, fosfato de plomo, ortofosfato de bismuto y similares. Otras sales ácidas adecuadas son los haluros orgánicos, incluyendo haluros orgánicos cloro-, bromo-, yodo- y fluoro-sustituídos, y los haluros pueden ser haluros orgánicos mono-, di-, tri- o te-

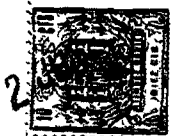
10

15

20

25

30



tra-sustituídos. A menudo se prefiere la clase de haluros
definida como hidrocarburos monohalógeno-sustituídos que
tienen una longitud máxima de cadena de carbono de no más
de 8 átomos de carbono, puesto que se manipulan más fácil-
mente en una operación comercial. De forma aún más conve-
niente, el haluro orgánico es un monohaluro de alcoholo
inferior que tenga una longitud máxima de cadena de car-
bono de no más de 8 átomos de carbono. Los ejemplos de
estos haluros orgánicos incluyen bromuro de etilo, clo-
ruro de propilo, bromuro de butilo, yoduro de butilo y
fluoruro de pentilo. Otros ejemplos son 1,2-dibromoeta-
no, 1,3-dibromopropano, 1,2,3-tribromopropano, 1,1-di-
fluoroetano y 1,4-diyodo-butano. También se pueden em-
plear otros haluros acíclicos y cíclicos, así como halu-
ros aromáticos. Son ejemplos de estos compuestos el 1,3-
-diclorociclohexano, cloruro de bencilo, 1,4-dicloroben-
ceno, 1-bromodecano, 2-cloro-4-etiloctano- cloruro de ci-
clopentilo, tetracloroquinona (cloranilo) y cloruro de
fenilo. También se pueden usar los haluros de alqueni-
lo, tales como bromuro de alilo, y haluros de alquinilo
tales como cloruro de propargilo. Los ejemplos de óxi-
dos ácidos incluyen sílice, alúmina, óxido de boro, óxi-
do de zinc, óxido estánnico, óxido crómico, trióxido de
molibdeno, dióxido de azufre, trióxido de azufre, pentó-
xido de fósforo, trióxido de fósforo, monóxido de plomo,
sesquióxido de plomo, trióxido de wolframio, trióxido de
vanadio, y similares. Los ejemplos de ácidos inorgánicos
y orgánicos incluyen ácido fluorhídrico, ácido clorhídri-
co, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido cianhídri-
co, ácido tiocianhídrico, ácido selenocianhídrico, ácido

297169



46
 telurocianhídrico, ácido hidroazidoditio-carbónico, áci-
 do cianhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido
 esteárico, ácido propiónico, ácido acético, ácido deshi-
 droabiético, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido benzoí-
 5 co y similares. Los ejemplos de ésteres ácidos adecuados
 de ácidos inorgánicos y orgánicos incluyen sulfato ácido
 de metilo, sulfato ácido de etilo, ortofosfato diácido
 de metilo, ortofosfato ácido de etilo, ortofosfato ácido
 de etilo laurilo, tricloroacetato de etilo, dicloroaceta-
 10 to de metilo dibromopropionato de etilo, p-toluén sulfo-
 nato de metilo, benceno sulfonato de etilo, y similares.
 Los ejemplos de mercaptanos que se pueden usar son 2-mer-
 captobenzotiazol, tiofenol, terc-nonil mercaptano y simi-
 lares. También cae dentro del ámbito de la presente in-
 15 vención el uso de pseudohalógenos, tal como cianógeno, se-
 lenocianógeno y disulfuro de azidocarbono, y organo-com-
 puestos pseudohalógenos tales como acetonitrilo, isotiocia-
 nato de etilo, cianato de dodecilo e isobutironitrilo, y
 similares.

20 Los grupos preferidos de materiales ácidos
 son los ácidos orgánicos, halógenos y sales ácidas.

En general, la presente invención se puede
 aplicar al tratamiento de polímeros de dienos conjugados
 que contienen enlaces carbono-estaño y carbono-plomo.

25 Aunque no se pretende limitar la presente invención a po-
 límeros preparados por un método concreto, la presente
 invención es particularmente aplicable al tratamiento de
 los productos que se obtienen por el procedimiento expueg-
 to en . Los polímeros mejorados de dienos

30 conjugados que tienen escasa tendencia a fluir en frío se
 preparan polimerizando un dieno conjugado con un sistema

297469



catalítico que comprende un compuesto organo-metálico, por ejemplo un catalizador formado mezclando un organo-metal y un compuesto de metal pesado o un catalizador organo-lítico, y añadiendo a la mezcla de polimerización ciertos agentes de tratamiento organo-metálicos. Los agentes de tratamiento usados corresponden a la fórmula R_4M , donde R es un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo consistente en radicales vinilo, alcoholo, cicloalcoholo y arilo, siendo vinilo al menos dos de los radicales, y conteniendo cada uno de los radicales restantes, preferiblemente, de 1 a 12 átomos de carbono, y M es un metal seleccionado del grupo consistente en estaño o plomo. Añadiendo el agente de tratamiento a la mezcla de polimerización antes de la desactivación del catalizador, el producto elastómero obtenido tiene escasa tendencia a fluir en frío. Esta reducción de la tendencia del polímero a fluir en frío es debida a la formación de enlaces carbono-metal. Como se ha mencionado anteriormente, los productos tienen a menudo una viscosidad relativamente alta que los hace difíciles de someter a tratamiento.

Como se describe en la solicitud de patente pendiente, el agente de tratamiento R_4M se añade generalmente a la mezcla de polimerización en una cantidad que varía de 0,005 a 5 milimoles (mmoles) por 100 partes en peso de monómero. El agente de tratamiento se puede añadir por sí mismo, pero generalmente se prefiere cargarlo como solución o suspensión en un hidrocarburo, preferiblemente un hidrocarburo similar al que se usó como diluyente en la polimerización. Generalmente se prefiere añ

297169



dir una cantidad de agente de tratamiento comprendida entre 0,01 y 1,0 mmoles por 100 partes en peso de material monomérico. Los ejemplos de materiales de tratamiento R_4M adecuados incluyen tetravinil-estaño, metiltrivinil-estaño, dietildivinil-estaño, n-hexiltrivinil-estaño, di-n-dodecil-estaño, ciclohexiltrivinil-estano, difenildivinil-estaño, metilfenildivinil-estaño, benciltrivinil-estaño, tetravinil-plomo, etiltrivinil-plomo, dimetildivinil-plomo, n-octiltrivinil-plomo, di-n-decildivinil-plomo, ciclohexiltrivinil-plomo, difenildivinil-plomo, dibencildivinil-plomo, y similares. El agente de tratamiento R_4M se añade a la mezcla de polimerización antes de enfriar rápidamente o de inactivar rápidamente la reacción. En un método de operación, el agente de tratamiento se carga inicialmente, y luego se efectúa la polimerización de la forma corrientemente empleada con sistemas catalíticos organo-metálicos. Aunque se puede usar cualquier método de carga adecuado, se prefiere a menudo añadir el monómero a un reactor que contiene el diluyente, e introducir después el catalizador y agente de tratamiento R_4M . Este método se utiliza frecuentemente cuando el catalizador es tal que se prepara mezclando un compuesto organo-metálico con un compuesto de metal pesado. Sin embargo, se puede añadir el agente de tratamiento a la mezcla de polimerización después de que haya comenzado la polimerización o al terminar la polimerización, pero antes de la desactivación del catalizador. Cuando se sigue el último método, se debe permitir un tiempo de contacto suficiente con objeto de obtener la reducción deseada del flujo en frío. El tiempo dependerá generalmente de la

297169

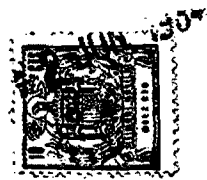


temperatura de la mezcla de polimerización, y generalmente está comprendido entre 5 minutos y 100 horas. Un intervalo adecuado de temperaturas es de 10 a 121,2°C, preferiéndose una temperatura superior a 23,9°C.

5 Los polímeros que se preparan según el procedimiento de la solicitud de patente pendiente, y que se tratan con materiales ácidos según la presente invención, se pueden definir en sentido amplio como polímeros de dienos conjugados que contienen de 4 a 12, preferiblemente de 4 a 8, átomos de carbono por molécula, y que tienen en enlaces carbono-metal. Los ejemplos de monómeros que se pueden usar en la preparación de los polímeros incluyen 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, y similares. Estos dienos conjugados se pueden polimerizar formando homopolímeros, o se pueden polimerizar mezclas de los dienos formando copolímeros. También se pueden preparar polímeros de dienos conjugados polimerizando los dienos con uno o más monómeros copolimerizables que contengan mono-vinilideno, tales como estireno, 2-metilestireno, vinilnaftaleno, o similares. Se pueden preparar polibutadienos que contienen enlaces carbono-metal y que tienen propiedades sobresalientes, añadiendo el agente de tratamiento R_4M a la mezcla de polimerización obtenida polimerizando 1,3-butadieno con un sistema catalítico seleccionado del grupo consistente en (1) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un organo-metal y un componente que contiene yodo, y (2) un catalizador organo-lítico.

30 La presente invención es especialmente aplica

297169



5 cable al tratamiento de un polibutadieno catalizado por
órgano-litio, que contenga enlaces carbono-metal. Los
polibutadienos preparados con un catalizador organo-lí-
tico contienen generalmente de 35 a 48% de adición cis-
1,4, de 45 a 55% de adición trans-1,4, y de 6 a 10% de
adición 1,2-. Los polibutadienos preparados con un cata-
lizador organo-lítico y que tienen una viscosidad inhe-
rente comprendida entre 0,75 y 3, poseen propiedades so-
bresalientes y, cuando se tratan con un compuesto R_4M
10 con objeto de proporcionar enlaces carbono-metal, tie-
nen escasa tendencia a fluir en frío cuando están en el
estado sin vulcanizar.

Los compuestos organo-líticos adecuados pa-
ra su uso en la polimerización tienen la fórmula RLi_x ,
15 donde R es un radical hidrocarbonado seleccionado del
grupo consistente en radicales alifáticos, cicloalifáti-
cos y aromáticos, y x es un número entero de 1 a 4, in-
clusive. La R de la fórmula tiene una valencia igual al
número entero, y contiene, preferiblemente, de 1 a 20,
20 inclusive, átomos de carbono, aunque se pueden utilizar
compuestos de mayor peso molecular. En la preparación
del polibutadieno se prefiere a menudo usar como catali-
zador un compuesto de alcohol-litio, tal como n-butil-li-
tío. Los ejemplos de otros compuestos organo-líticos ade-
25 cuados incluyen metil-litio, isopropil-litio, terc-octil-
litio, n-decil-litio, fenil-litio, naftil-litio, 4-butil-
fenil-litio, p-tolil-litio, 4-fenilbutil-litio, ciclohe-
xil-litio, 4-butilciclohexil-litio, 4-ciclohexilbutil-li-
tío, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano,
30 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-dilitio-

297169



5 -2-buteno, 1,8-dilitio-3-deceno, 1,4-dilitiobenceno, 1,5-dilitionaftaleno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 9,10-dilitio-9,10-dihidroantraceno, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,2,5-trilitionaftaleno, 1,3,5-trilitioantraceno, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,3,5-tetralitiociclohexano, 1,2,3,5-tetralitio-4-hexilantraceno, y similares.

10 El procedimiento usado para preparar el polibutadieno catalizado con organo-litio se puede realizar a una temperatura comprendida entre -73,3 y +121,29C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre -17,8 y 82,29C. La reacción de polimerización se puede efectuar bajo presiones autógenas. Generalmente es conveniente traba
15 bajar a una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. La polimerización se efectúa en presencia de un diluyente hidrocarbonado similar al empleado en el procedimiento de polimerización del cis-polibutadieno, tal como se describe más adelante. La presión
20 realmente usada en el procedimiento dependerá del diluyente concretamente empleado y de la temperatura a que se haya de realizar la polimerización.

25 Se puede preparar fácilmente un polibutadieno que tenga una viscosidad inherente deseada variando la concentración del compuesto organo-lítico. Por ejemplo, en un sistema completamente seco y en el que no haya presente ninguna otra impureza que destruya el compuesto organo-lítico, se necesitan por lo general aproximadamente
30 2,5 mmoles de catalizador por 100 g de monómero para dar un polímero que tenga una viscosidad inherente de 0,75, y

297169



generalmente se necesitan aproximadamente 0,30 mmoles de catalizador por 100 g de monómero para la producción de un polímero que tenga una viscosidad inherente de 3,0. Se ha descubierto que para las operaciones prácticas se necesita aproximadamente 0,3 m%_m, o más de catalizador como material de reposición para el sistema.

La presente invención es también particularmente aplicable al tratamiento de un cis-polibutadieno que contenga enlaces carbono-metal. El cis-polibutadieno se puede preparar polimerizando butadieno con un sistema catalítico que se forma mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico y yodo, presente tanto en estado libre como combinado. Este sistema de polimerización produce un cis-polibutadieno que tiene propiedades físicas sobresalientes, y escasa tendencia a fluir en frío cuando se trata para proporcionar enlaces carbono-metal. En el término "cis-polibutadieno", tal como aquí se usa, se pretende incluir un polibutadieno que contiene al menos 85% de adición cis-1,4, por ejemplo de 85 a 98% y más.

Se puede preparar un cis-polibutadieno que contiene enlaces carbono-metal añadiendo un agente de tratamiento R_4M a la mezcla de polimerización obtenida polimerizando 1,3-butadieno con cualquiera de un gran número de diferentes sistemas catalíticos estereoespecíficos.

Generalmente se prefiere emplear un catalizador que se selecciona del grupo consistente en (1) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organo-metálico que tiene la fórmula $R'_m M'$, donde R' es un radical alcohilo, cicloalcohilo, arilo,

297169



alcarilo, aralcohilo, alcohilcicloalcohilo, cicloalcohol-
alcohilo, arilcicloalcohilo o cicloalcoholilarilo, M' es alu-
minio, mercurio, cinc, berilio, cadmio, magnesio, sodio
o potasio, y m es igual a la valencia del metal M' , y te-
5 trayoduro de titanio, (2) un catalizador formado mezclan-
do materiales que comprenden un compuesto organo-metálico
que tiene la fórmula $R'_n M''$, donde R' es un radical orgáni-
co tal como se ha definido anteriormente, M'' es aluminio,
magnesio, plomo, sodio o potasio, y n es igual a la valen-
10 cia del metal M'' , tetracloruro de titanio y tetrayoduro
de titanio, (3) un catalizador formado mezclando materia-
les que comprenden un compuesto organo-metálico que tiene
la fórmula $R'_a M'''$, donde R' es un radical orgánico tal co-
mo se ha definido anteriormente, M''' es aluminio o magne-
15 sio, y a es igual a la valencia del metal M''' , un compues-
to que tiene la fórmula TiX_b , donde X es cloro o bromo y
 b es un número entero de 2 a 4, inclusive, y yodo elemen-
tal, (4) un catalizador formado mezclando materiales que
comprenden un compuesto organo-metálico que tiene la fór-
20 mula $R'_x M^{iv}$, donde R' es un radical orgánico tal como se
ha definido anteriormente, M^{iv} es aluminio, galio, indio
o talio, y x es igual a la valencia del metal M^{iv} , un ha-
luro de titanio que tiene la fórmula TiX_4 , donde X es clo-
ro o bromo, y un haluro inorgánico que tiene la fórmula
25 $M^V I_c$, donde M^V es berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio,
indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo,
antimonio, arsénico y bismuto, y c es un número entero de
2 a 5, inclusive, y (5) un catalizador formado mezclando
materiales que comprende un compuesto orgánico que tiene
30 la fórmula $R'_x M^{iv}$, donde R' , M^{iv} y x son tal como se ha

297169



definido anteriormente, tetrayoduro de titanio, y un haluro inorgánico que tiene la fórmula $M^{vi}X_d$, donde M^{vi} es aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico o bismuto, X, es cloro o bromo, y d es un número entero de 2 a 5 inclusive. Los radicales R' de las fórmulas anteriormente mencionadas contienen preferiblemente hasta, e inclusive, 20 átomos de carbono.

Lo que sigue son ejemplos de sistemas catalíticos preferidos que se pueden usar para polimerizar 1,3-butadieno formando un cis-1,4-polibutadieno: triisobutil-aluminio y tetrayoduro de titanio; tri-etil-aluminio y tetrayoduro de titanio; triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trietil-aluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; dietil-cinc y tetrayoduro de titanio; dibutil-mercurio y tetrayoduro de titanio; triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo; trietil-aluminio, tetrabromuro de titanio y yodo; n-amil-sodio y tetrayoduro de titanio; fenil-sodio y tetrayoduro de titanio; n-butil-potasio y tetrayoduro de titanio; fenil potasio y tetrayoduro de titanio; n-amil-sodio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trifenil-aluminio y tetrayoduro de titanio; trifenil-aluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de titanio; trifenil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo; tri-alfa-naftil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo; tribencil-aluminio, tetrabromuro de titanio y yodo; difenil-cinc y tetrayoduro de titanio; di-2-tolil-mercurio y tetrayoduro de titanio; triciclohexil-aluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio;

297169



etilciclopentil-cinc y tetrayoduro de titanio; tri(3-
-isobutilciclohexil)-aluminio y tetrayoduro de titanio;
tetraetil-plomo, tetracloruro de titanio y tetrayoduro
de titanio; trimetilfenil-plomo, tetracloruro de titanio
5 y tetrayoduro de titanio; difenil-magnesio y tetrayoduro
de titanio; di-n-propil-magnesio, tetracloruro de tita-
nio y tetrayoduro de titanio; dimetil-magnesio, tetraclo-
ruro de titanio y yodo; difenil-magnesio, tetrabromuro de
titanio y yodo; metiletil-magnesio y tetrayoduro de tita-
10 nio; dibutil-berilio y tetrayoduro de titanio; dietil-
-cadmio y tetrayoduro de titanio; diisopropil-cadmio y
tetrayoduro de titanio; triisobutil-aluminio, tetraclo-
ruro de titanio y triyoduro de antimonio; triisobutil-
aluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de alumi-
15 nio; triisobutil-aluminio, tetrabromuro de titanio y tri-
yoduro de aluminio; trietil-aluminio, tetracloruro de ti-
tanio y triyoduro de fósforo; tri-n-dodecil-aluminio, te-
tracloruro de titanio y tetrayoduro de estaño; trietil-
galio, tetrabromuro de titanio y triyoduro de aluminio;
20 tri-n-butil-aluminio, tetracloruro de titanio y triyodu-
ro de antimonio; triciclopentil-aluminio, tetracloruro
de titanio y tetrayoduro de silicio; trifenil-aluminio,
tetracloruro de titanio y triyoduro de galio; triisobu-
til-aluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de
25 estaño; triisobutil-aluminio, tetrayoduro de titanio y
tricloruro de antimonio; triisobutil-aluminio, tetrayo-
dure de titanio y tricloruro de aluminio; triisobutil-
aluminio, tetrayoduro de titanio y tetrabromuro de esta-
ño; trietil galio, tetrayoduro de titanio y tribromuro
30 de aluminio; trietil-aluminio, tetrayoduro de titanio y

297169



tricloruro de arsénico; y tribencil-aluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de germanio.

El procedimiento de polimerización para preparar cis-polibutadieno se efectúa generalmente en presencia de un diluyente hidrocarbonado que no sea perjudicial para el sistema catalítico. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos, entendiéndose que también se pueden usar mezclas de estos materiales. Los ejemplos específicos de diluyentes hidrocarbonados incluyen benceno, tolueno, n-butano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-decano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y similares. A menudo se prefiere emplear hidrocarburos aromáticos como diluyente.

La cantidad de catalizador empleado para polimerizar 1,3-butadieno a cis-polibutadieno puede variar en un intervalo bastante amplio. La cantidad de organometal usado para formar la composición catalítica está comprendida generalmente entre 0,75 y 20 moles por mol de componente que contiene halógeno, esto es, un haluro metálico con o sin un segundo haluro metálico o yodo elemental. La relación molar realmente usada en una polimerización dependerá de los componentes concretamente empleados en el sistema catalítico. Sin embargo, una relación molar preferida es generalmente de 1:1 hasta 12:1 del compuesto organo-metálico respecto al componente que contiene halógeno. Cuando se usa un catalizador que comprende un compuesto organo-metálico y más de un haluro metálico, por ejemplo tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, tetracloruro o tetrabromuro de titanio y yoduro de

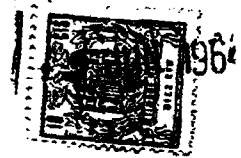
297169



aluminio, la relación molar del tetracloruro o tetrabromuro al yoduro está generalmente comprendida entre 0,05:1 y 5:1. Con un sistema catalítico que comprende un compuesto organo-metálico, un cloruro o bromuro de titanio y yodo elemental, la relación molar del haluro de titanio al yodo está generalmente comprendida entre 10:1 y 1,25:1, preferiblemente entre 3:1 y 0,25:1. La concentración de composición catalítica total, esto es, organometal y componente que contiene halógeno, está comprendida generalmente entre 0,01 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,01 y 5% en peso, tomando como base la cantidad total de 1,3-butadieno cargado al sistema reactor.

El procedimiento para preparar cis-polibutadieno se puede efectuar a temperaturas que varían en un intervalo bastante amplio, por ejemplo de -73,3 hasta +121,2°C. Generalmente se prefiere trabajar a una temperatura comprendida en el intervalo de -34,4 hasta +71,1°C. La reacción de polimerización se puede efectuar bajo presión autógena, o a cualquier presión adecuada suficiente para mantener la mezcla de reacción esencialmente en fase líquida. Así, la presión dependerá del diluyente concretamente empleado y de la temperatura a que se haga transcurrir la polimerización. Sin embargo, se pueden emplear presiones mayores, si así se desea, obteniéndose dichas presiones por algún método adecuado tal como la introducción a presión en el reactor de un gas que sea inerte respecto a la reacción de polimerización.

Se sabe que diversos materiales son perjudiciales para el catalizador empleado en la preparación de polímeros de dienos conjugados. Los materiales inclu-



yen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Por tanto, generalmente es conveniente liberar el monómero y diluyente de estos materiales, así como de cualquier otro material que pueda tender a desactivar el catalizador. Además, es conveniente eliminar aire y humedad del recipiente de reacción en el que se haya de realizar la polimerización. Al completarse la reacción de polimerización, o al completarse el periodo durante el que el agente de tratamiento R_4M se pone en contacto con la mezcla de polimerización, la mezcla de polimerización se trata para desactivar el catalizador y recuperar el polímero elastómero que contiene enlaces carbono-metal. Un método conveniente para conseguir este resultado implica la separación con vapor de agua del diluyente del polímero. En otro método adecuado, se añade a la mezcla un material desactivador del catalizador, tal como un alcohol, con objeto de desactivar el catalizador y provocar la precipitación del polímero. A continuación se separa el polímero del alcohol y diluyente, por cualquier método adecuado tal como decantación o filtración. Se ha descubierto que es ventajoso añadir un antioxidante, tal como 4,4'-metilén-bis(2,6-di-terc-butilfenol), a la solución de polímero, antes de recuperar el polímero. El polímero recuperado, que contiene enlaces carbono-metal y tiene escasa tendencia a fluir en frío, se trata a continuación, según la presente invención, con un material ácido tal como se ha descrito anteriormente, con objeto de proporcionar un producto que tiene características de tratamiento mejoradas.

Se puede obtener un conocimiento más completo de la presente invención por referencia a los siguientes

297169



tes ejemplos ilustrativos, con los que no se pretende, sin embargo, limitar indebidamente la presente invención.

EJEMPLO I

5 Se realizó una serie de experiencias en las que un polibutadieno que contenía enlaces carbono-metal se trató con varios materiales ácidos diferentes, se trató con varios materiales ácidos diferentes, según la presente invención. Se empleó la siguiente receta para preparar el polibutadieno que contenía enlaces carbono-metal:

10

RECETA

	Butadieno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	780
	Dilitio metilnaftaleno, m% ^m +	2,0
15	Tetravinil-estaño (TVE), m% ^m +	0,05
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	18

+ milimoles por 100 partes en peso de butadieno

20 En cada una de las experiencias, el método seguido para preparar el polibutadieno que contenía enlaces carbono-metal fué cargar el diluyente ciclohexano en una botella de reacción. A continuación se purgó el reactor con nitrógeno, después de lo cual se cargaron butadieno y el dilitio metilnaftaleno, en ese orden. Luego se hizo voltear el reactor durante 6 horas en un baño a temperatura constante de 50°C. Entonces se añadió al reactor el tetravinil-estaño, y se continuó durante 12 horas el volteo a 50°C. Al final de ese periodo se terminó la reacción, y el polibutadieno se coaguló con una cantidad su-

25

30

297169



ficiente de alcohol isopropílico que contenía 10% en peso de antioxidante, lo que proporcionó 1 parte en peso de antioxidante por 100 partes en peso de polímero. Se determinaron ciertas propiedades en una parte del polímero recuperado, mientras que el resto del polímero se disolvió en ciclohexano (5 ml por gramo de polímero). Distintas porciones de la solución resultante se trataron con 3 materiales ácidos diferentes, durante 24 horas, a 50°C. A continuación se coaguló el polímero con alcohol isopropílico, y se determinaron ciertas propiedades. Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación, en la Tabla I.

T A B L A I

15

TRATAMIENTO DEL POLIMERO

Experiencia, nº	Compuesto usado	Concentración, m% ⁺	Gel, % ⁺⁺
1 (control)	ninguno	-	9
2	SnCl ₄ .5H ₂ O	50	2
20 3	Cl ₂	100	0
4	HCl	66	0

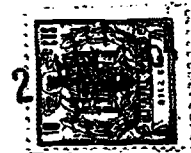
⁺ Milimoles por 100 partes de caucho
⁺⁺ Determinado tal como se describe en la nota ⁺⁺ al pie de la Tabla II.

25 Por los datos de la tabla se vé que el polímero de control contenía una cantidad considerable de gel. El tratamiento con los materiales ácidos de la presente invención tuvo como resultado la rotura de los enlaces carbono-estaño, reduciendo así el contenido en gel.

EJEMPLO II

30 Se realizó una serie de experiencias en

297109



que se polimerizó 1,3-butadieno en presencia de n-butil-
litio (BuLi), y la mezcla de polimerización se trató con
tetravinil-estaño (TVE). El polibutadieno recuperado
que contiene enlaces carbono-metal se trató a continua-
5 ción con diversos materiales ácidos según la presente in-
vención. La conversión obtenida en cada una de las expe-
riencias de polimerización fué del 100%. El método segui-
do para realizar las experiencias fué esencialmente el
mismo descrito en el Ejemplo I. Los materiales usados en
10 las experiencias, así como los resultados obtenidos, se
exponen a continuación en la Tabla II.

TABLA II

TRATAMIENTO DEL POLIMERO

15

Experiencia, nº	m% _m		Compuestos usados	Concen- tración m% _m ⁺	Viscosi- dad inhe- rente	Gel, % ⁺⁺
	BuLi	TVE				
1 (control)	1,0	0,05	Ninguno		3,06	0
2	1,0	0,05	SnCl ₄ .5H ₂ O	50	2,80	0
20 3	1,0	0,05	Cl ₂	100	2,55	-
4	1,0	0,05	HCl	66	2,66	0
5 (control)	1,0	0,25	Ninguno		3,21	0
6	1,0	0,25	I ₂	25	2,49	0
7	1,0	0,25	HgBr ₂	50	+++	+++
8	1,0	0,25	n-C ₄ H ₉ Br	100	2,82	0
9 (control)	1,0	0,00	Ninguno		2,17	0
25 10	1,0	0,00	SnCl ₄ .5H ₂ O	50	2,15	0
11	1,0	0,00	Cl ₂	100	2,16	0
12	1,0	0,00	HCl	66	2,18	0

+ Se dispuso un décimo de gramo de polímero en una jaula
de alambre hecha con tela metálica de malla 80, y la jau-
30 la se situó en 100 ml de tolueno contenidos en una botella

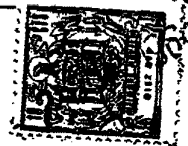
297169



de 113 g, de boca ancha. Después de reposar a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se sacó la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre, de porosidad grado C, para eliminar cualquier partícula sólida presente. La solución resultante se sometió a ensayo en un viscosímetro tipo Medalia, soportado en un baño a 25°C. El viscosímetro se calibró previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución de polímero y la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la parte soluble de la muestra original.

++ La determinación del contenido en gel se hizo junto con la determinación de la viscosidad inherente. Se calibró la retención de tolueno de la jaula de alambre, con objeto de corregir el peso de gel hinchado y de determinar con exactitud el peso de gel seco. Se sumergió la jaula vacía en tolueno y luego se dejó escurrir durante tres minutos en una botella cerrada de 57 g, de boca ancha. Un trozo de tela metálica plegada, de 6,4 mm, dispuesto en el fondo de la botella, soportaba la jaula con contacto mínimo. La botella que contenía la jaula se pesó, aproximando a 0,02 g, durante un periodo mínimo de 3 minutos de escurrido, después de lo cual se sacó la jaula y se volvió a pesar la botella aproximando a 0,02 g. La diferencia entre las dos pesadas es el peso de la jaula más el tolueno retenido por la misma, y restando de este valor el peso de la jaula vacía se halla el peso del tolueno retenido, esto es, el calibrado de la jaula. En

297169



la determinación del contenido en gel, después de que la jaula que contenía la muestra había permanecido durante 24 horas en tolueno, se sacó la jaula de la botella, con ayuda de forceps, y se dispuso en la botella de 57 g. Para determinar el peso de gel hinchado se siguió el mismo método empleado para calibrar la jaula. El peso de gel hinchado se corrigió restando el calibrado de la jaula.

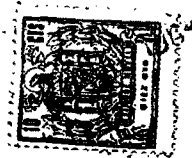
+++ No se midió. La observación visual indicó que hubo reducción de la viscosidad.

10 Tal como se aprecia en los datos de la Tabla II, en las experiencias de control 1 y 5, en las que se usó TVE, los polímeros tenían una viscosidad inherente mayor que en la experiencia de control 9, en la que no había TVE presente. Esto indica que los polímeros de las experiencias 1 y 5
15 contenían enlaces carbono-metal. La comparación de los datos de las experiencias 2 - 4 con los de la experiencia 1, y de los datos de las experiencias 6 - 8 con los de la experiencia 5 indica que el tratamiento con los materiales ácidos de los polímeros que se habían tratado con TVE tenía como resultado la rotura de los enlaces carbono-esta-
20 ño y la consiguiente reducción de la viscosidad. La comparación de los datos de las experiencias 10 - 12 con los de la experiencia 9 indica que los compuestos de la presente invención no tienen efecto sobre la viscosidad de los
25 polímeros que no se habían tratado con TVE.

EJEMPLO III

Se realizó una experiencia en la que se polimerizó 1,3-butadieno en presencia de n-butil-litio, y la
30 mezcla de polimerización resultante se trató con tetravi-

297169



nil-estaño. En la experiencia se usaron 1,0 m%_m de ca-
 talizador y 0,25 m%_m de tetravinil-estaño. El método
 seguido en la experiencia fué esencialmente el mismo des-
 crito en el Ejemplo I, salvo en que se usó un tiempo de
 5 polimerización de 19 horas, y que el tetravinil-estaño
 se añadió al reactor inicialmente. En esta experiencia,
 100% del butadieno se convirtió en un polímero libre de
 gel que tenia una viscosidad inherente de 3,23. Algunas
 muestras del polímero, que estaban todas libres de gel,
 10 se trataron según los siguientes métodos:

A.- Se mezclaron en un molino con compues-
 tos de la presente invención, durante 10 minutos a 82°C.

B.- Algunas muestras procedentes del mé-
 todo A se trataron térmicamente a 100°C durante 24 horas.

15 C.- Algunas muestras procedentes del méto-
 do A se disolvieron en 12,5 ml de ciclohexano por gramo
 de polímero, se voltearon en un baño a temperatura cons-
 tante de 50°C durante 24 horas, y se coagularon con alco-
 hol isopropílico.

20 Los resultados obtenidos se muestran a con-
 tinuación en la Tabla III.

TABLA III

Experiencia nº	Tratamiento del polímero Compuesto usado	Concen- tración, p%	Viscosidad inherente +		
			Método A	Método B	Método C
1	Ninguno(control)		3,16	2,60	2,98
2	Ninguno(control)		no	no	2,94
3	Acido esteárico	5	2,96	no	2,94
4	Oxido de zinc	10	2,85	2,28	2,74
5	Resina 731D ++	5	2,91	no	2,83
6	Cloranilo +++	5	2,31	no	no
7	OAEL ++++	5	2,31	no	2,36
8	MBT +++++	5	2,93	no	2,71
9	DBS +++++	5	2,49	no	no
10	SnCl ₄ .5H ₂ O	5	2,41	no	no

207169



+ Véase la nota adecuada al pie de la Tabla II.

++ Resina modificada producida por deproporcionalamiento catalítico y que tiene un elevado contenido en ácido deshidroabiético.

+++ Tetracloroquinona

5 +++++ Ortofosfato ácido de etilo laurilo

+++++ 2-mercaptobenzotiazol

++++++ Acido dodecilbencenosulfónico

Los datos de las experiencias 1 y 2 muestran los cambios de la viscosidad que resultan de los métodos de tratamiento en ausencia de compuestos de la presente invención; estas son las viscosidades de control para comparar con los datos de otras experiencias. Se ve que el tratamiento con los materiales ácidos de la presente invención tuvo como resultado la disminución de la viscosidad inherente de los polímeros. Esta disminución de la viscosidad tuvo lugar independientemente del método empleado para tratar a los polímeros.

EJEMPLO IV

20 Se polimerizó butadieno igual que en el Ejemplo I, salvo en que se usaron 1,3 m% de litio-para-litio-tiofenolato como catalizador, y se usaron 0,40 m% de tetraetil-estaño como compuesto que contiene metal. La conversión fué del 98,8%, obteniéndose un producto libre de gel que tenía una viscosidad inherente de 2,11 y un valor Mooney de 92. Los valores Mooney (ML-4 a 50°C), en este ejemplo y en el Ejemplo V, se determinaron según el método ASTM D1646-61. Al moler solamente se presentó formación de migas, y el polímero no formaba banda ni se deshacía. Se añadió gota a gota ácido fosfórico comercial (85%

25

30

297169



de H_3PO_4), hasta que se había añadido un total de 14,4 p%. La formación de banda tuvo lugar a 115°C, y el polímero se deshizo fácilmente y formó muy bien una banda en el rodillo frontal. Después de deshacerse, el polímero también formó bien una banda a temperatura ambiente, en el rodillo frontal. Después de deshacerse, el polímero tenía una viscosidad inherente de 1,43, un valor Mooney de 9,5, y estaba libre de gel. Se aprecia que el polímero tratado poseía excelentes características de molienda.

EJEMPLO V

Se polimerizó butadieno igual que en el Ejemplo I, usando 1,4 m% del mismo catalizador usado en el Ejemplo IV, y la misma concentración del mismo compuesto de estaño. La conversión fué del 87,2%, obteniéndose un producto libre de gel que tenía una viscosidad inherente de 2,35 y un valor Mooney de 95. Siete partes de este polímero se disolvieron en 100 partes de ciclohexano, se añadieron 5 p% de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, y la mezcla se volteó a 50°C durante 24 horas. Después de coagulación con alcohol isopropílico, el polímero recuperado se molió hasta que se deshizo, y resultó estar libre de gel y tener una viscosidad inherente de 1,67 y un valor Mooney de 9,2. Estos datos muestran que el polímero tratado tenía buenas características de molienda.

EJEMPLO VI

Se preparó un cis-polibutadieno que tenía enlaces metálicos carbono-estaño, cargando tetravinil-es

297169



taño a un sistema para polimerizar butadieno en presencia de un catalizador formado mezclando triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo. El producto polibutadie no obtenido contenía aproximadamente 95% de adición cis-
 5 -1,4. Se usó la siguiente receta:

RECETA

	1,3-Butadieno, partes en peso	100
	Tolueno, partes en peso	1000
10	Triisobutil-aluminio, m% ^m +	2,6
	Yodo, m% ^m +	0,76
	Tetracloruro de Titanio, m% ^m +	0,43
	Tetravinil-estaño (TVE), m% ^m +	0,4
	Temperatura, °C	5,0
	Tiempo, horas	72
15	Conversión, %	100
	+ milimoles por 100 partes de butadieno	

El método seguido en la experiencia consistió en cargar en primer lugar el tolueno, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Luego se añadió
 20 butadieno, seguido por el tetravinil-estaño (solución 0,1 molar en n-pentano), triisobutil-aluminio, yodo y tetracloruro de titanio, en ese orden. Los tres últimos de los ingredientes citados se cargaron como soluciones en tolueno. Al acabarse la polimerización se inactivó rápidamente la reacción con alcohol isopropílico al que se había
 25 añadido el antioxidante 2,2-metilén-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) disuelto en una mezcla, al 50/50 en volumen, de alcohol isopropílico y tolueno. El producto se coaguló con alcohol isopropílico, se separó y se secó. El producto
 30 tenía una viscosidad inherente de 3,18, y no contenía

297169



gel.

Se disuelven en ciclohexano algunas muestras de este polímero, (7 partes de polímero en 100 partes de ciclohexano), y a las soluciones resultantes se añaden luego 5 p% de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4 p% de tetracloruro de silicio o 5 p% de bromuro de etilo. Luego se voltean las mezclas resultantes durante 18 horas a 50°C. Después de coagular con alcohol isopropílico, cada uno de los polímeros recuperados se muele hasta deshacerlo, y resulta estar libre de gel y tener una viscosidad inherente de aproximadamente la mitad de la del polímero sin tratar.

Como resultará evidente para las personas versadas en la materia, se pueden practicar muchas variaciones y modificaciones en la presente invención, a la vista de la exposición anterior. Se cree que tales variaciones y modificaciones caen dentro del espíritu y ámbito de la presente invención.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 4 de Marzo de 1963, bajo el número 262.335, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

-- N O T A --

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención

207169



vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para mejorar la capacidad de tratamiento de un polímero de dieno conjugado que contiene enlaces carbono-estaño o carbono-plomo, cuyo procedimiento comprende mezclar dicho polímero con un material ácido.

10 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que el material ácido seleccionado es un halógeno, una sal ácida, un óxido ácido, un ácido inorgánico, un ácido orgánico, un ester ácido de un ácido inorgánico, un ester ácido de un ácido orgánico o un mercaptano.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en que dicha mezcla se produce a una temperatura en el margen de 25 a 150°C durante un período en el margen de 1 minuto a 50 horas.

20 4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos procedentes en que dicha mezcla se produce a una temperatura en el margen de 50 a 100°C durante un periodo en el margen de 10 minutos a 25 horas.

25 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que la cantidad de material ácido está en el margen de 0,1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de dicho polímero.

30 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho material ácido es añadido a una solución de dicho polímero en un disolvente hidrocarbonado y en que el polímero tratado resultante es recuperado de la solución al final de dicho periodo de mezclado.

297169



25

7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el polímero que contiene enlaces de carbono-estaño o carbono-plomo es preparado por tratamiento de una mezcla de polimerización con un compuesto que tiene la fórmula R_4M , en que R está seleccionado del grupo que consta de radicales vinilo, alcoholo, cicloalcoholo y arilo, siendo vinilo al menos dos de dichos radicales, y M es estaño o plomo.

8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el polímero es un cis-polibutadieno.

9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7 en que el polímero es un polímero de butadieno preparado usando un catalizador a base de litio.

10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho material ácido es tetracloruro de estaño.

11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9 en que dicho material ácido es cloro.

12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9 en que dicho material ácido es ácido clorhídrico.

13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9 en que dicho material ácido es yodo.

297169



14.- Un procedimiento de acuerdo con cual
quiera de los puntos 1 a 9 en que dicho material ácido
es cloranilo.

5 15.- UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA CA-
PACIDAD DE TRATAMIENTO DE UN POLIMERO DE DIENO CONJUGADO.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas
escritas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid,

P. A.

22 JUN 1954

Alberto de Elizabara

297169

E.F.G.

- 32 -

M. de