



PATENTE DE INVENCION

Case No. S-53242.

301698

Memoria Descriptiva 301698
sobre:

"Procedimiento para la producción de un catalizador Alfin"

Solicitante: NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 99 Park Avenue, - New York 16, Estado de New York, EE. UU. de A.

Existen numerosos trabajos publicados - relativos a los catalizadores Alfin, a los métodos de prepararlos y al uso de los mismos en la polimerización de compuestos orgánicos insaturados, especialmente hidrocarburos diolefínicos conjugados. -



301698

- Estos catalizadores alfin, tal como los desarrolló primitivamente A.A. Morton y sus colegas, pueden definirse como un complejo de un haluro alcalino con el compuesto sódico con uno o más carbinoles metil-n-alquílicos y el compuesto sódico de una o más monocolefínicas vinílicas, estas con, mínimo, un grupo alquilo acoplado a un átomo de carbono del grupo vinilo, o dos grupos alquilo acoplados uno a cada uno de los átomos de carbono del grupo vinilo. El ejemplo preferido del haluro alcalino es el cloruro sódico. Un ejemplo del compuesto de sodio de los carbinoles metil-n-alquílicos, es el isopropóxido sódico. Un ejemplo del compuesto sódico de las monocolefínicas vinílicas, es el sodio alilo.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Estos catalizadores se ha comprobado que poseen una utilidad especial en la polimerización de hidrocarburos diolefínicos conjugados, por ejemplo butadieno, con o sin comonómeros, tales como productos aromáticos de vinilo incluyendo es tireno, para producir elastómeros sintéticos. El empleo de un catalizador Alfin, dá por resultado un ritmo desusadamente rápido de reacción y buenos rendimientos de polímero. En comparación con los cauchos sintéticos obtenidos por técnicas de polimerización catalíticamente convencional, los cauchos Alfin son generalmente libres de geles y tienen valores mas elevados en cuanto a la persistencia de su flexión, y elevadas resistencias a la tensión, a la abrasión y al desgarre.
- 20.
 - 25.
 - 30.

301698 JUL 1904



- Los catalizadores Alfin de este invento, se adaptan especialmente bien a la polimerización del verdadero butadieno, o sea, 1,3-butadieno, y a la copolimerización de 1,3 butadieno y estireno, y son también aplicables a la formación de polímeros y copolímeros de otros compuestos orgánicos insaturados tales como por ejemplo otros butadienos, por ejemplo 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxil-1,3-butadieno, y similares; olefinas arílicas tales como estireno, distintos estirenos alquílicos, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfametilrestireno, y derivados similares, y análogos.
5. no, y son también aplicables a la formación de polímeros y copolímeros de otros compuestos orgánicos insaturados tales como por ejemplo otros butadienos, por ejemplo 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxil-1,3-butadieno, y similares; olefinas arílicas tales como estireno, distintos estirenos alquílicos, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfametilrestireno, y derivados similares, y análogos.
10. 1,3-butadieno, y similares; olefinas arílicas tales como estireno, distintos estirenos alquílicos, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfametilrestireno, y derivados similares, y análogos.

- Los catalizadores son también eficaces cuando un material monómero tal como los indicados anteriormente se copolimerizan con uno o más compuestos distintos que son copolimerizables con aquél, tal como olefinas arílicas.
15. ces cuando un material monómero tal como los indicados anteriormente se copolimerizan con uno o más compuestos distintos que son copolimerizables con aquél, tal como olefinas arílicas.

- Además de emplear como monómeros butadieno puro o grado caucho, que contenga alrededor de 99,6 % en peso de butadieno, el proceso de polimerización de este invento puede aplicarse a butadieno impuro o diluído, que contenga alrededor de 12 a 40 % en peso aproximadamente de butadieno. La composición del polímero preparado partiendo de una corriente de butadieno pobre, sin embargo, es la misma que la preparada partiendo de butadieno puro, o sea, alrededor de 30 % del isómero 1,2 y alrededor de 70 % del isómero trans-1,4.
20. dieno puro o grado caucho, que contenga alrededor de 99,6 % en peso de butadieno, el proceso de polimerización de este invento puede aplicarse a butadieno impuro o diluído, que contenga alrededor de 12 a 40 % en peso aproximadamente de butadieno. La composición del polímero preparado partiendo de una corriente de butadieno pobre, sin embargo, es la misma que la preparada partiendo de butadieno puro, o sea, alrededor de 30 % del isómero 1,2 y alrededor de 70 % del isómero trans-1,4.
25. no. La composición del polímero preparado partiendo de una corriente de butadieno pobre, sin embargo, es la misma que la preparada partiendo de butadieno puro, o sea, alrededor de 30 % del isómero 1,2 y alrededor de 70 % del isómero trans-1,4.

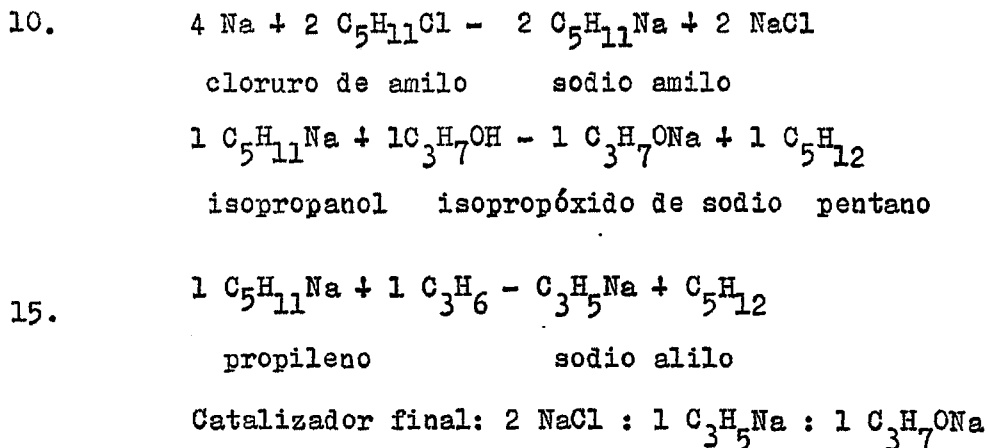
- De acuerdo con las enseñanzas de la
- 30.

301698

24 JUL



técnica anterior, los catalizadores alfin se han pre-
 parado haciendo reaccionar cloruro de amilo y sodio
 metálico en un disolvente hidrocarburado, por ejem-
 plo pentano, para producir sodio-amilo que luego se
 reaccionaba primero con alcohol isopropílico y luego
 con propileno para formar el catalizador final que
 contenía cloruro sódico, isopropóxido sódico y so-
 dio-alilo. Este procedimiento se representa por las
 ecuaciones siguientes (I)



La reacción anterior puede aplicarse en
 ausencia de aire y de agua, y requiere refrigeración
 con objeto de mantener la temperatura de la mezcla -
 de reacción entre menos 20. y más 20°C, dado que -
 las reacciones son exotérmicas y las temperaturas -
 por encima de las indicadas dan por resultado una
 descomposición del catalizador.

Este invento se refiere además a un pro-
 cedimiento para la polimerización controlada de com-
 puestos orgánicos insaturados, más especialmente, a
 un proceso perfeccionado para la producción de inter-
 polímeros -de 3 ó más compuestos orgánicos- de -



301698

- pesos moleculares controlados. En aplicaciones preferidas, este invento proporciona un proceso eficiente y económico para producir elastómeros de pesos moleculares controlados, interpolimerizando mezclas de
5. tres componentes que contengan butadieno-isopreno-estireno, butadieno-piperileno-isopreno-estireno en presencia de un catalizador "Alfin" y en presencia de un moderador de peso molecular.

- La polimerización de compuestos orgánicos insaturados, por ejemplo compuestos etilénicamente insaturados tales como diolefinas conjugadas, incluyendo piperileno, con o sin comonómeros, tales como aromáticos de vinilo, incluyendo estireno, en presencia de un catalizador "Alfin" como luego se define, es ya conocida. El empleo de un catalizador Alfin de polimerización, dá por resultado un ritmo inusitadamente rápido de reacción y buenos rendimientos de polímeros. En comparación con los cauchos sintéticos obtenidos por técnicas convencionales de polimerización catalítica, los cauchos Alfin están generalmente exentos de geles y tienen valores más elevados de persistencia de la flexión y además, resistencias elevadas a la tensión, a la abrasión y al desgarré. Los cauchos Alfin, sin embargo, tienen el inconveniente de caracterizarse por pesos moleculares extremadamente elevados (en general superiores a 2 millones y a menudo por encima de 5 millones). A causa de estos elevados pesos moleculares, estos cauchos son muy duros o rígidos y acusan una desintegración reducida y una división extremadamente redu-
10. cos insaturados, por ejemplo compuestos etilénicamente insaturados tales como diolefinas conjugadas, incluyendo piperileno, con o sin comonómeros, tales como aromáticos de vinilo, incluyendo estireno, en presencia de un catalizador "Alfin" como luego se define, es ya conocida. El empleo de un catalizador Alfin de polimerización, dá por resultado un ritmo inusitadamente rápido de reacción y buenos rendimientos de polímeros. En comparación con los cauchos sintéticos obtenidos por técnicas convencionales de polimerización catalítica, los cauchos Alfin están generalmente exentos de geles y tienen valores más elevados de persistencia de la flexión y además, resistencias elevadas a la tensión, a la abrasión y al desgarré. Los cauchos Alfin, sin embargo, tienen el inconveniente de caracterizarse por pesos moleculares extremadamente elevados (en general superiores a 2 millones y a menudo por encima de 5 millones). A causa de estos elevados pesos moleculares, estos cauchos son muy duros o rígidos y acusan una desintegración reducida y una división extremadamente redu-
15. ne, es ya conocida. El empleo de un catalizador Alfin de polimerización, dá por resultado un ritmo inusitadamente rápido de reacción y buenos rendimientos de polímeros. En comparación con los cauchos sintéticos obtenidos por técnicas convencionales de polimerización catalítica, los cauchos Alfin están generalmente exentos de geles y tienen valores más elevados de persistencia de la flexión y además, resistencias elevadas a la tensión, a la abrasión y al desgarré. Los cauchos Alfin, sin embargo, tienen el inconveniente de caracterizarse por pesos moleculares extremadamente elevados (en general superiores a 2 millones y a menudo por encima de 5 millones). A causa de estos elevados pesos moleculares, estos cauchos son muy duros o rígidos y acusan una desintegración reducida y una división extremadamente redu-
20. limerización catalítica, los cauchos Alfin están generalmente exentos de geles y tienen valores más elevados de persistencia de la flexión y además, resistencias elevadas a la tensión, a la abrasión y al desgarré. Los cauchos Alfin, sin embargo, tienen el inconveniente de caracterizarse por pesos moleculares extremadamente elevados (en general superiores a 2 millones y a menudo por encima de 5 millones). A causa de estos elevados pesos moleculares, estos cauchos son muy duros o rígidos y acusan una desintegración reducida y una división extremadamente redu-
25. inconveniente de caracterizarse por pesos moleculares extremadamente elevados (en general superiores a 2 millones y a menudo por encima de 5 millones). A causa de estos elevados pesos moleculares, estos cauchos son muy duros o rígidos y acusan una desintegración reducida y una división extremadamente redu-
30. gración reducida y una división extremadamente redu-

301698



- cida al molerse. Son, por tanto, de tratamiento muy difícil, cuando se utilizan equipo convencional y procedimientos corrientes, y el intento de moler y regenerar estos productos dá por resultado materiales muy bastos con una contracción relativamente elevada y viscosidades excesivamente altas. Los intentos anteriores para obtener caucho Alfin de peso molecular inferior regulando la polimerización, por lo que se sabe no han tenido éxito y, hasta ahora, los cauchos Alfin no han tenido aceptación comercial.
- 5.
- 10.

- Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un nuevo catalizador Alfin y el facilitar un método para la interpolimerización controlada de 3 o más materiales monómeros orgánicos insaturados, utilizando un catalizador Alfin. Otro objeto de este invento es facilitar un nuevo método para obtener, con buenos rendimientos cauchos Alfin de pesos moleculares controlados, partiendo de terpolímeros que contengan estireno en combinación con butadieno-isopreno, butadieno-piperileno o piperileno-isopreno.
- 15.
- 20.

- Es otro objeto de este invento el proporcionar un procedimiento perfeccionado para la preparación de catalizadores Alfin.
- 25.

- Constituye otro objeto de este invento el proporcionar un procedimiento, para la producción de catalizadores Alfin, que requiera menores cantidades de reactivos que las empleadas con anterioridad, que produzca catalizadores Alfin con una utilidad,
- 30.

301698



zación casi cuantitativa del cloruro de sodio y del haluro alquílico, y que no precise refrigeración, - con los gastos y dificultades inherentes, con objeto de obtener el resultado deseado.

5. Un nuevo objeto de este invento es proporcionar un método para la preparación de catalizadores Alfin con sodio butilo, en rendimientos más elevados que los hasta ahora posibles.

- Otro nuevo objeto de este invento es
10. proporcionar un método para la polimerización de - compuestos orgánicos insaturados, empleando los nuevos catalizadores Alfin a que este invento se refiere.

- Otros objetos y ventajas consiguientes de este invento resultarán evidentes después de estudiar la descripción siguiente.
- 15.

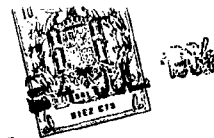
- Constituye un nuevo objeto de este invento proporcionar el control de los geles de los copolímeros diénicos resultantes de butadieno, isopreno y piperileno, incluyendo una cantidad mínima de estireno en la formulación del monómero. Se han descrito los copolímeros de butadieno o de isopreno con estireno, en los que se incluyen cantidades - apreciablemente elevadas de estireno para la producción de propiedades convenientes pero distintas de polibutadieno o poli-isopreno directos obtenidos -
- 20.
25. con Alfin. Se ha comprobado que cantidades tan reducidas como el 3 % y en general hasta alrededor de 4 % de estireno, incluidas en la fórmula del monómero, resultan eficaces para impedir la formación -
- 30.



301698

del llamado gel en el producto elastómero tipo goma, sin afectar materialmente las propiedades del polímero o copolímero.

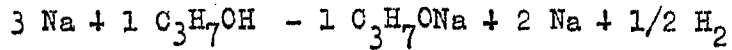
- Un objeto adicional y un corolario natural de la característica de control de la goma es la producción simultánea de un terpolímero sin gel de estireno con butadieno-isopreno, butadieno-piperileno e isopreno-piperileno. Así, aumentando el estireno por encima del 4 % hasta una cantidad tan elevada como el 25 %, se obtienen nuevos terpolímeros que han de manejarse a viscosidades o valores Mooney muy diferentes unos de otros, para permitir el manejo en el equipo convencional para el caucho, con objeto de obtener artículos comercialmente útiles.
- Una característica de este invento, se basa en el descubrimiento de que pueden realizarse una economía considerable en materiales catalizadores, cambiando el orden de adición de los reactivos indicados en las ecuaciones anteriores. Así, de acuerdo con este invento, un carbinol metil-n-alquílico, con preferencia isopropanol se hace reaccionar con sodio en exceso en un hidrocarburo disolvente inerte, para obtener isopropóxido sódico. Un haluro alquílico, con preferencia cloruro de butilo, se hace reaccionar a continuación con el sodio restante en la mezcla de isopropóxido sódico y sodio, para producir sodio butilo y cloruro de sodio. A continuación se añade a la mezcla de reacción un exceso de una monoclefina vinílica, con preferencia propileno, para reaccionar con el sodio butilo a fin de produ -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



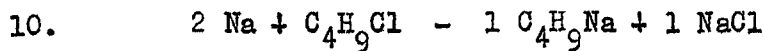
301698

cir sodio alilo y butano. Esta serie de reacciones se realiza in situ y se deja que cada una se termine antes de empezar la siguiente. La serie de reacciones se representa por las ecuaciones siguientes

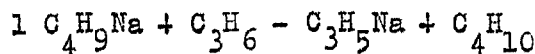
5. (II).



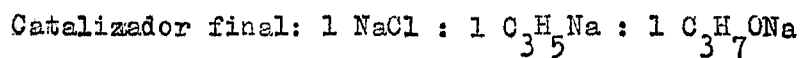
isopropanol isopropóxido de sodio



cloruro de butilo sodio butilo



15. propileno sodio alilo butano



20. Comparando las ecuaciones de acuerdo con este invento (II) con las ecuaciones anteriores (I), que representan los métodos de la técnica anterior, resulta evidente que se realiza un ahorro de 1/2 del haluro alquílico y de 1/4 del sodio. Además de esta ventaja evidente se comprueba también que, por el método de este invento puede obtenerse una utilización 100 % del cloruro de n-butilo que en la técnica anterior ha sido imposible al aplicar el método de polimerización con catalizador Alfin. Aunque no se desea ceñirse a ninguna teoría especial, esta mejora en el rendimiento puede ser debida a la acción estabilizadora del isopropóxido

25.

30.

301698



de sodio sobre el sodio alquilo, impidiendo así las reacciones Wurtz y otras secundarias, y haciendo posible el suprimir la refrigeración. De acuerdo con el proceso de este invento, la reacción puede aplicarse a temperaturas ambientes o superiores, por ejemplo sometida a reflujo en el punto de ebullición del disolvente empleado.

Otra ventaja apreciable de este proceso es el hecho de que permite la sustitución del cloruro de n-pentilo por el cloruro de n-butilo, éste más económico y más fácil de obtenerse en cantidades elevadas, para la utilización práctica en gran escala.

Se observará también, comparando las dos series de ecuaciones anteriores, que la relación final de cloruro sódico: sodio alquilo: isopropóxido sódico, es 1:1:1 en el catalizador de este invento, frente 2:1:1 en el catalizador Alfin del tipo de la técnica anterior.

Al llevar a cabo las reacciones de polimerización o interpolimerización con los catalizadores de este invento, ha de usarse en general alrededor de 1 a 5% aproximadamente, en peso de catalizador, sobre la base del contenido total de sodio y, con preferencia, alrededor de 1,8 a 2,2 % en peso aproximadamente. La reacción de polimerización en general, se realiza a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente en un medio inerte de reacción. Las condiciones de presión y de temperatura pueden variar entre límites amplios, por ejemplo entre una

301698



atmósfera y 50 atmósferas aproximadamente de presión y a temperaturas comprendidas entre menos 25°C y más 68°C. El medio de reacción es convenientemente, un hidrocarburo inerte, por ejemplo, pentano, hexano, 5. una mezcla 1:1 de hexano y pentano, ciclohexano, "decalin", heptano y similares, o mezclas de los mismos, siendo preferidos el hexano y el pentano. La rigurosa exclusión de aire de los disolventes, monómero y aparatos, es importante.

10. El proceso puede aplicarse por partidas, de modo semicontinuo o continuo, y los polímeros y copolímeros así producidos, pueden aislarse por cualquiera de las técnicas convencionales.

Los catalizadores Alfin de este invento, 15. pueden emplearse no solo en procesos convencionales de polimerización como se describía en la técnica anterior, sino también en modificaciones de los mismos, especialmente en el proceso de polimerización controlada de los pesos moleculares tal como se describe en la patente norteamericana número 3.067.187 20. concedida a Greenberg y otros.

La aplicación práctica más detallada de este invento, se aclara por los ejemplos siguientes en los que las partes son ponderales salvo advertencia en contra. Estos ejemplos y aplicaciones son solamente aclaratorios, y este invento no se trata de 25. limitarlo por los mismos excepto en cuando indiquen las reivindicaciones siguientes.

EJEMPLO 1 -

30. La preparación del catalizador Alfin -

301698



empleado en la mayoría de estos ejemplos, se realizó del modo siguiente:

- Se cargaron 660 partes de hexano seco en un matraz de 3 bocas provisto de agitador, insuflación de gas inerte, sistema condensador de reflujo de hielo seco, y baño externo de refrigeración. A esto se le añadieron 132,4 partes de sodio finamente dividido (tamaño máximo de las partículas, 2 micrones) (en la cantidad de 1,6 átomos gramo) dispersado en alquilato. La pasta se enfrió a menos 10°C. y se agregaron 89,5 partes (0,84 moles) de cloruro de n-amilo, seco, lentamente y con agitación moderada, que se prosiguió durante una hora después de terminar la adición. Luego se añadieron lentamente 24,1 partes de alcohol isopropílico (0,4 mol). Se conservó la agitación durante otros 45 minutos. A continuación se introdujo en la mezcla un exceso de propileno seco (químicamente puro), cuya temperatura se conservó a menos 10°C. hasta llevarse a cabo el reflujo activo del propileno. La temperatura se elevó a continuación gradualmente hasta 25°C. y la mezcla se agitó a esta temperatura durante 2 horas. En el transcurso de los últimos 15 minutos, el propileno se dejó que abandonara el sistema y se recogió para nueva circulación. La pasta de reacción se trasladó a un recipiente de conservación, se mantuvo en una atmósfera inerte de argón, y luego se diluyó hasta 1.120 partes con hexano seco. Esta pasta, o sea el catalizador Alfin, contenía 0,4 mol de isopropóxido sódico, 0,4 mol de sodio alilo y 0,8 mol de cloruro sódico,



301698

co.

EJEMPLO 2 -

La preparación de catalizador Alfin de acuerdo con este invento.

5. En un matraz de 3 bocas con agitador, - condensador de reflujo de hielo seco y baño de refrigeración en agua, se cargaron 660 g. de hexano seco, al que se añadieron 96,6 g. de sodio finamente - dividido (1,2 átomos gramos) dispersados en alquila-
10. to, en forma de dispersión al 28,6 %. A esta disper- sión y durante un período de 20 minutos, se agregó alcohol isopropílico (0,4 mol) y se permitió reac - cionar durante 25 minutos más a la temperatura ambien- te y sin refrigeración. Durante un período de 25 mi- nutos se añadieron 44,5 g, o 0,42 mol de cloruro de n-butilo. La agitación se conservó durante otra ho - ra, sin enfriamiento. El exceso de propileno seco - (químicamente puro) se introdujo en la mezcla y se conservó en reflujo durante 2 horas. La preparación
20. se dejó a continuación que se degasificara (propile- no) a la temperatura ambiente, sin agitación. La pas- ta de reacción o catalizador, se trasladó a un reci- piente de conservación en atmósfera de gas inerte y se diluyó con hexano suficiente para formar 1.120 -
25. gramos, o 1.600 cc.

Esta pasta contenía 0,4 mol de isopropóxi- do sódico, 0,4 mol de sodio alilo y 0,4 mol de cloru- ro sódico.

EJEMPLO 3 -

30. A 100 partes de hexano seco se agregaron



301698

- 2 partes de 1,4-dihidrobenceno (moderador de peso molecular). Luego se disolvieron en el hexano seco a unos menos 10°C, 30 partes de butadieno seco (alrededor de 98 % en peso). A la solución de butadieno-hexano se le añadieron 17,5 partes de catalizador Al -
5. fin preparado de acuerdo con el ejemplo 2 (que contenía 0,065 g. de sólido por cc); el sistema se cerró y se conservó a la temperatura ambiente con agitación intermitente durante 2 horas. El sistema se -
10. abrió y se añadió etanol para destruir el catalizador y precipitar el producto que luego se lavó intermitentemente con metanol y agua que contenía antioxidante, para eliminar los residuos inorgánicos solubles (tales como isopropóxido sódico y cloruro de sodio).
15. El material insoluble resultante era polibutadieno. Se lavó finalmente con acetona que contenía un antioxidante, N-fenil 2-naftilamina y luego se secó en un horno a 40°C. en vacío. Se obtuvo un rendimiento del 96 % sobre la base del peso cargado de
20. butadieno. El polímero tenía un peso molecular de 537.000 y una viscosidad intrínseca de 3,9. El peso molecular medio se determinó preparando soluciones al 0,1 y al 1 % del polímero en tolueno, determinando su viscosidad a 25°C. y extrapolando la viscosidad a la dilución infinita y aplicando luego las leyes normales viscosidad-peso molecular.
- 25.

Las viscosidades intrínsecas se midieron en tolueno a 25°C, utilizando la expresión $M^a = n/k$, en la que n es la viscosidad intrínseca y k y a son

30. constantes para el polibutadieno determinadas para -

301698 = 4



polímeros lineales de pesos moleculares conocidos; a es aproximadamente 0,62 y k es 11×10^{-4} .

EJEMPLO 4. -

- Se dosificó butadieno seco (alrededor de 98 % en peso) a razón de 60 partes aproximadamente por hora en una suspensión agitada de 210 partes de catalizador Alfin preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 y 10 partes de 1,4-dihidrobenceno en 300 partes de hexano. La reacción se realizó durante 6 horas a la temperatura ambiente. (La retención casi completa de butadieno se aseguró por el condensador enfriado de dióxido de carbono-acetona, incluido en el sistema, que se activaba si la introducción de butadieno excedía al ritmo de la reacción. Después de haber añadido todo el butadieno, la agitación se continuó durante 2 horas. El polibutadieno resultante se trató a continuación con alcohol para destruir el catalizador, y luego con alcohol y agua. A continuación se secó; el rendimiento fué del 95 % de un polímero de un peso molecular de 229.000 y una viscosidad intrínseca de 2,3.

EJEMPLO 5 -

- En una suspensión de 105 partes de catalizador Alfin, preparado como en el Ejemplo 2, en 660 partes de hexano que contenía 15 partes de 1,4-dihidrobenceno, se hizo pasar, a razón de unas 30 partes por hora, una corriente que contenía alrededor del 40 % de butadieno, 55 % de butenos 1 y 2, y algo de propileno y etileno. La reacción se continuó durante 6 horas, el polímero se trabajó como en el

301698



ejemplo 4 y se recuperaron 62 partes de polímero de un peso molecular de 170.000 y una viscosidad intrínseca de 2.

El procedimiento del ejemplo 4, se repitió, excepto que en lugar de butadieno solo se utilizó una mezcla 70/30 en peso de butadieno y estireno. Se obtuvieron los resultados siguientes:

TABLA I

Experi- mento.	Modera- dor par- tes.	Butadie- no par- tes.	Estire- no par- tes	Rendimien- to de po- límero, - partes.	Rendimien- to de po- límero %	Viscosi- dad in- trínse- ca.	Peso mole- cu- lar.
1	0	27.8	12.9	40	98.5	gel	...
2	8.2	360	17.7	348	92.0	2.35	324,000
3	10.4	360	150	490	96.0	2.13	269,000

Continuando con el uso del catalizador - Alfin antes descrito, se ha observado de que modo -
10. pueden controlarse la polimerización y el peso mole-
cular de los cauchos Alfin interpolímeros. Este in-
vento se funda además en el descubrimiento de que un
elastómero de peso molecular controlado puede prepara-
rse polimerizando por lo menos 2 de los compuestos
15. orgánicos insaturados butadieno, isopreno y piperile-
no con estireno, en presencia de catalizadores Alfin

3010



y, también, en presencia de un moderador de pesos moleculares adecuado, como se define más completamente a continuación. La adición de cantidades controladas de un moderador de esta naturaleza a soluciones de monómeros que contengan un catalizador Alfin, proporciona el control del peso molecular en una zona comprendida desde alrededor de 50.000 a 1.250.000 aproximadamente.

10. La polimerización en presencia de un catalizador Alfin, puede controlarse y, de este modo - obtenerse un interpolímero de peso molecular controlado, cuando alguno de los monómeros diénicos ~~no~~ conjugados, o más específicamente, algunos dihidroderivados de los hidrocarburos aromáticos, están incluidos en la cadena polímera. Estas polimerizaciones Alfin-catalizadas, proporcionan productos finales de elevado contenido de elastómero, pero de baja viscosidad, convirtiendo así en factible la operación continua.

15. Los dihidroderivados de hidrocarburos aromáticos en este caso, incluyen 1,4-dihidro benceno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2-dihidrobenceno, dihidrotolueno, dihidroxileno, y similares y mezclas de los mismos con 1,4-dihidrobenceno y 1,4-dihidronaftaleno como preferidos.

20. La cantidad de moderador necesaria para un peso molecular dado, depende de factores tales como la temperatura y la presión de la reacción y la cantidad y tipo de los diluyentes empleados. En general, puede variar desde 1 aproximadamente a alrededor

25. 30.



del 80 %, sobre la base del peso del monómero, y el empleo de alrededor de 1,5 a 6 % aproximadamente es el que se prefiere.

5. Aunque el mecanismo de la acción de estos moderadores en el control de los pesos moleculares no está todavía completamente comprendido, los estudios con carbono-14 han demostrado que por lo menos una molécula del moderador se halla presente para cada cadena polímera; el anillo aromático adicional se presume que está presente en forma de grupo terminal. Estos moderadores no cambian la relación de 1,4-trans a 1,2-isómeros en los polímeros resultantes; conservándose la relación en el orden de 2 a 3, en cauchos Alfin, normales.
10. En la práctica de una de las aplicaciones de este invento, el reactor se seca se inunda y se cubre con un gas inerte tal como nitrógeno o argón y se introducen un hidrocarburo disolvente inerte y seco y el moderador de pesos moleculares. El reactor se enfría a continuación a menos 25 a 0°C. aproximadamente, con preferencia alrededor de menos 10°C, se desvía la corriente de gas inerte y se condensa en el disolvente una mezcla de monómero seco. El catalizador Alfin se carga a continuación en la mezcla fría de disolvente-monómero; el reactor se cierra y se sacude enérgicamente. Después de unas 2 horas, el catalizador se destruye con etanol y el polímero se retira. A continuación se lava con alcohol, tal como metanol o etanol para retirar el disolvente y con agua para separar los residuos de -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

301698



sal inorgánica solubles, y se seca.

- En otra aplicación de este invento, todos los ingredientes, excepto la mezcla de monómero, que es el disolvente, catalizador Alfin y moderador de pesos moleculares, se introducen en el reactor. A continuación se introduce en el sistema una corriente controlada de mezcla de monómero, durante un período de unas 5 horas. El sistema dá por resultado una mayor utilización del moderador, con respecto a los sistemas anteriores; el tiempo prolongado de reacción dá por resultado un control de peso molecular con menos moderador, a causa de la baja actividad del moderador comparada con el grado de polimerización.
5. Cuando no se desee la eliminación de residuos solubles en agua, el catalizador puede neutralizarse, por ejemplo con ácido acético o clorhídrico, y separar el disolvente por destilación mientras se agita. Si se desea, antes de separar el disolvente, el interpolímero puede mezclarse con cualquiera o todos los aditivos convencionales de vulcanización, tales como carbón óxido de cinc, ácido esteárico, un acelerador, y azufre, de tal modo que el producto después de la destilación, represente una formulación completa a punto de vulcanización, eliminando así las etapas corrientes de molido y mezclado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

El proceso de este invento se adapta especialmente bien a la terpolimerización de los dienos, butadieno-isopreno, butadieno-piperileno e isopreno-piperileno con estireno. El proceso, sin embar

301698



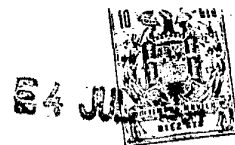
- go, es aplicable a la formación de interpolímeros - que contengan compuestos orgánicos insaturados adicionales. En la práctica de este invento los materiales monómeros polimerizados de acuerdo con el proceso del mismo, como dieno adicional, además de los anteriormente indicados pueden ser también, por ejemplo, otros butadienos tales como 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxi-1,3-butadieno y similares; olefinas arílicas, tales como distintos estirenos alquílicos, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfametilrestireno, vinilnaftaleno, y derivados similares, y análogos; éter vinílico, vinilfuran, y otros hidrocarburos insaturados.
5. 10.

- La interpolimerización de estos reactivos se realiza en presencia de un catalizador Alfin, o sea, una mezcla íntima de isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. El catalizador Alfin puede prepararse haciendo reaccionar cloruro de amilo y sodio en pentano, con agitación rápida. Una mol del sodio amilo resultante se hace reaccionar luego con 0,5 mol de alcohol isopropílico, y 0,5 mol de propileno, para dar una mezcla que contenga isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. Un catalizador especialmente eficaz se obtiene cuando el sodio se emplea en forma de dispersión finamente dividida, o sea una dispersión en la que el tamaño máximo de las partículas es de 1 a 2 micrones aproximadamente tal como puede prepararse en un molino Gaulán. Cuando se utiliza este sodio tan finamente dividido, pueden emplearse dispositivos corrientes de agitación en lu -
15. 20. 25. 30.

301698



- gar de equipo de desintegración de velocidad elevada. Además, el empleo de sodio finamente dividido da por resultado un rendimiento del 100 % de sodio amilo y, por tanto, rendimientos ulteriores cuantitativos de isopropóxido de sodio y de sodio alilo. Así, el catalizador Alfin y por tanto los productos finales de la polimerización están libres de contaminación de sodio. Además, la actividad del catalizador puede reproducirse más fácilmente cuando se usa sodio finamente dividido (alrededor de 2 micrones de tamaño máximo de las partículas). Cuando se mantiene en atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno o argón, el catalizador Alfin parece ser casi indefinidamente estable.
15. La cantidad de catalizador ha de ser aproximadamente de 1 a 6% en peso sobre la base del contenido total del monómero y, con preferencia es de 1,8 a 2,2 % aproximadamente, en peso.
20. La reacción de interpolimerización se realiza generalmente a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente, en un medio de reacción adecuadamente elegido. La presión y la temperatura sin embargo no son críticas; la reacción se realiza a cualquier presión comprendida entre 1 y 50 atmósferas aproximadamente y a cualquier temperatura comprendida entre menos 25 y más 40°C. aproximadamente. El medio de reacción es, adecuadamente, un hidrocarburo inerte; los ejemplos incluyen pentano, hexano, una mezcla 1:1 de hexano y pentano, ciclohexano "deca -
30. lín", heptano y similares o mezclas de los mismos, -



301698

con hexano y pentano, como preferidos. La exclusión rigurosa de agua de los disolventes, monómero y aparato es importante.

5. El proceso puede realizarse por etapas, semicontinualmente o de modo continuo, y los interpolímeros así obtenidos pueden recuperarse por cualquiera de las técnicas convencionales.

10. La práctica mas detallada de este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que las partes se indican en peso salvo advertencia en contra. Estos ejemplos y aplicaciones son aclaratorios solamente, y este invento no se trata de limitarse a los mismos, excepto en cuanto indiquen las reivindicaciones adjuntas.

15. EJEMPLO 7 -

Este Ejemplo muestra el polímero de peso molecular elevado cuando no se emplea el control del peso molecular de este invento.

20. A 300 partes de hexano seco, a unos - 15°C, se añadieron 30 partes de isopreno, 15 partes de estireno y 55 partes de butadieno. Se agregaron 70 partes de catalizador alfin a la solución hexano-butadieno-isopreno-estireno; el sistema se cerró y se conservó a la temperatura ambiente con agitación

25. intermitente durante unas 2 horas. El sistema se - abrió y se agregó etanol para destruir el catalizador y precipitar el terpolímero. El producto se lavó intermitentemente con alcohol y agua que contenía antioxidante, para retirar el disolvente y los

30. residuos solubles inorgánicos del catalizador. El

301698

4 JUL 1953

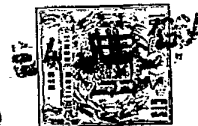


5. polímero resultante se lavó con una solución de acetona que contenía N-fenil-2-naftilamina y luego se secó a 40°C. en vacío. Se obtuvo un rendimiento del 98% sobre la base de los monómeros cargados. El polímero tenía un peso molecular superior a 5.000.000 y una composición de 55 % de butadieno, 30 % de isopreno y 15 % de estireno.

EJEMPLO 8 -

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, utilizando 30 partes de isopreno, 15 partes de estireno, y 6 partes de 1,4-dihidrobenceno en 300 partes de hexano seco en las que se condensaron 55 partes de butadieno. Utilizando una jeringa hipodérmica, se introdujeron 73,5 partes de catalizador alfin. Al cabo de 2 horas con agitación ocasional, se trabajó la mezcla de reacción terminada. Se obtuvo un rendimiento de terpolímero del 96 %, con un peso molecular de 160.000 y una viscosidad intrínseca de 2. El peso molecular medio se determinó preparando soluciones al 0,1 y al 1 % del polímero en tolueno, determinando su viscosidad a 25°C, extrapolando la viscosidad a la dilución infinita, y luego aplicando las leyes viscosidad-peso molecular. Para la conversión de la viscosidad intrínseca en viscosidad molecular, se utilizó la fórmula de Staudinger,
25. $M^a = N/K$ en la que N es la viscosidad intrínseca y K y a son constantes que se han predeterminado para polímeros análogos de pesos moleculares conocidos.

30.



EJEMPLO 9 -

301698

Este Ejemplo muestra la preparación de un terpolímero utilizando una operación cíclica o intermitente semicontinua.

5. Un reactor de acero inoxidable, seco, - provisto de un agitador de paletas "Sigma", se cargó con 1,000 partes de hexano seco, 600 partes de catalizador alfin y 5,13 partes de 1,4-dihidronafta leno.
10. En este reactor se introdujo butadieno, estireno e isopreno secos en la relación de 80, 15, 5, partes a un ritmo total de 300 partes por hora. Aproximadamente la mitad del producto de reacción - se retiró mediante sifón después de cada ciclo de una hora, y se trabajo del modo corriente.
15. Luego se añadieron monómeros, disolvente y catalizador suficientes, en la relación antes indicada, junto con cantidades ajustadas de regulador del peso molecular, para mantener el peso molecular del terpolímero en el nivel predeterminado. - Cuando el volumen de reactor retornó al nivel primitivo, se retiró nuevamente la mitad del producto. - Este procedimiento se repitió 22 veces para demostrar la operación semicontinua y el control del peso molecular del polímero resultante.
20. La Tabla 1 es un estado del ensayo completo y muestra la entrada total de monómero, la salida total de polímero, el rendimiento y el peso molecular.
- 25.
- 30.



TABLA II

301698

24 JUL

Polimerización cíclica, semicontinua de butadieno, isopreno y estireno en un terpolímero.

Ciclo	Hexano,	Buta-	Isopreno	Estireno	1,4-dihi	Cata	Sóli-	Rendi	Peso mo-
Nº	cc.	dieno	cc	cc	dronafta	liza	dos	miento	lecular
		g.			leno.	dor	%	g.	x 10 ³
						cc			
1	1500	480	135	35	5.13	600	28.3	246	-
2	800	228	65	11	2.28	280		345	195
3	800	"	"	"	3.42	"		345	195
4	640	"	"	"	1.68	"		294	175
5	"	"	"	"	2.56	"		295	175
6	"	"	"	"	2.28	"		294	175
7	"	"	"	"	3.42	"		282	182
8	"	"	"	"	2.28	"	28.3	250	180
9	"	"	"	"	2.28	"		282	182
10	"	"	"	"	2.84	"		220	
11	"	"	"	"	2.84	"		282	182
12	"	"	"	"	2.28	"		283	182
13	650	240	70	17	"	300		214	
14	"	"	"	"	"	"		214	
15	"	"	"	"	"	"		227	145
16	"	"	"	"	"	"		228	145
17	"	"	"	"	"	"		262	160
18	"	"	"	"	"	"		263	160
19	"	"	"	"	"	"		320	175
20	"	"	"	"	"	"		320	175
21	"	"	"	"	"	"		235	175
22	"	"	"	"	1.68	"		235	175
23	"	"	"	"	1.68	"		920	270
Totales		5628 g.	1620 cc.	343 cc.				6866 g.	
			(1100 g.)	(311 g.)					

301698



$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{polímero total}}{\text{monómero total}} = \frac{6866 \text{ g.}}{7039 \text{ g.}} = 97.5 \%$$

Peso molecular medio = 175,000

5. Se observará que se realizó un cambio de peso molecular lento, a causa del efecto de dilución sobre el dihidronaftaleno que ha de prevalecer, en un "sistema cíclico". Sin embargo, puede mantenerse un buen control del peso molecular en todo el ensayo, como se demuestra.
- 10.

EJEMPLO 10 -

Este Ejemplo aclara el empleo del control de peso molecular sobre una serie de valores de este.

15. Las tres polimerizaciones preparadas, - utilizando el equipo del Ejemplo 9, se realizaron - con cantidades variables de 1,4-dihidrobenceno como regulador del peso molecular. La Tabla 3. indica las cantidades de monómeros introducidos y el peso molecular obtenido.
- 20.

TABLA III

Ensa yo nº	Hexano cc	Buta- die- no g.	Isopre- no, g.	Estire- no, g.	1,4-dihidro- benceno, cc.	Cata- liza- dor,cc	Rendi- miento %	Visco- sidad intrín- seca	Peso mole- cular
1	1200	445	136	50	10.9	600	97	1.88	160,000
2	1200	465	90	45	7.0	600	93	2.35	235,000
3	1400	480	90	30	5.17	600	97	2.51	265,000



301698

EJEMPLO 11 -

Se realizaron una serie de ensayos cíclicos, como en el Ejemplo 9, en los que se copolimerizaron butadieno e isopreno en la relación de 85 a 15 -
5. partes a concentraciones decrecientes de hexano. Se obtuvo un buen control del peso molecular hasta que -
la concentración del copolímero descendió al 8 % aproximadamente en cuyo momento se precisaron tres veces el moderador para dar el peso molecular deseado. Las
10. soluciones de copolímero diluidas no son homogéneas, presentan dos fases (micro gel) y al acoplarlas muestran una mala incorporación del carbón.

La inclusión de 5 % de estireno en la carga de monómeros para formar un terpolímero, elimina este inconveniente. Así, es posible obtener una -
15. preparación diluida (8 %) con propiedades de tratamiento tan buenas como las preparaciones más concentradas (30 %).

EJEMPLO 12 -

20. Una corriente que contenía 15 partes de butadieno, 2 partes de isopreno, 55 partes de buteno-1 y buteno-2 y 28 partes de gases saturados tales como n-butano, propano, junto con pequeñas cantidades de -
propileno y etileno, se secó por medio de un tamiz molecular antes de pasar simultáneamente al interior de
25. una suspensión de 105 partes de catalizador alfin en 660 partes de hexano, junto con una parte de estireno y 4,2 partes de 1,4-dihidrobenceno, a un ritmo tal -
que se hicieran polimerizar, por hora, 30 partes de -
30. butadieno, isopreno y estireno. La reacción se prolonga

301698



g6 durante 4 horas; el polímero se trabajó como en -
el Ejemplo 1. se recuperaron 110 g. de terpolímero,
de un peso molecular de 170,000 (viscosidad intrínse
ca).

5. EJEMPLO 13 -

En una botella de presión seca, de un li-
tro de capacidad, llena de nitrógeno seco, se intro-
ducen 270 g. de hexano, 15 g. de piperileno, 75 g. -
de butadieno y 10 g. de estireno. Todos estos monóme
ros se hicieron pasar previamente a través de colum-
nas de tamización molecular, para separar todas las
trazas de oxígeno y humedad. Con ayuda de una jerin-
ga hipodérmica, se añaden 70 gramos de catalizador -
alfín que contengan 0,075 átomos-gramos de sodio to-
tal en forma de una mezcla de NaCl , $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$ y
 $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{NA}$. La reacción empieza casi inmediata -
mente depositando una masa sólida de terpolímero en
menos de 5 minutos. La mezcla de reacción, después -
de dos horas, se trata con alcohol para destruir el
catalizador y a continuación se macera en un mezcla-
dor Waring, en alcohol y agua, para eliminar el hexa
no y los residuos de catalizador solubles en agua. -
Se obtuvieron pedacitos de interpolímero color blan-
co de nieve que, después de secarse en vacío durante
24 horas pesaron 96 g. Las determinaciones de visco-
sidad intrínseca indicaron un peso molecular superior
a 1.500.000.

EJEMPLO 14 -

Un duplicado del Ejemplo 13, utilizando
las mismas cantidades de monómeros y disolventes, ex

301698



cepto la adición de 10 g. de 1,4-dihidrobenceno, dió por resultado el aislamiento de 94 g. de terpolímero; peso molecular, 209.000.

EJEMPLO 15 -

- 5. Utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 13, se trató con 70 g. de catalizador alfin una botella de presión que contenía 270 g. de hexano, 10 g. de piperileno, 85 g. de isopreno y 5 g. de estireno. Después de 2 horas se aislaron 94,5 g. de polímero de un peso molecular de 800.000.
- 10.

EJEMPLO 16 -

Repitiendo el Ejemplo 15. con la adición de 6 g. de 1,4-dihidrobenceno, se consiguió aislar 95,5 g. de terpolímero. Peso molecular 67.000.

15. EJEMPLO 17.

- Un terpolímero preparado haciendo reaccionar 80 partes de butadieno, 15 partes de isopreno y 5 partes de estireno, con 1,4-dihidrobenceno suficiente para dar un elastómero de peso molecular 190.000 se acopló a 110°C. en un material para bandas de rodadura de la formulación siguiente
- 20.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Terpolímero	100.0
	Antioxidante (PENA)	1.0
25.	Oxido de cinc	5.0
	Acido estearico	3.0
	Carbon (SAF)	50.0
	Tuads	0.15
	Altax	1.5
30.	Sulfuro	2.0

301698 - 4 JUL



Las vulcanizaciones a 149°C. dieron las siguientes resistencias a la tensión y porcentajes de elongación a la rotura.

5.

Tensión psi		% Elongación
15 minutos	2795	660
30 "	2925	600
45 "	2925	570
60 "	2690	560

10.

- La descripción ha indicado un método para la producción de un nuevo catalizador alfin, que permite economías apreciables en las cantidades de reactivos, evita la necesidad de un control sostenido de las condiciones de temperatura durante la reacción, hace que la reacción pueda realizarse sin necesidad de equipo costoso de refrigeración, y produce cantidades casi cuantitativas de catalizadores.
- 15.
20. En el caso de una aplicación preferida de este invento, en la que el catalizador se obtiene partiendo de reactivos que contienen cloruro de n-butilo, se obtienen también rendimientos apreciablemente superiores a los que han sido posibles empleando métodos convencionales de preparación de catalizadores.
25. La descripción anterior descubre también métodos para la polimerización de compuestos orgánicos insaturados y especialmente monómeros conjugados diolefínicos y alkenil-arílicos, utilizando los nuevos catalizadores de este invento.
- 30.

301698



La descripción anterior ha indicado también un nuevo procedimiento para la preparación de interpolímeros de estireno en combinación con dos o más hidrocarburos diolefinicos conjugados.

5. Evidentemente, teniendo en cuenta las manifestaciones anteriores, son posibles muchas modificaciones y variaciones de este invento. Debe sin embargo tenerse presente que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas este invento puede aplicarse de modos distintos al específicamente descrito.
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE. UU. de A. acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento para la producción de un catalizador Alfin", caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1ª.- "Procedimiento para la producción de un catalizador Alfin, caracterizado por comprender -
- (a) mezclar en un disolvente inerte, carbino metil-n-alkílico, con un exceso de sodio metálico para formar el compuesto sódido del carbinol, (b) luego introducir
- 30.

301698 - 4 JUL



- un haluro alquílico en la mezcla de reacción, para reaccionar con el sodio metálico restante, y formar sodio alkilo y haluro de sodio, y (c) a continuación introducir una monoolefina vinílica en la mezcla de
5. reacción, para reaccionar con el sodio alkilo y formar el compuesto sódico de la monoolefina vinílica.
- 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el metil-n-carbinol es isopropanol.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el haluro alquílico es cloruro de n-butilo.
- 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la monoolefina vinílica es propileno.
15. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el disolvente inerte está constituido por hidrocarburos y mezclas de los mismos.
20. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el procedimiento se aplica a temperaturas de reacción del ambiente.
25. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque comprende las etapas de (a) mezclar en un disolvente inerte, isopropanol con exceso de sodio metálico para formar isopropóxido sódico, (b) a continuación introducir cloruro de butilo en dicha mezcla de reacción, para reaccionar con el sodio metálico restante y formar sodio -
- 30.

301698



butiló y cloruro sódico, y (c) luego introducir propi-
leno en dicha mezcla de reacción, para reaccionar con
el sodio butilo y formar sodio alilo.

5. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación -
1ª, caracterizado, porque el catalizador está consti-
tuido esencialmente por un complejo de cloruro sódi-
co, compuesto sódico de metil-n-alkil carbinol y com-
puesto sódico de una monoolefina vinílica, práctica-
mente en la relación 1:1:1.

10. 9ª.- Procedimiento según reivindicación -
1ª, caracterizado porque el complejo contiene cloru-
ro sódico, isopropóxido de sodio y sodio alilo en re-
lación 1:1:1, prácticamente.

15. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación
1ª, caracterizado, porque el sodio utilizado para pre-
parar el catalizador alfin se halla en forma de dis-
persión finamente dividida, de un tamaño medio de par-
tículas, no superior a 2 micrones.

20. 11ª.- "Procedimiento para la producción -
de un catalizador Alfin"; tal y como queda substancial-
mente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de treinta y tres hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 4/ JUL 1934

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI