

340583

340583

PATENTE DE INVENCION

Cas 178+A.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA POLIMERIZACION
DE ISOPRENO".

Solicitante: MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements
Michelin), entidad francesa, residente en: CLERMONT-
FERRAND, (Puy-de-Dôme), Francia.

5. El presente invento se refiere a la poli-
merización del isopreno a fin de obtener un poliiso-
preno de estructura esencialmente cis-1,4. Se rela-
ciona el invento más particularmente con la prepara-
ción y la utilización de un catalizador muy eficaz



340583

para polimerizar isopreno, así como con los métodos de polimerización que utilizan el citado catalizador.

- Es bien conocido utilizar, para polimerizar isopreno y obtener un poliisopreno con cadenas cis-1,4,
5. un sistema catalítico formado a partir de una sal de titanio tetravalente, más especialmente del tetracloruro de titanio y de un compuesto órgano-alumínico, tal como, especialmente, el tri-isobutil aluminio, estando comprendida la relación aluminio/titanio en
 10. el catalizador entre 0,7 y 2 por 1. Sin embargo, este sistema catalítico solo es eficaz si se utiliza una gran cantidad de catalizador y, de todos modos, la polimerización es lenta, el rendimiento en poliisopreno es reducido y sobre todo, el peso molecular del
 15. poliisopreno es también reducido. Este sistema catalítico y este procedimiento no tienen por tanto, ningún interés práctico y no se les puede exigir que proporcionen un poliisopreno sintético que tenga propiedades análogas a las del caucho natural, especialmente,
 20. un peso molecular elevado, y que pueda prepararse en condiciones utilizables en la industria.

- Diversos perfeccionamientos han permitido mejorar este sistema catalítico y hacerle aplicable en la industria. En particular, la utilización de un
25. catalizador preformado en lugar de un catalizador preparado in situ en el medio de polimerización, ya permite cierta mejora del peso molecular y eventualmente del grado de polimerización, sobre todo cuando se elimina en su totalidad o en parte la fase líquida
 30. del catalizador así preformado y/o que se añada al

- 3 -
340583



- catalizador un coadyuvante que refuerce su actividad. También se ha comprobado que podría ser conveniente fijar la relación aluminio/titanio a un valor próximo a 1, preparar el catalizador a baja temperatura e introducir los componentes del catalizador para su formación en un disolvente en un orden determinado. Sin embargo, si bien se ha conseguido obtener un políisopreno de propiedades comparables a las del caucho natural, no se conocía hasta ahora ningún sistema catalítico de actividad suficiente para provocar la polimerización rápida del isopreno, por ejemplo, en dos horas o menos, y ésto con un grado de conversión muy elevado, próximo al 100%, o por lo menos, superior al 80%, a la vez que da polímeros de peso molecular elevado exentos de gel.
5. El presente invento, tiene por objeto llenar dicha laguna y proponer un sistema catalítico de gran actividad utilizable para producir un poliisopreno sintético comparable al caucho natural.
10. El catalizador, según el invento, está constituido por la mezcla de una primera solución hidrocarbonada que comprende, por una parte, un éter del tipo R_1-O-R_2 , siendo R_1 y R_2 radicales orgánicos aromáticos, por ejemplo, el difenil éter, y, por otra parte, una sal de titanio tetravalente, tal como el tetracloruro o el tetrabromuro de titanio y de una segunda solución hidrocarbonada de un compuesto órgano-alumínico, de preferencia un trialquil aluminio. El disolvente puede ser indistintamente un carburo alifático, ciclánico o aromático.
15. Según una variante que permite aumentar aún la actividad del catalizador, según el invento, se
- 20.
- 25.

340583



- añade a dicho catalizador, una pequeña cantidad de isopreno o de butadieno puro o en solución hidrocarbonada correspondiente a una relación molar dieno/titanio superior a 1, con preferencia, comprendida entre 3 y 10. Se podría, naturalmente, utilizar una mayor cantidad de dieno, siempre que la solución catalítica conserve la suficiente fluidez para facilitar su manipulación. El dieno puede introducirse antes o después de uno u otro de los otros constituyentes.
5. Entonces se presenta el catalizador en forma, ya sea de una solución -caso de la adición de isopreno- o ya sea de una fina suspensión en un líquido -caso de la adición de butadieno.

15. La solución de éter aromático y de sal de titanio puede prepararse de diversos modos. Por ejemplo, se puede diluir el éter en el disolvente hidrocarbonado, por ejemplo, en heptano, ésto a fin de hacer descender, si fuera necesario, el punto de fusión del éter y luego introducir la sal de titanio en la solución. Cuando se vierte así tetracloruro de titanio en una solución hidrocarbonada de difenil éter, se desarrolla una coloración roja muy oscura. También se puede preparar la solución añadiendo el tetracloruro de titanio en solución, en un difenil éter puro, a una temperatura a la cual se halle en estado líquido, por ejemplo a 30°C.

20. La relación molar éter aromático/titanio debe ser superior a 1. La relación más favorable está comprendida entre 5 y 10, sin que haya ventaja o inconveniente marcados en exceder de un modo notable 10,
- 25.
- 30.

340583



no mejorándose la actividad del catalizador mas allá de un umbral situado en los límites indicados.

5. La mezcla de las dos soluciones hidrocarbonadas se efectúa en tales proporciones que la relación molar aluminio/titanio esté comprendida entre 0,3 y 1,2 y con preferencia entre 0,6 y 1,0. Cuando se añade la solución de compuesto órgano aluminico a la solución de complejo éter aromático-sal de titanio, se obtiene una suspensión muy dividida.
10. Es preferible preparar el catalizador a temperatura relativamente baja, por ejemplo, a una temperatura próxima a 0°C y dejarla envejecer algún tiempo, por ejemplo, dos o tres días, aun cuando se pueden obtener resultados aceptables preparando el catalizador a una temperatura superior. Sin embargo, debe hacerse observar que el catalizador conserva su actividad indefinidamente y se mejora sensiblemente después de envejecimiento, por ejemplo, de por lo menos, una hora.
15. El grado de dilución en el disolvente no desempeña un papel importante y puede hacerse variar en proporciones muy extensas la cantidad de disolvente. Por el contrario, es indispensable utilizar disolventes cuidadosamente purificados para preparar el catalizador.
20. Por lo que afecta a la elección del éter aromático, el compuesto más usual y el más indicado en la clase considerada es el difenil éter. También se han obtenido buenos resultados con dibenzofurano. Se ha comprobado que un éter no aromático, por ejemplo, el dietil éter, no se comporta en modo alguno de la misma manera y no permite preparar un catalizador eficaz. Asimismo, un catalizador preparado reemplazando el difenil éter por
- 25.
- 30.

340583



un éter mixto, tal como el fenil metil éter (anisol) se ha revelado totalmente ineficaz.

5. Por lo que respecta al compuesto órgano-alumínico, el compuesto preferido es el triisobutil-aluminio. Sin embargo, pueden utilizarse otros tri-alquil aluminios y en particular el trietil aluminio.

10. Los catalizadores, según el invento, no necesitan el empleo de un coadyuvante destinado a reforzar su actividad, siendo esta actividad de por sí considerable.

La cantidad de catalizador definida por la cantidad de titanio que contiene está comprendida entre 1 y 5 milimoles de titanio por 100 g de isopreno y de preferencia entre 1 y 2.

15. Por último, debe hacerse observar que los catalizadores, según el invento, son esencialmente diferentes de los catalizadores conocidos que comprenden por una parte una sal de titanio y por otra parte, un eterato de alquil aluminio. En estos últimos catalizadores, el éter se utiliza en una proporción equimolecular con el alquil aluminio y se combina con este último compuesto, mientras que según el invento, se forma un complejo con la sal de titanio antes de ponerse en contacto con el compuesto órgano alumínico y se introduce en cantidades más importantes. Además, la actividad de los catalizadores, según el invento, no tienen punto de comparación con la de los catalizadores conocidos.

25. El invento se comprenderá con más facilidad con ayuda de los ejemplos que se describen a continua-
- 30.

- 7 -
340583



ción que le ilustran, pero sin limitarle.

EJEMPLO 1 -

5. En 30 cm³ de heptano cuidadosamente purificado, se introducen 30 cm³ de difenil-éter (o sea aproximadamente 32 g o también 189 milimoles), después 1,23 g de tetracloruro de titanio o sean 6,47 milimoles. La relación molar difenil-éter/TiCl₄ es de 29 aproximadamente. Cuando esta solución está a 0°C se añaden 9,5 cm³ de una solución en tolueno de
10. tri-isobutil aluminio a 0,545 moles/litro, o sea 5,17 milimoles de compuesto órgano-alumínico. La relación molar aluminio/titanio es así de 0,8. Se obtiene una suspensión muy fina que constituye el catalizador y cuyo título en titanio es de 0,10 moles/litro aproximadamente.
- 15.

- Por medio de este catalizador se efectúa bajo atmósfera inerte la polimerización de isopreno en frascos cerrados que contienen 55 cm³ de heptano (40 g) y 14 cm³ de isopreno (10 g) uno y otro cuidadosamente purificados previamente. Se introduce una
20. fracción de la solución catalítica y la reacción de polimerización se continúa durante 2 horas a 55°C. Después se interrumpe la reacción y el poliisopreno obtenido se recupera, se filtra, se lava y se seca,
25. según las técnicas habituales y se pesa. Se obtienen los rendimientos siguientes en poliisopreno de elevada proporción en cadenas cis-1,4, en relación con la cantidad de catalizador:

340583

16 MAY. 1961



	Catalizador que contiene titanio (en cm ³)	(en milimoles)	Rendimiento %
	1,5	0,15	62
5.	2	0,20	86
	2,5	0,25	88
	3	0,30	96
	3,5	0,35	100
	4	0,40	100

10. EJEMPLO 2 -

En 30 cm³ de heptano cuidadosamente purificado, se introducen 20 cm³ de difenil éter (o sea 126 milimoles), y 0,91 g de TiCl₄ puro (o sea 0,56 cm³ y 4,8 milimoles). La solución obtenida se pone a 0°C y luego se añaden 8,5 cm³ de una solución de triisobutil aluminio a 0,565 moles/litro, o sea 4,8 milimoles. En el catalizador así obtenido, la relación molar Al/Ti es así igual a 1,0.

20. Operando del mismo modo, pero utilizando cantidades de triisobutil aluminio inferiores, se preparan catalizadores análogos, pero que presentan relaciones Al/Ti iguales a 0,9 - 0,8 - 0,7 - 0,6.

25. Por medio de los catalizadores antedichos, se polimeriza, como en el ejemplo 1, isopreno, utilizando una concentración en catalizador correspondiente a 0,20 milimoles de titanio por 10 g de isopreno. Se obtienen los resultados siguientes:

340583

16 MAY. 1951

	Catalizador Relación Al/Ti.	Rendimiento %	Viscosidad inherente.
	1,0	73,3	2,68
5.	0,9	90,1	2,54
	0,8	82,1	2,27 (+ gel)
	0,7	82,6	2,07 (+ gel)
	0,6	70,0	1,70 (+ gel)

10. Los polímeros obtenidos presentan proporciones en gel tanto más pequeñas cuanto más elevada es la relación Al/Ti.

Se observa que la relación Al/Ti ejerce una acción bastante sensible sobre el rendimiento, así como sobre la viscosidad inherente.

15. EJEMPLO 3 -

20. En 30 cm³ de heptano purificado, se introduce una cantidad variable de difenil éter (a saber 30, 20, 15, 10, 5 y 0 cm³ según el ensayo) y 0,96 g de TiCl₄ o sea 5,05 milimoles y, puesta la solución a 0°C, 6,7 cm³ de solución de triisobutil aluminio a 0,580 moles/litro, o sea 3,79 milimoles. La relación Al/Ti es así de 0,77. Con ayuda de los catalizadores así preparados se polimeriza isopreno, como en el ejemplo 1, efectuándose la polimerización durante tres horas a 55°C y la concentración en catalizador correspondiente, ya sea a 0,15, o ya sea a 0,25 milimoles por 10 g de isopreno. Se obtienen los resultados siguientes:

25.



340583

	Cantidad de difenil éter utilizada. (cm ³)	Cantidad de catalizador utilizado por 10 g de isopreno (mM de titanio)	Rendimiento %
5.	30	{ 0,15	73,2
		{ 0,25	87,9
10.	20	{ 0,15	67,0
		{ 0,25	92,2
	15	{ 0,15	75,6
		{ 0,25	92,0
15.	10	{ 0,15	76,8
		{ 0,25	92,5
	5	{ 0,15	60,9
		{ 0,25	92,8
20.	0	{ 0,15	28,9
		{ 0,25	50

Se ve que el rendimiento no se mejora cuando se emplean más de 10 cm³ de difenil éter (63 milimoles), es decir, una relación molar difenil éter/titanio superior a 12. Por el contrario, en ausencia de difenil éter el rendimiento disminuye considerablemente.

EJEMPLO 4 -

En 40 cm³ de heptano, se introducen 10 cm³ de difenil éter, 5,15 milimoles de TiCl₄ y 3,87 milimoles de triisobutil aluminio (Al/Ti = 0,75). Sin embargo, la preparación del catalizador, es decir, la introducción del triisobutil aluminio, se efectúa a temperaturas diferentes: 0°, 20° y 40° C. Los catalizadores se ensayan para polimerizar el isopreno inmediatamente después de su preparación y por otra parte, después de dos días de envejecimiento a la temperatura ambiente.

- 11 -
340583



	Temperatura de preparación del catalizador	Cantidad de catalizador utilizada por 10 g de isopreno (milimoles de titanio).	Rendimiento sin envejecimiento %	Rendimiento después de envejecimiento (2 días) %
5.	0°	0,15	40,7	51,7
		0,25	53,9	86,8
	20°	0,15	39,3	46,2
		0,25	69,4	80,3
	40°	0,15	38,5	71,0
		0,25	68,2	78,3

Como puede observarse, es conveniente preparar el catalizador a 0° y dejarle envejecer.

EJEMPLO 5 -

15. Del mismo modo que en los ejemplos precedentes, se prepara a 0°C un catalizador utilizando 35 cm³ de heptano, 10 cm³ de difenil éter, 5,05 milimoles de TiCl₄ y 4,04 milimoles de trietil aluminio.

La polimerización se efectúa a 60°C durante dos horas y se obtienen los resultados siguientes:

	Cantidad de catalizador utilizada por 10 g de isopreno (milimoles de titanio).	Rendimiento %
20.	0,10	16,5
	0,15	49
25.	0,20	67,5
	0,25	72,5
	0,30	78,5

30. El trietil aluminio puede también utilizarse, aunque no dando resultados tan buenos como el triisobutil aluminio.



EJEMPLO 6 -

340583

16 MAR 1950

5. Se prepara del mismo modo que anteriormente, utilizando las mismas cantidades de reactivos (10 cm³ de difenil éter, 5,15 milimoles de TiCl₄, 4,65 milimoles de triisobutil aluminio), pero una cantidad variable de heptano.

Efectuando la polimerización del isopreno a 45°C durante 3 horas se obtienen los resultados siguientes:

10.	Catalizador preparado en un volumen de heptano de ... cm ³	Cantidad de catalizador utilizada por 10 g de isopreno (milimoles de titanio)	Rendimiento %	Viscosidad inherente
	10	0,15	52,8	4,03
15.		0,25	86,7	3,49
	17	0,15	49,5	3,95
		0,25	87,2	3,59
	27	0,15	49,8	3,92
		0,25	89	3,58
20.	38	0,15	49,5	4,08
		0,25	88,3	3,55
	48	0,15	51,9	3,99
		0,25	91,1	3,65

25. La dilución del catalizador no tiene, pues, influencia significativa en los límites bastante amplios de este ensayo.

30. Se obtienen polímeros de viscosidad comparable a la de los isoprenos comerciales que se venden como análogos al caucho natural (viscosidad próxima a 4) y que se comportan de modo idéntico.



EJEMPLO 7 -

340583

5. A cantidades variables de difenil éter (10, 8, 6, 4, 2, y 0 cm³) se añaden 20 cm³ de una solución en heptano a 0,25 moles/litro de tetracloruro de titanio. Las soluciones obtenidas se enfrían a 0°C y se añaden 8,6 cm³ de una solución a 0,580 moles/litro de triisobutil aluminio. Estos catalizadores comprenden así todos 5 milimoles de TiCl₄ y 5 milimoles de triisobutil aluminio.

10. Se utilizan diferentes cantidades de estos catalizadores para polimerizar 10 g de isopreno durante 2 horas a 45°C.

Los resultados obtenidos se indican a continuación:

15.	Cantidad de difenil éter utilizada cm ³	Cantidad de catalizador empleada por 10 g de isopreno (en milimoles de titanio)	Proporción de conversión %	Viscosidad inherente
	10	{ 0,15	52,9	3,69
		{ 0,20	78,4	3,65
		{ 0,25	93	3,27
20.	8	{ 0,15	51,4	3,80
		{ 0,20	79,3	3,54
		{ 0,25	93,7	3,49
	6	{ 0,15	53	3,87
		{ 0,20	80,4	3,65
		{ 0,25	93	3,49
25.	4	{ 0,15	40,4	3,49
		{ 0,20	70,1	3,70
		{ 0,25	87,5	3,62
	2	{ 0,15	44,7	3,26
		{ 0,20	68,1	3,30
		{ 0,25	84,8	3,34
30.	0	{ 0,15	12,9	-
		{ 0,20	35,9	3,87
		{ 0,25	48	3,88

340583 16



Se observará el modo operatorio diferente de este ejemplo: se ha añadido el tetracloruro de titanio en solución en el difenil éter puro y no a la inversa como en los ejemplos precedentes.

5. El cuadro anterior demuestra:

1^a) que es preciso cierta cantidad de difenil éter, en el presente caso 6 cm³ o sea una relación molar difenil-éter/titanio de aproximadamente 7,5 para obtener los mejores resultados;

10. 2^a) que sobrepasando esta cantidad no se obtienen resultados superiores;

3^a) que no llegando a dicha cantidad los resultados no son tan buenos y que al límite sin difenil éter, el rendimiento se reduce aproximadamente a la mitad.

15.

La eficacia del catalizador, según el invento, es de este modo, por lo menos doble de la de los catalizadores conocidos.

EJEMPLO 8 -

20. En 44 cm³ de heptano cuidadosamente purificado y mantenido bajo atmósfera de nitrógeno se introducen 6,24 g (aproximadamente 6 cm³) de difenil éter y 0,58 cm³ (1 g o sea 5,25 milimoles) de TiCl₄ y por último 2,4 cm³ de isopreno (1,75 g).

25. Se pone la solución a -30°C y se añaden 4,5 cm³ de una solución en heptano de triisobutil aluminio a 1,170 moles/litro. Se agita y se deja volver a la temperatura ambiente. La solución catalítica obtenida es marrón oscura y se presenta en una forma perfectamente homogénea. Su viscosidad no es apenas más ele-

30.

340583

16 MAY. 1967

vada que la del heptano puro.

Las relaciones molares de los constituyentes son:

- éter/titanio = 5
- 5. - aluminio/titanio = 1
- isopreno/titanio = 5

10. Se utiliza esta solución para polimerizar isopreno bajo atmósfera de nitrógeno en un frasco cerrado que contiene 55 cm³ de heptano (40 g) y 14 cm³ de isopreno (10 g) ambos cuidadosamente purificados. Se añade una fracción de la solución catalítica y se deja proseguir la reacción durante 2 horas a 25°. Su viscosidad en solución diluida se mide en tolueno a 25°.

15. Se obtienen los resultados siguientes:

Volumen de solución catalítica-cm ³	Milimoles de TiCl ₄ .	Grado de conversión %.	Viscosidad inherente
0,545	0,050	34,6	4,69
20. 0,82	0,075	60,5	4,67
1,09	0,100	79,7	4,54

Según se observa, el catalizador es más activo que en ausencia del monómero introducido previamente, puesto que es eficaz en menor cantidad.

25. EJEMPLO 9 -

30. En 113 cm³ de heptano se introducen 12,67 g de difenil-éter bajo atmósfera de nitrógeno, así como 2 g de TiCl₄ (10,5 milimoles) y 2,82 g de butadieno puro (52,2 milimoles). Se pone la solución a -20° y se añaden bajo agitación 8,2 cm³ de una solución en

340583

heptano de triisobutil aluminio a 1,28 moles/litro.

Se deja volver a la temperatura ambiente y se obtiene una solución que contiene finas partículas sólidas en suspensión. Las relaciones molares son:

- 5.
- difenil-éter/titanio = 7,15
 - aluminio/titanio = 1
 - butadieno/titanio = 5

El título de la solución en TiCl_4 es de 0,0765 moles.

10. Se polimerizan con ayuda de esta solución, 10 g de isopreno en solución en 30 g de heptano en frasco cerrado bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez introducidos el disolvente y el monómero, se añade una fracción de la solución catalítica y se deja continuar la reacción durante 2 horas a 25°.
- 15.

Se obtienen los resultados siguientes:

Volumen de solución catalítica cm ³ .	Milimoles de TiCl_4 .	Grado de conversión %	Viscosidad inherente
0,98	0,075	60	5,30
1,31	0,100	80	5

20. Los polímeros obtenidos por coagulación con acetona están exentos de gel. Los grados de conversión son análogos a los que se comprueban en el ejemplo precedente, por el contrario, los pesos moleculares son notablemente más elevados.
- 25.

EJEMPLO 10 -

En 107 cm³ de heptano cuidadosamente purificado, se introducen 6,4 g de dibenzofurano (o sean

- 17 -
340583



- 38 milimoles) y 1 g de tetracloruro de titanio, o sean 5,25 milimoles. La relación molar dibenzofurano/ $TiCl_4$ es de 7 aproximadamente. Se pone a $0^{\circ}C$ y se añaden 5,3 cm^3 de una solución en el tolueno de triisobutil aluminio a 0,990 moles/litro, o sean 5,25 milimoles de compuesto organo-alumínico. La relación molar aluminio/titanio es así de 1. Por último, se introducen 2,4 cm^3 de isopreno (25 milimoles). La relación molar isopreno/titanio es así igual a 5.
- 5.
10. 3,3 cm^3 , o sea 0,15 milimoles de la solución catalítica obtenida anteriormente se utilizan para polimerizar 10 g de isopreno en 40 g de heptano. La reacción continuada durante dos horas a 25° , suministra 7,3 g de poliisopreno.
15. EJEMPLO 11 -
En 47 cm^3 de heptano se introducen 6 cm^3 de difenil-éter, 5,25 milimoles de $TiBr_4$ y 5,25 milimoles de triisobutil aluminio ($Al/Ti = 1$).
El catalizador antes mencionado se utiliza a razón de 0,14 milimoles para polimerizar 10 g de isopreno en 40 g de heptano. Después de 4 horas a 50° se obtienen 7 g de poliisopreno (rendimiento el 70%) que tiene una viscosidad inherente de 3,45 y 96 a 97% de cadenas cis-1,4.
- 20.
25. - 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
- 30.

340583



- fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Francia, con fechas 16 de mayo de 1966 y 10 de febrero de 1967, bajo los números PV. 1856 (P. de D) y P.V. 94.608 (Seine), respectivamente, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
5. "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA POLIMERIZACION DE ISOPRENO"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento catalítico para la polimerización de isopreno, caracterizado porque comprende polimerizar isopreno a una temperatura de 40 a 60°C, aproximadamente, durante un período de 1 a 6 horas, aproximadamente, en presencia de un sistema catalítico, constituido por la mezcla de una primera solución hidrocarbonada, que comprende, por una parte, un éter del tipo R_1-O-R_2 , siendo R_1 y R_2 radicales orgánicos, por ejemplo, el difenil-éter, y por otra parte, una
15. sal de titanio tetravalente, tal como el tetracloruro o el tetrabromuro de titanio, y de una segunda solución hidrocarbonada de un compuesto órgano-alumínico, con preferencia un trialquil aluminio, cuya concentración es de 1 a 5 milimoles de titanio por cada 100 g
20. de isopreno.
25. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar éter aromático/titanio es superior a 1 y está con preferencia comprendida entre 5 y 10, la relación molar aluminio/
- 30.

340583



titanio está comprendida con preferencia entre 0,6 y 1,0, preparándose el catalizador a baja temperatura, tal como 0°C, envejeciéndose durante una hora, por lo menos.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se incorpora al catalizador una pequeña cantidad de isopreno o de butadieno puro o en solución hidrocarbonada que corresponde a una relación molar dieno/titanio, superior a 1 y que puede ser inferior a 10.

4ª.- "Procedimiento catalítico para la polimerización de isopreno"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

16 MAY. 1967

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale
des Etablissements Michelin).

„ GOMEZ ...
p. pr. Firmado: ... BRAVO