

346342



PATENTE DE INVENCION

Ref. 398-B-84

346342

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de dienos conjugados".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad francesa, residente en Tour Aquitaine, 92 COURBEVOIE, Francia.

Este invento se refiere a un perfeccionamiento en la polimerización de dienos conjugados, y en primer lugar del butadieno. Se relaciona con un procedimiento de polimerización en emulsión, así como con los productos perfeccionados obtenidos,

5.

346342

especialmente con las materias poliméricas de una distribución molecular más limitada que los productos análogos conocidos, de peso molecular más elevado.

5. Parece haberse demostrado que factores tales como la distribución molecular y la proporción de cadenas laterales -especialmente estructura vinil-1-2- tiene, sobre numerosas propiedades, - más efecto que otros factores, por ejemplo la proporción de estructura cis 1-4. Se sabe, en efecto, que
10. los tres tipos de polibutadienos, en la actualidad en el comercio, con 36%, 94% y 97%, de estructura cis - 1-4, tienen diferencias muy reducidas de propiedades, que tienden a desaparecer cuando los polímeros se asocian con otros elastómeros. En la técnica clásica de
15. polimerización en emulsión, la estructura vinil-1-2, obtenida, aparece limitada a 16-17%, y no parece casi posible reducir esta proporción. Se concibe por tanto fácilmente, el interés de una técnica que permita
20. modificar el segundo factor antes citado, a saber, la distribución molecular, para hacerla más limitada.

- Por una distribución molecular más limitada, se favorecen propiedades importantes de un polímero, tales como la resistencia a la abrasión y
25. al caldeo. Ahora bien, la polimerización en emulsión, realizada en las condiciones corrientes, conduce a un polímero que, generalmente presenta una amplia - distribución de pesos moleculares. En las mismas - condiciones, el aumento del peso molecular, correlativo al descenso de la proporción de modificador, se
- 30.

346342



limita por la aparición de gel; de ²⁵⁰ ~~esta~~ deduce que la viscosidad Mooney máxima, queda limitada a 120 aproximadamente.

- Este invento introduce perfeccionamientos, debidos principalmente a que permite obtener polímeros de distribución molecular muy limitada. Hace posible también la fabricación de polímeros de peso molecular muy elevado, hasta el punto de obtener una viscosidad Mooney del orden de 160, sin que la proporción de gel rebase el 2%. Estos dos factores combinados permiten la preparación de polímeros dotados de una aptitud muy especial para las elevadas extensiones con aceites, especialmente hasta 100 partes de aceite para 100 de polímero. Esta aptitud, interesante sobre todo en la fabricación de neumáticos, responde bien a la tendencia actual al empleo de goma muy extendida con aceite. Por otra parte, los productos fabricados de acuerdo con este invento, tienen una resistencia al calentamiento muy apreciablemente mejorada, con respecto a los productos similares conocidos.

- Es sabido que el peso molecular y su distribución para dienos conjugados, especialmente polibutadieno, poli-estireno-butadienos, etc. elaborados en emulsión, se controlan especialmente por la adición de un modificador adecuado al medio de reacción; así, se emplean en alto grado n-dodecil-mercaptan (DDM) en caliente, o ter-dodecil-mercaptan (TDM) en frío. El principio de la adición progresiva en continuo o por fracciones, del modificador, se pro-

346342



- puso hace ya tiempo por KOLTHOFF & HARRIS (J. Polym. Sci. 2,49,1947) y FRYLING (Synthetic Rubber - Ed. - Wiley New York - 1954 - p. 253-258). Se esperaba obtener así una viscosidad intrínseca uniforme durante
5. la polimerización, una distribución de pesos moleculares modificada y más limitada, y un menor consumo de modificador. Muchos autores han ensayado el comprobar este principio, especialmente en la fabricación del poliestireno-butadieno, con diferentes métodos de introducción en continuo del modificador, sin
10. llegar desde luego a resultados positivos. Así, LAWRENCE, HOBSON & BORDERS (Synthetic Rubber cf.) - han tenido la sorpresa de comprobar que el polímero poliestireno-butadieno, obtenido en caliente con
15. introducción continua del modificador, presenta una distribución molecular poco diferente de la del mismo polímero preparado en condiciones habituales, o sea, por inyección de la totalidad del modificador desde el principio de la polimerización; esto, a pesar
20. de la constancia de la viscosidad intrínseca durante la polimerización. Asimismo, por lo que se refiere a la polimerización en frío (+5°C), de los mismos polímeros, BOOTH-BEASON & BAILEY (J. of Applied Polym. Sci. Vol 5, nº 13, p. 116-123, 1961), han comprobado
25. que los pesos moleculares y su distribución, no difieren de modo significativo, de las de los cauchos similares, obtenidos por el método corriente, cuando se introduce el modificador (TDM) progresivamente; el método de estos autores consistía en introducir 1/3
30. de mercaptan en el momento en que el porcentaje de -



conversión del monómero en polímero era del 5%, agregándose el resto del modificador, en cantidades iguales, para los porcentajes de 10, 20, 30, 40, y 50%.

Por otra parte, URANECK & BURLEIGH

5. (J. of Appl. Polym. Sci. Vol 9, nº 4, p. 1273, 1283, 1965) han propuesto la ecuación modelo para ligar el grado medio de polimerización viscosimétrica con la adición progresiva de modificador. El método consiste en introducir, desde el principio, los $2/3$ del mismo y luego el tercio restante en el momento en que la polimerización ha alcanzado un porcentaje dado de conversión. La ecuación indica que un mínimo en la curva del grado medio P_v /conversión habría de realizarse para la adición de incrementos x_1 designando la fracción de monómero convertido, en la que se ha añadido el último tercio de mercaptan. La adición de TDM al sistema de polimerización de estireno-butadieno, a $+5^\circ\text{C}$, acusa efectos contrarios a los que haría prever la ecuación modelo; sin embargo, la adición, por incrementos, de tertonil-mercaptan provoca un mínimo en las curvas de viscosidad en función de x_1 , modifica la distribución de los pesos moleculares y requiere un 34% menos de peso de mercaptan, con respecto al que exigiría el TDM introducido inicialmente en totalidad.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Se ha comprobado que el método de C.A. URANECK & BURLEIGH, por incrementos, antes descrito, aplicado a la polimerización del butadieno sólo, con TDM como modificador, no produce más cambio en la distribución molecular, de modo sensible, pa-

- 6 -

346342



5. ra hacer esta distribución estrecha o limitada. Así, estos trabajos, bastante recientes, no han permitido actuar sobre la distribución molecular, más de lo que permitía el concepto antiguo de acuerdo con el cual, en todo momento, la cantidad total de modificador, in troducida en el medio de polimerización, debía ser - directamente proporcional a la cantidad de polímero formado.

10. La técnica anterior no permitía, por tanto, prever una posibilidad de obtener la distribución molecular limitada, conseguida por este in vento.

15. Este invento deriva, en efecto, de la comprobación inesperada de que una distribución - molecular del polímero mucho más limitada que anteriormente, puede obtenerse, si la proporción de modi ficador, con respecto al monómero presente en el medio de reacción, permanece constante, o bien varía como máximo en una relación de 1 a 4 durante la polimeri-
20. zación. En otros términos, si se designa por R el - valor máximo alcanzado, durante la polimerización, - por la relación molar del modificador presente en el monómero todavía no polimerizado, y por r el valor - mínimo de esta misma relación, las ventajas de acuer
25. do con este invento, antes indicadas, pueden obtenerse si R/r es de 1 a 4.

30. En consecuencia, el procedimiento de acuerdo con este invento, para la polimerización de un dieno conjugado en emulsión, en presencia de - un catalizador y de un modificador o regulador de -

346342

23



5. cadenas, se caracteriza porque la introducción del -
modificador se regula de tal modo que durante la po-
limerización, los valores máximos (R) y mínimos (r)
de la relación de la cantidad de modificador presen-
te a la de monómero restante, se limiten a aquellos
por los cuales R:r es de 1 a 4.
10. Es sabido, que, en general, en las
polimerizaciones y copolimerizaciones de dienos, la
proporción de modificador puede variar muy ampliame-
te, según las longitudes de cadenas a obtener. La -
relación molar de la cantidad de modificador a la de
monómero, es muy a menudo del orden de $0,01 \times 10^{-3}$ a
 $1,5 \times 10^{-3}$, lo cual corresponde, por ejemplo en el -
caso del TDM y del butadieno, a relaciones ponderales
15. de $0,035 \times 10^{-3}$ a $5,5 \times 10^{-3}$, o sea de 0,0035% a 0,55%
de TDM, aproximadamente, con respecto al butadieno;
en este caso particular, las proporciones más corrien-
tes son de 0,01 a 0,3% en peso o de $0,027 \times 10^{-3}$ a -
 $0,81 \times 10^{-3}$ en moles.
20. En la aplicación práctica de este
invento, pueden utilizarse estas mismas proporciones,
a condición de que la relación entre sus valores má-
ximos y mínimos, R/r no exceda de 1 a 4.
25. Este invento puede aplicarse a la
polimerización en emulsión, en la que el catalizador
y/o el modificador se añaden, al medio de reacción,
por tracciones o de modo continuo. Es ventajoso apli-
car una inyección inicial, igual a menos del 50% de
la totalidad de este modificador a utilizar, introdu-
30. ciéndose inmediatamente el resto, en el medio de po-

346342



limerización de un modo regular durante todo el curso de la operación. Con preferencia, la fracción introducida al principio es de 15 a 40% del total de la cantidad necesaria.

5. Las fracciones de modificador introducidas, durante la polimerización, pueden ser iguales o variables con el tiempo, de tal modo que la condición R/r igual a 1 - 4 se respete; las fracciones añadidas se ajustan según el contenido del medio en modificador y en monómero restantes. Este contenido puede determinarse por controles analíticos, de modo conocido. Con igual propósito se modifica el caudal del modificador cuando éste se agrega en forma continua.
- 10.
15. En una forma de aplicación, especialmente ventajosa de este invento, con la polimerización realizada de modo continuo, y con la corriente de emulsión desplazándose a través de la zona de reacción, dicha corriente recibe adiciones de modificador en varias regiones de esta zona, de tal modo que la condición $R/r = 1$ a 4 se satisfaga en todos los puntos de esta zona. Así, la operación puede realizarse en una serie de reactores que atraviesa la emulsión que contiene los ingredientes necesarios; -
- 20.
25. el modificador se inyecta luego por fracciones o de modo continuo en cada uno de estos reactores, y su proporción se controlará para que la relación R/r sea de 1 a 4 en cada uno de los reactores. En cuanto a los valores absolutos de R y r , pueden eventualmente
30. variar de una zona de reacción a otra, o de un reac-

346342



tor a otro, con preferencia en los límites antes citados, según la longitud de cadenas deseada para el polímero.

- Claro está que, en este tipo de -
5. aplicación, así como en el trabajo discontinuo, el - catalizador puede también inyectarse de modo continuo o intermitentemente, en varios puntos del recorrido de la emulsión. El modo de introducción del - catalizador puede desde luego influir en el consumo
10. del modificador, y por consiguiente en la regulación del caudal del mismo. En efecto, uno de los datos - básicos en este invento, es la comprobación de que - el modificador no se ha consumido uniformemente duran
15. te el transcurso de la polimerización; es posible - que esto se deba a la influencia del sistema catalítico redox utilizado; especialmente, un modificador del tipo mercaptan se oxidaría primero en el disulfuro correspondiente que, a continuación, puede volver a dar el mercaptan inicial cuando el medio de reac-
20. ción llegue al equilibrio redox. Así, por ejemplo, trabajando con un caudal constante de modificador, - se observa, para un porcentaje de conversión de buta
25. dieno del 40% aproximadamente, que la cantidad de modificador presente en el medio es superior a lo que era de esperar para un porcentaje de polimerización del orden del 30%; ha habido pues regeneración del - modificador, que peligraba de llevar la concentración de este último a un valor demasiado elevado, si no - se hubiera controlado esta concentración a intervalos
30. de tiempo convenientes. Así, se comprende por -

23 OCT 1961

que, de modo completamente sorprendente el procedimiento de este invento incluye el reajuste de la cantidad de modificador a añadir durante la polimerización; este reajuste puede consistir en un aumento o una disminución del caudal continuo del modificador o de sus fracciones, en función del tiempo de polimerización.

Este invento se aclara por los ejemplos no limitativos siguientes, en los que se trabajaba con emulsiones acuosas que contenían del 20 al 25% en peso de materias orgánicas. Para 100 partes de butadieno se utilizaban: 4,56 partes de resinato de potasio; 0,016 partes de $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ como reductor; 0,09 partes de hidroxiperóxido de para-metano, como catalizador, y 0,2 a 0,3 partes de terdecil-mercaptan (TDM), cuya forma de adición se precisa en cada ejemplo.

La polimerización se realiza con agitación continua a $+5^{\circ}C$ durante 7 a 10 horas. Cada hora se determina la cantidad de monómero y de modificador que queda en el medio de reacción. Finalmente se examina una muestra del polibutadieno formado, desde el punto de vista de la distribución de estos pesos moleculares: se disuelve en ciclohexano un cierto peso de polímero; a la solución obtenida se le agregan cantidades crecientes de etanol puro, lo cual hace que se precipiten fracciones sucesivas de polímero; las fracciones de pesos moleculares más elevados precipitan las primeras. Después de filtrar estas fracciones, se determina, por pesada, la canti

346342



- dad de cada una de ellas, en la muestra; por otra parte, se determina su peso molecular, por un método conocido. Se trazan las curvas de distribución, tomando como abscisas los pesos moleculares y, como ordenadas, el porcentaje de los pesos en la muestra; en lugar de los verdaderos pesos moleculares, pueden tomarse como abscisas las viscosidades intrínsecas, -
5. proporcionales a estas masas. Para mayor claridad, las curvas de los gráficos adjuntos a esta descripción, se trazan con, en abscisas, las viscosidades -
10. intrínsecas η en cm^3/g , y en ordenadas, las relaciones $10^3 \cdot dW/dn$ del peso dW en gramos, de cada fracción, al aumento correspondiente de la viscosidad - (curvas diferenciales).
15. En los ejemplos siguientes, las - cantidades de monómero residual, o sea, de butadieno todavía no-polimerizado, en gramos, se indican por - la abreviatura B, mientras que la proporción y la - cantidad en gramos del modificador se representan -
20. respectivamente por M' y M. Se designa por R' la - relación ponderal M/B y por R la relación molar correspondiente.
- Las figuras 1 a 11, representan - las distribuciones de los pesos moleculares de los -
25. productos obtenidos en los ejemplos siguientes.
- Las figuras 8, 9 y 9a dan las relaciones R en función del tiempo, respectivamente, - para los ejemplos 4, 5 y 8.
- EJEMPLO 1 (Figura 1) = Esta preparación, realizada -
30. de acuerdo con el método clásico, sirve de compara-

346342



5 ción para los ejemplos 5 a 11. En las condiciones antes indicadas, con 0,2% de TDM en peso, con respecto al butadieno, (0,054% en moles), el modificador se ha introducido en totalidad, desde el principio de la polimerización, al mismo tiempo que el catalizador. Los resultados obtenidos se indican a continuación, con las abreviaturas B, M y R antes de finidas.

| | <u>B</u> | <u>M%</u> | <u>M</u> | <u>R' x 10³</u> | <u>R x 10³</u> (molar) |
|-------------------|----------|-----------|----------|----------------------------|--------------------------------------|
| después 1 hora .. | 91 | 69 | 0,138 | 1,52 | 0,41 |
| " 2 " | 83,5 | 24 | 0,048 | 0,575 | |
| " 3 " | 77,5 | 15 | 0,030 | 0,388 | 0,105 |
| " 5 " | 67 | 4,7 | 0,0094 | 0,140 | |
| " 7 " | 55,5 | 3,20 | 0,0064 | 0,115 | 0,031 |

10. Como se observa, la relación R' va continuamente durante la polimerización, pasando de $1,52 \times 10^{-3}$ después de una hora, a $0,115 \times 10^{-3}$ al cabo de 7 horas de polimerización. La relación $R'_{max}/R'_{min} = 1,52/0,115 = 13,2$.

15. El polímero obtenido presenta una distribución molecular muy amplia, como indica la curva de la figura 1, con solamente un ligero máximo cerca de la abscisa 3,9.

EJEMPLO 2 (Figura 2 y 2a) - Este ejemplo se destina también a la comparación con los ejemplos 5 a 11.

20. La polimerización se realiza igual que en el ejemplo 1, salvo que el catalizador se añade continuamente, introduciéndose el modificador como antes, totalmente desde el principio. Con 0,2% de TDM, se han obtenido los resultados siguientes:

346342



23 Oct 1951

| | B | EE% | M | R'x10 ³ | |
|-----------------|------|------|-------|--------------------|-------|
| después 1 horas | 95 | 47,5 | 0,095 | 1,0 | 0,270 |
| " 2 " | 86 | 30,5 | 0,061 | 0,71 | |
| " 4 " | 81 | 20 | 0,040 | 0,50 | 0,135 |
| " 5 " | 78,5 | 16,5 | 0,033 | 0,42 | |
| " 7 " | 64 | 6 | 0,012 | 0,187 | |
| " 10 " | 40 | 2,5 | 0,005 | 0,125 | 0,034 |

La relación $R'_{max}/R'_{min} = 1/0,125 = 8$.

La figura 2 indica que la distribución de los pesos moleculares del producto obtenido es muy amplia, sin presentar máximo alguno.

5. La misma polimerización se ha repetido con 0,3% de TDM en peso, (o sea 0,073% en moles) con respecto al butadieno de partida, en lugar de 0,2%.

10. En estas condiciones, como indica la curva de la figura 2a, se hace sentir un cierto estrechamiento de la distribución molecular, pero se produce en la gama de los pesos moleculares bajos; se observa en la curva un máximo bastante pronunciado en la región de las abscisas 50 a 100, o sea, para las fracciones menos viscosas del polímero. Esto, por tanto, no resuelve

15. el problema expuesto al principio de esta descripción.

20. EJEMPLO 3 (Figura 3)- Este ensayo comparativo, se ha realizado de acuerdo con el método conocido, que consiste en introducir en el medio de la polimerización en emulsión, desde el principio, los 2/3 de la cantidad total necesaria del modificador, agregándose el último tercio cuando el porcentaje de conversión del monómero ha llegado al 30%. Así, al principio se utiliza 0,2% en peso de TDM y luego se añade 0,1% -

346342



después de 2,5 horas de polimerización. El catalizador se introduce de una vez, al empezar. La marcha de la operación se caracteriza luego por los datos experimentales siguientes:

| | <u>B</u> | <u>M%</u> | <u>M</u> | <u>R'x10³</u> | <u>Rx10³</u> |
|----------------|----------|-----------|----------|--------------------------|-------------------------|
| después 1 hora | 93,3 | 22,9 | 0,0458 | 0,490 | 0,132 |
| " 2 " | 75,9 | 15,2 | 0,0304 | 0,400 | 0,108 |
| " 3 " | 67,6 | 12,9 | 0,0387 | 0,572 | 0,154 |
| " 4 " | 58,9 | 8,0 | 0,0240 | 0,407 | 0,110 |
| " 5 " | 53,4 | 18,2 | 0,0546 | 1,022 | 0,276 |
| " 6 " | 48,0 | 17,1 | 0,0513 | 1,069 | 0,288 |
| " 7 " | 42,1 | 20,9 | 0,0627 | 1,489 | 0,402 |
| " 8 " | 40,1 | 25,1 | 0,0753 | 1,877 | 0,507 |

5. La relación R' varía (figura 3a), en el curso de la operación, entre (0,400 y 1,877) x 10⁻³ y la relación R' max/R' min = 4,7. El gráfico de la figura 3 muestra una clara mejora de la distribución de los pesos moleculares, ya que se presenta un máximo hacia la abscisa 410, o sea, en la región de elevadas viscosidades; sin embargo, este máximo, no excede más que en muy poco a la ordenada 5, mientras que la parte ancha de la curva llega a la ordenada 3; la proporción de polímeros de amplia distribución de pesos moleculares es por tanto muy grande todavía.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4 (Figura 4) - La polimerización se realizó del mismo modo conocido, como en el ejemplo 3, pero el tercer tercio de modificador se introdujo solamente cuando la proporción de polimerización hubo alcanzado el 40%, contra el 30% en el ejemplo 3. Esta -

20.



- adición se realizó después de 5 horas de polimerización. La relación $R' \times 10^3$ ha variado entonces entre 0,778 después de 1 hora, 0,322 después de la cuarta hora y 2,226 después de la novena hora de la polimerización, pasando así por un mínimo muy pronunciado (figura 8). ($R'_{\max}/R'_{\min} = 6,9$). La curva de la figura 4, que da la distribución de los pesos moleculares del polímero formador, muestra una distribución algo más limitada que la figura 2, pero menos que la
5. figura 3. Parece pues, que en el cuadro de la técnica conocida, los resultados se deterioran en cuanto se abandona el modo de trabajo especial de la figura 3.
10. EJEMPLO 5 (Figura 5) - La polimerización del butadieno en emulsión, de acuerdo con este invento, se realiza en las condiciones generales de los ejemplos comparativos anteriores, pero el modificador, el ter-decil-mercaptan (TDM), se introduce de modo continuo. El catalizador se agrega totalmente al principio.
15. Se añade primero, al medio a polimerizar, el 45% de la cantidad total de TDM, o sea - 0,135 g por 100 g de butadieno; el 55% restante de este modificador, o sea 0,165 g, se introduce de modo continuo, durante todo el curso de la polimerización. En total, se emplea 0,3 parte de modificador, en peso, por 100 partes de butadieno, como en la segunda preparación del ejemplo 2 (figura 2a) y en los ejemplos 3 y 4, pero la adición de TDM se regula para que $R' \times 10^{-3}$ esté comprendido entre 0,35 y 1,15
20. ($R \times 10^3$ entre 0,094 y 0,312).
- 25.
- 30.



346342 23

La marcha de esta polimerización

se caracteriza por las cifras que siguen; B, M%, M, R' y R tienen el mismo significado anterior.

| | B | M% | M | R'x10 ³ | Rx10 ³ |
|----------------|------|-------|-------|--------------------|-------------------|
| después 1 hora | 92,3 | 75,80 | 0,106 | 1,15 | 0,312 |
| " 2 " | 80,7 | 22,07 | 0,037 | 0,45 | 0,122 |
| " 3 " | 75,7 | 27,12 | 0,080 | 0,66 | 0,178 |
| " 5 " | 62,9 | 9,59 | 0,022 | 0,35 | 0,094 |
| " 7 " | 55,0 | 15,55 | 0,043 | 0,78 | 0,210 |
| " 8 " | 45,0 | 7,80 | 0,023 | 0,52 | 0,140 |

5. Puede verse que el valor de $R \times 10^3$ oscila a partir de la segunda hora, alrededor de un valor próximo a 0,5, aproximadamente constante, contrariamente a lo que ocurre en el ejemplo 4, en el que asciende considerablemente después del mínimo alcanzado al cabo de 4 horas; las figuras 8 y 9 representan esta evolución de R en función del tiempo, respectivamente para los ejemplos 4 y 5.

10. La relación $R'_{max}/R'_{min} = 1,15/0,35 = 3,28$ es pues, de acuerdo con este invento, inferior a 4 y bastante menor que en los ejemplos 1 a 4.

15. La distribución de los pesos moleculares, como representa la figura 5, es, para el ejemplo 5, incomparablemente más limitada que para los ejemplos 1 a 4 de la técnica anterior (figuras 1 a 4); se observa en efecto en la figura 5 un máximo agudo, que alcanza un valor de dW/dm próximo a 8, para la abscisa 300, o sea, en una región de pesos mole

346342

culares ya relativamente elevados. ^{23 OCT. 1961} -
luego un segundo máximo en la zona de elevadas vis-
cosidades, hacia $n = 510$ aproximadamente.

5. Ejemplo 6 (figura 6) En una polimerización con adición continua de modificador, se ha utilizado en total 0,2% de TDM con respecto al butadieno; el 20% de esta dosis, o sea, 0,04 g por 100 g de monómero, se añadió desde el principio; el resto se inyectó durante el curso de la polimerización, de tal modo que a partir del final de la primera hora, la relación $R' \times 10^3$ permaneciera comprendida entre 0,06 y 0,19.

Después de 10 horas de polimerización, se ha obtenido un producto de distribución molecular limitada, como representa la figura 6.

15. Ejemplo 7 (figura 7) - Como en el ejemplo 6, la proporción de modificador TDM era del 0,2% en peso, con respecto al butadieno, pero 35,7% se introdujeron en el medio de reacción desde el principio, o sea, 0,0714 g, mientras que los 0,1286 g restantes, o sea, el 64,3% del total, se agregaron de modo continuo durante 7 horas, de tal modo que $R' \times 10^3$ permaneció comprendido entre 0,2 y 0,9. El catalizador se añadió de modo continuo.

La relación $R' \times 10^3$ evolucionó -

25. del modo siguiente:

| | | | | | |
|------------------|---|---------|---------|---------|---------|
| después | : | 1 hora | 2 horas | 3 horas | 4 horas |
| $R' \times 10^3$ | : | 0,827 | 0,8 | 0,272 | 0,284 |
| <hr/> | | | | | |
| después | : | 5 horas | 6 horas | 7 horas | |
| $R' \times 10^3$ | : | 0,253 | 0,28 | 0,243 | |

346342

23



5. Se observa que a partir de la tercera hora, esta relación oscilaba débilmente a uno y a otro lado de 0,26 aproximadamente, lo cual permite considerarla prácticamente constante; R'_{max}/R'_{min} era de $0,827/0,243 = 3,4$.

10. La figura 7 representa la distribución molecular muy limitada del producto así obtenido; el máximo para una viscosidad intrínseca de unos $450 \text{ cm}^3/\text{g}$ se eleva por encima del valor de 8 de dW/dn .

15. La cuarta parte de la cantidad total de TDM, o sea, 1,425 kg, se introduce desde el principio; el resto se vierte continuamente en proporción variable, ajustada de modo que la relación $R'/10^3$ no se separe del margen 0,475 - 1,24 (o sea, relación molar $R \times 10^3 = 0,128$ a $0,334$).

El catalizador se añade igualmente de modo continuo en proporción decreciente.

20. La marcha de la polarización figura en la Tabla siguiente, en la que las cantidades de modificador y de catalizador, introducidas durante cada una de las 10 horas de polimerización, se indican respectivamente en las columnas "TDM" y "PMHP".

25. "C" designa el % total de butadieno no convertido en polímero, presente en la emulsión al final de cada hora. R' tiene la misma significación anterior (peso de TDM presente en el de monómero no transformado todavía).

346342

230



| <u>Tiempos</u> | <u>IDM</u> | <u>PMHP</u> | <u>C</u> | <u>R'x10³</u> |
|----------------|------------|-------------|----------|--------------------------|
| <u>h</u> | <u>g</u> | <u>g</u> | <u>%</u> | |
| 0 | 1425 | 0 | 0 | 0,475 |
| 1 | 427 | 898 | 4,5 | 0,647 |
| 2 | 513 | 658 | 12,5 | 0,543 |
| 3 | 513 | 499 | 18,5 | 0,756 |
| 4 | 513 | 374 | 22 | 0,927 |
| 5 | 513 | 286 | 26,5 | 1,080 |
| 6 | 513 | 211 | 34,3 | 0,900 |
| 7 | 513 | 156 | 39,8 | 0,755 |
| 8 | 257 | 112 | 46,4 | 0,837 |
| 9 | 256 | 75 | 53 | 0,960 |
| 10 | 256 | 56 | 59,7 | 1,240 |

La relación entre los valores máximo y mínimo de R' era, como se observa, de 1,24/0,475 = 2,6:

El producto obtenido tiene propie

- 5. dades análogas a los de los ejemplos 7 y 8, especialmente una distribución molecular limitada, como la de la gráfica de la figura 7.
- 10. Ejemplo 10 (Figura 10) - En el cuadro general de las condiciones de los ejemplos 5 a 8, con R' x 10³ mantenido entre 0,26 y 0,8, se ha realizado una polimerización con 0,15% solamente de TDM, introducido de modo continuo. El producto obtenido presenta, igual que los de los ejemplos 5 a 8, una distribución de pesos moleculares bien limitada, con un máximo de dW/dn elevado, de 8 aproximadamente, situado en la región de las viscosidades más fuertes (figura 10) que para los ejemplos mencionados; esta evolución hacia los -
- 15.

346342



pesos moleculares más elevados, se debe a la reducción de la proporción de modificador.

5. En el producto obtenido, al natural y extendido con aceite, se ha medido la viscosidad Mooney; después de la vulcanización, en las condiciones indicadas en el ejemplo 15, las determinaciones mecánicas han llevado a los resultados siguientes:

| | | | | | |
|-----|--|-----|------|------|-------|
| | Gramos de aceite por 100 g de producto | 0 | 37,5 | 62,5 | 100 |
| 10. | Viscosidad Mooney ML-4 | 160 | 102 | 61 | |
| | Resistencia a la rotura Kg/cm ² | 178 | | 170 | 150 |
| | Modulo a 300%, Kg/cm ² | | 142 | | 100 |

15. Ejemplo 11 (Figura 11) - Contrariamente al ejemplo 10, la proporción de TDM utilizado, de 0,35% era más elevada que en los ejemplos 5 a 8; este modificador se introducía de modo continuo, lo mismo que el catalizador, con las mismas relaciones R'max./R'min que en el ejemplo 10.

20. La figura 11 representa también una distribución molecular limitada, con un máximo desplazado hacia viscosidades más débiles (abscisas 210) que en los ejemplos 5 a 10, a causa del aumento de la proporción de modificador.

25. Es desde luego interesante observar la presencia de un segundo máximo, menos elevado, en la región de las viscosidades intrínsecas de abscisas 410 - 420.



346342

La viscosidad intrínseca η_{sp}/c de este

producto, no es más que de 53, o sea, comparable a la de los polibutadienos de la técnica anterior. Por consiguiente, comparando estos resultados con los de los ejemplos 5 a 10, se observa que el procedimiento de este invento lleva siempre a distribuciones limitadas de los pesos moleculares, permitiendo a la vez obtener, a voluntad, viscosidades más o menos energicas o débiles.

10. Goma preparada a partir del producto de este ejemplo, por vulcanización (como se indica en el ejemplo 15), tenía una resistencia a la rotura de 205 kg/cm², un módulo de 130 kg/cm² para un alargamiento de 300%, un alargamiento a la rotura, de 410% y una dureza Shore de 53. Era pues perfectamente comparable a las gomas del comercio similares, y poseía sobre estas últimas la ventaja de una mejor resistencia a la fatiga y al caldeo. Esta ventaja, debida a la distribución limitada de las masas moleculares, se aclara más adelante, en el párrafo "Propiedades Elastotérmicas".
15. 20. Ejemplo 12 - Polimerización de modo continuo - La -

operación se realiza a 50°C en 6 reactores en serie, continuamente alimentados con:

2000 kg/hora de butadieno,

4000 l/hora de solución acuosa al 2,3% de resina to de potasio,

0,44 kg/hora de sulfato ferroso con 7 H₂O,

2,738 kg/hora de hidroxiperoxido de paramentano,

4 kg/hora de ter-dodecil-mercaptan (o sea, 0,2% de butadieno).

346342



Los dos últimos auxiliares, o sea,

23 OCT 1961

- el catalizador y el modificador de cadenas, se introducen continuamente en la entrada de cada uno de los 6 reactores recorridos por la emulsión. Por ser
5. de 100 minutos la duración de la permanencia del medio de reacción en cada reactor, se deduce que este medio recibe una inyección de catalizador y de modificador cada 100 minutos. Para el catalizador, las cantidades introducidas en cabeza de los 6 reactores
10. sucesivos, son rápidamente decrecientes: a la entrada del primer reactor, se añade el 40% de la cantidad total precisa; a la entrada del segundo, 25,4%; del tercero, 15,2%, y luego, sucesivamente, 8,9%, 4,8% y 2,7% para los reactores restantes.
15. En cuanto al modificador, se introduce el 40% (1,6 kg) en la cabeza del primer reactor, mientras que el resto se distribuye entre los otros 5 puntos de inyección, de tal modo que la reacción ponderal $R' \times 10^3$ esté comprendida entre 0,7 y
20. 2,2 (relación molar $R = 0,19$ a $0,6 \times 10^{-3}$) a la salida de cada uno de los reactores. En cada una de estas salidas se determina el contenido de monómero y de modificador restantes; veáanse a continuación las proporciones de conversión C del butadieno en polímero, y las relaciones $R' \times 10^3$, calculadas a partir de
25. esta determinación,



346342

| Salida del reactor. | Duración total de polimerización. | C% | R'x10 ³ |
|---------------------|-----------------------------------|------|--------------------|
| 1 | 1h40 | 6,9 | 1,32 |
| 2 | 3h20 | 15,5 | 1,69 |
| 3 | 5h | 24,3 | 1,03 |
| 4 | 6h40 | 38,5 | 0,77 |
| 5 | 8h20 | 49,2 | 1,40 |
| 6 | 10h | 60,3 | 2,14 |

La relación $R'_{max}/R'_{min} = 2,14/0,77 =$

2,78.

5. El polímero obtenido presenta la distribución molecular limitada, como el de los ejemplos 7 y 8.

10. Ejemplo 13 - Se realiza una polimerización en continuo, de acuerdo con el método operatorio del ejemplo 12, pero con un margen de variación de la relación R' (modificador restante/butadieno todavía no polimerizado) más restringido, a saber, $R' \times 10^3$ comprendido entre 0,9 y 1,65.

15. Para ello, los caudales horarios de TDM en la entrada de los reactores, se regulan como se indica en la tabla siguiente, en la que se indican también las proporciones de polimerización C y las relaciones R' a la salida de los mismos reactores.

346342



| Reactor nº | Duración de poli- merización total. | IDM introducido en g/hora | C % | R'x10 ³ |
|------------|--|------------------------------|--------|--------------------|
| | 0 | 1600 | 0 | |
| 1 | 1h40 | | 7,6 | 0,96 |
| | 1h40 | 600 | | |
| 2 | 3h20 | | | 1,16 |
| | 3h20 | 600 | | |
| 3 | 5h | | 25,3 | 1,47 |
| | 5h | 600 | | |
| 4 | 6h40 | | 35,3 | 1,61 |
| | 6h40 | 360 | | |
| 5 | 8h20 | | 47,2 | 1,64 |
| | 8h20 | 240 | | |
| 6 | 10h | | 58,5 | 0,93 |

Se observa que la relación del -
 valor máximo 1,64 al valor mínimo 0,93 de la relación
 R' x 10³ es en este caso de 1,77, próximo por tanto
 a la unidad, o sea a la constancia absoluta de esta
 5. relación. La relación obtenida presenta una distri-
 bución molecular muy limitada.

Después de la vulcanización, rea-
 lizada como se indica en el ejemplo 15, la masa obte-
 nida ofrecía las características siguientes:

346342



| | | | |
|---|------|------|------|
| Gramos de aceite por 100 g de polímero | 0 | 237 | 50 |
| Viscosidad Mooney ML/4 . | 98 | 58 | 45 |
| Resistencia a la rotura de kg/cm ² | 166 | 162 | 156 |
| Modulo 300% | 110 | 96 | 89 |
| Alargamiento a la rotura % | 380 | 420 | 450 |
| Recriminación elástica . | 9 | 10 | 11 |
| Elasticidad Schob | 42 | 38 | 31 |
| Goodrich Δ T°C | 41 | 42,8 | 49,5 |
| Deformación Δ h% | 11,8 | 13,6 | 18,7 |

5. El producto de acuerdo con este invento conduce pues a gomas vulcanizadas de buenas cualidades elásticas, especialmente adaptadas para la fabricación de cubiertas neumáticas para ruedas de vehículos.

10. La recapitulación de algunos datos de los ejemplos anteriores, en la tabla siguiente, permite apreciar mejor la correlación entre la marcha de las variaciones de la relación R' y la distribución de los pesos moleculares en el polímero obtenido. En dicha tabla, D indica la relación entre los valores máximo y mínimo, alcanzados durante la polimerización, después de la primera hora de ésta, por la relación R', osea, R' max/R' min.

346342



Distribución de masas moleculares

| Ejemplo nº | R' x 10 ³ | | D | Distribución de masas moleculares | |
|------------|----------------------|-------|------|-----------------------------------|----------|
| | Maxi. | Mini. | | | |
| 1 | 1,52 | 0,115 | 13,2 | Amplia | Curva 1 |
| 2 | 1,00 | 0,125 | 8 | " | " 2 |
| 3 | 1,877 | 0,400 | 4,7 | Un poco más limitada curva 3 | |
| 4 | 2,226 | 0,322 | 6,9 | Amplia | Curva 4 |
| 5 | 1,15 | 0,35 | 3,3 | Limitado | Curva 5 |
| 7 | 0,827 | 0,243 | 3,4 | " | " 7 |
| 8 | 0,408 | 0,200 | 2,04 | " | |
| 9 | 1,24 | 0,475 | 2,6 | " | |
| 10 | 0,8 | 0,26 | 3 | " | " 10 |
| 12 | 2,14 | 0,77 | 2,78 | " | como " 7 |
| 13 | 1,64 | 0,93 | 1,77 | " | |

Se observa que el modo de trabajo de acuerdo con la técnica anterior (ejemplos 1-4) con D superiores a 4, conduce a una distribución amplia de los pesos moleculares, mientras que con D inferior a 4, según este invento, la distribución es limitada, tanto en la polimerización discontinua (ejemplos 5 a 10) como en la continua (ejemplos 12 y 13).

10. Ejemplo 14 - En una operación de acuerdo con el ejemplo 7, se ha sustituido el butadieno por el isopreno. La relación R' x 10³ variaba entre 0,2 y 0,76, a partir de la terminación de la primera hora de polimerización. El polímero obtenido tenía una distribución molecular limitada análoga a la que representa la figura 7.

15. Ejemplo 15 - Un polibutadieno, preparado de acuerdo con el ejemplo 8, con adición continua de 0,2% de TDM con respecto al butadieno, se mezclaba con proporcio

346342



nes crecientes de aceite, de acuerdo con la técnica conocida en la industria de cubiertas neumáticas para vehículos (aceite aromático SUNDEZ890). En las mezclas obtenidas se han realizado mediciones de características mecánicas, encontrándose los resultados siguientes:

| Gramos de aceite por 100 g de polímero: | 0 | 37,5 | 60 | 100 |
|--|-----|------|-----|-----|
| Viscosidad Mooney - ML-4 | 156 | 114 | 78 | 46 |
| Resistencia a la rotura kg/cm ² . | - | 180 | 172 | 128 |
| Modulo 300% kg/cm ² . | - | - | 170 | 109 |
| Alargamiento a la rotura % | - | 200 | 305 | 330 |
| Dureza | - | 75 | 66 | 56 |
| Recuperación elástica | - | - | 78 | - |

10. Puede verse que las extensiones con 60 a 100% de aceite dan todavía resultados muy convenientes, mientras que el bolibutadieno clásico, como es sabido, no puede admitir más de 60% de aceite.

15. Las características mecánicas indicadas anteriormente se determinaron en el producto vulcanizado de modo conocido, a 145°C, durante 80 minutos, después de la adición a 100 partes de mezcla polímera + aceite, de 54 partes de negro HAF, 3 de ZnO, 1 de ácido esteárico, 1,3 de azufre, 0,7 de n-oxidie tileno-2-benzotiacil-sulfonilamida y 0,1 de difenilguanidina (DPG).

346342



23 OCT. 1961

PROPIEDADES - Viscosidad - De lo anterior resulta -

que los polibutadienos según este invento, pueden obtenerse con distintas viscosidades, iguales o superiores en alto grado a las de los polímeros fabricados de conformidad con el método en emulsión clásico.

5. Los productos de elevada viscosidad, son muy interesantes, ya que pueden extenderse con proporciones de aceite mucho mayores que los polímeros utilizados hasta ahora. He aquí, a título de comparación, las viscosidades Mooney-ML-4 de algunos de los productos de los ejemplos anteriores, al natural y mezclados con aceite aromático SUNDEZ 890. TDM significa el % de modificador empleado en la preparación del polímero.
- 10.

| 15. | TDM | Aceite por 100 de polímero | | |
|------------------------------------|------|----------------------------|------|------|
| | | 0 | 37,5 | 62,5 |
| Ejemplo 1 - técnica anterior | 0,2 | 90 | 47 | - |
| Ejemplo 15 - invento | 0,2 | 156 | 114 | 76 |
| Ejemplo 10 - invento | 0,15 | 160 | 102 | 61 |

- 2 - Resistencia a la ruptura - Las resistencias en kg/cm² siguientes, se han determinado en polímeros vulcanizados de acuerdo con la fórmula indicada en el ejemplo 15. Frente a la resistencia (RR) se hace constar el número de gramos de aceite por 100 g de polímero, en la muestra sometida a los ensayos.
- 20.



| | <u>Aceite</u> | <u>RR</u> |
|------------------------------|---------------|-----------|
| Ejemplo 1 - Técnica anterior | 37,5 | 157 |
| " 15 - invento | 37,5 | 180 |
| " 15 - " | 60 | 172 |
| " 10 - " | 37,5 | 178 |
| " 10 - " | 62,5 | 170 |
| " 10 - " | 100 | 150 |

Se observa que las adiciones de 60 a 100% de aceite a los polímeros de acuerdo con este invento, permiten lograr todavía buenas resistencias, contrariamente a lo que ocurre con los productos comerciales conocidos.

5. 3 - Propiedades elastotérmicas - Las mediciones se han llevado a cabo en dos polibutadienos fabricados en emulsión, de distribuciones moleculares diferentes:

10. A - Un producto preparado según la técnica anterior, de distribución amplia, del tipo de las a que se refieren las figuras 1 a 4;

15. B - Polímero preparado de acuerdo con este invento, elegido de viscosidad Mooney igual a la del producto A.

20. Cada uno de estos polímeros se extendió con 37,5 partes en peso de aceite aromático - SUNDEZ 890, por 100 partes de polibutadieno, y los dos productos que contenían aceite, presentaban la misma viscosidad Mooney ML-4 de 58.

Inmediatamente se vulcanizaron ambos, a 145°C, durante 40 minutos, en las mismas con-

346342



23 OCT 1951

diciones, después de mezclarse inmediatamente con auxiliares conocidos, en las proporciones ponderales siguientes:

| | |
|---|-------|
| polibutadieno con 37,5 partes de aceite | 4 125 |
| SBR 1712 (poliestireno-butadieno) | 4 400 |
| SBR 1500 " " | 3 800 |
| Negro HAF | 6 400 |
| Aceite Dutrex V.10 | 137 |
| ZnO | 300 |
| Acido esteárico | 100 |
| Penil-beta | 100 |
| Difenil-guanidina | 20 |
| Azufre1... | 175 |

FATIGA - A continuación se realizaron ensayos de resistencia a las compresiones repetidas, en las dos -
 5. muestras vulcanizadas, de acuerdo con la Norma ASTM D 623-58; la temperatura inicial era de 38°C, la carga, de 12 kg, y la duración del ensayo, 30 minutos.

Se han comprobado los resultados

10. siguientes:

| | <u>A</u> | <u>B</u> |
|---------------------------|--------------------------|-----------|
| | (Producto - conocido) | (invento) |
| Elevación de temperatura. | 52°C | 48°C |
| Deformación remanentes .. | 12% | 7% |

ESTALLIDO - Por otra parte, de acuerdo con la misma norma citada, se realizaron ensayos a partir de 100°C, con una carga de 24 kg, lo cual condujo a:

346342



| | <u>A</u> | <u>B</u> |
|--------------------------|----------|----------|
| Elevación de temperatura | 73º | 61ºC |
| Tiempo de estallido | 1,5 min | 1,4 min |

FRIO - De acuerdo con la norma ASTM D 746-57T se ha determinado en las dos muestras, el comportamiento a bajas temperaturas, lo cual ha dado:

| | <u>A</u> | <u>B</u> |
|-------------------------------------|----------|----------|
| Temperatura limite de no-fragilidad | -48ºC | -51ºC |
| Temperatura de fragilidad | -50ºC | -58ºC |

- De estos resultados se desprende
5. claramente que, a viscosidad igual, los polímeros de acuerdo con este invento, merced a su limitada distribución de los pesos moleculares, llevan a gomas - vulcanizadas, de propiedades elastotérmicas aprecia- blemente mejoradas. Se observa en efecto en las
 10. tres series de temperaturas anteriores, que la de B es inferior, en muchos grados, al valor correspondien- te para A; estos varios grados constituyen de hecho, un progreso técnico importante, ya que se traducen - prácticamente por una elevada mejora de la resisten-
 15. cia al desgaste, de alcance especialmente grande cuan- do se trata de bandajes neumáticos para vehículos.

Aunque los ejemplos se refieren a la polimerización de butadieno, y del isopreno, este invento se aplica también ventajosamente a la de

20. otros dienos conjugados, especialmente hexadienos, hep- tadienos, octadienos, etc. o bien a la copolimeriza- ción de varios dienos conjugados.

346342

23 OCT. 1966



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 Francia con fecha 26 de octubre de 1966 bajo el número PV 81 615, acogiéndose por 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 sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE DIENOS CONJUGADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.^a.- Procedimiento para la polimerización de dienos conjugados, en emulsión acuosa, en presencia de un sistema catalítico de radicales y de, por lo menos, un modificador de cadenas, caracterizado porque la adición del modificador a la emulsión se regula de tal modo que al principio de la polimerización, los valores máximos R y mínimos r de la relación de la cantidad de modificador presente a la cantidad de monómero restante, se incluyan entre los límites correspondientes a $R:r$ igual a 1 -4.
- 2.^a.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque durante la polimerización la relación molar de la cantidad de modificador presente a la de monómero restante, es del

346342

23 OCT. 1961



orden de $0,01 \times 10^{-3}$ a $1,5 \times 10^{-3}$, preferentemente -
de $0,027 \times 10^{-3}$ a $0,8 \times 10^{-3}$.

3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación R:r se mantiene entre 1 y 4 a partir de un momento - que no excede de una hora, contada desde el principio de la polimerización.

4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1,2 ó 3, caracterizado porque de 15 a 40% de la totalidad del modificador, se introduce en la emulsión al principio de la polimerización, y el resto se añade progresivamente durante esta última.

5^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el modificador se agrega continuamente a la emulsión, durante la polimerización.

6^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las cantidades horarias de modificador añadido, son decrecientes entre el principio y el fin de la polimerización.

7^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de la polimerización se introduce continuamente en la emulsión.

8^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza de modo continuo, y el modificador se introduce en la emulsión, - en distintas regiones del recorrido continuo de dicha emulsión.

346342 23 OCT. 1967



9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como monómero se emplea butadieno.

5. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el monómero comprende uno o varios de los dienos del grupo consistente en butadieno, isopreno, hexadienos, heptadienos y octadienos.

10. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como modificador se añade un alcohol-mercaptan, especialmente terdodecilmercaptan, n-dodecilmercaptan o/y ternonilmercaptan.

15. 12ª.- Procedimiento, para la polimerización de dienos conjugados; tal y como queda - sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas, escritas a máquina por una sola cara.

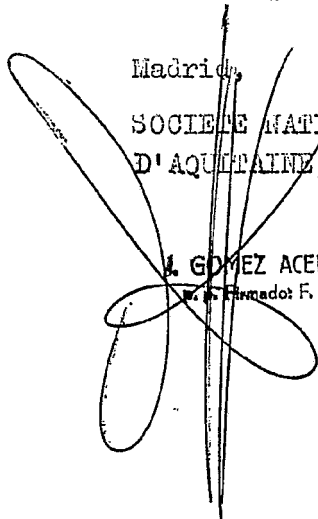
Madrid,

SOCIÉTÉ NATIONALE DES PÉTROLES
D'AQUITAINE,

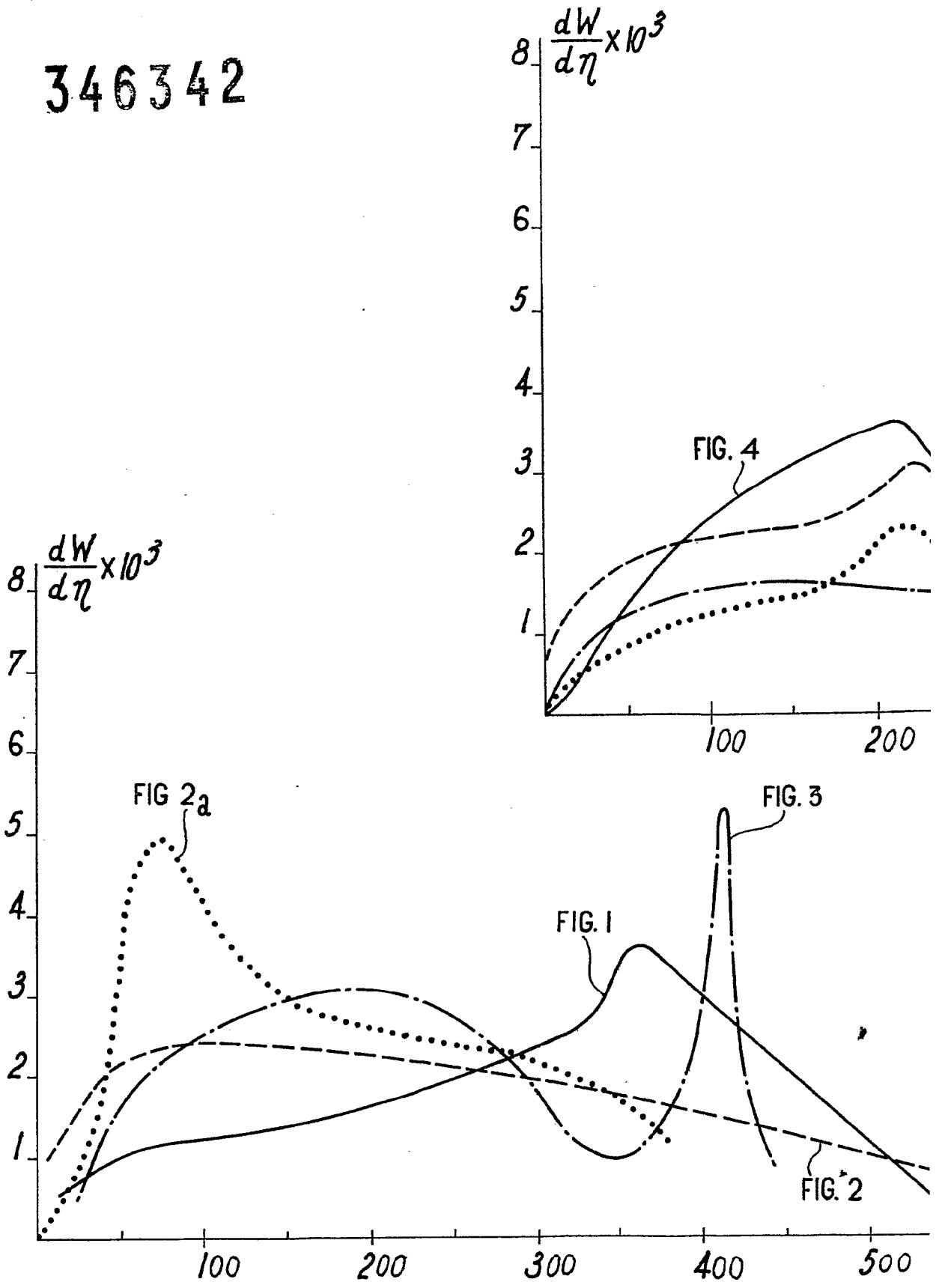
23 OCT. 1967

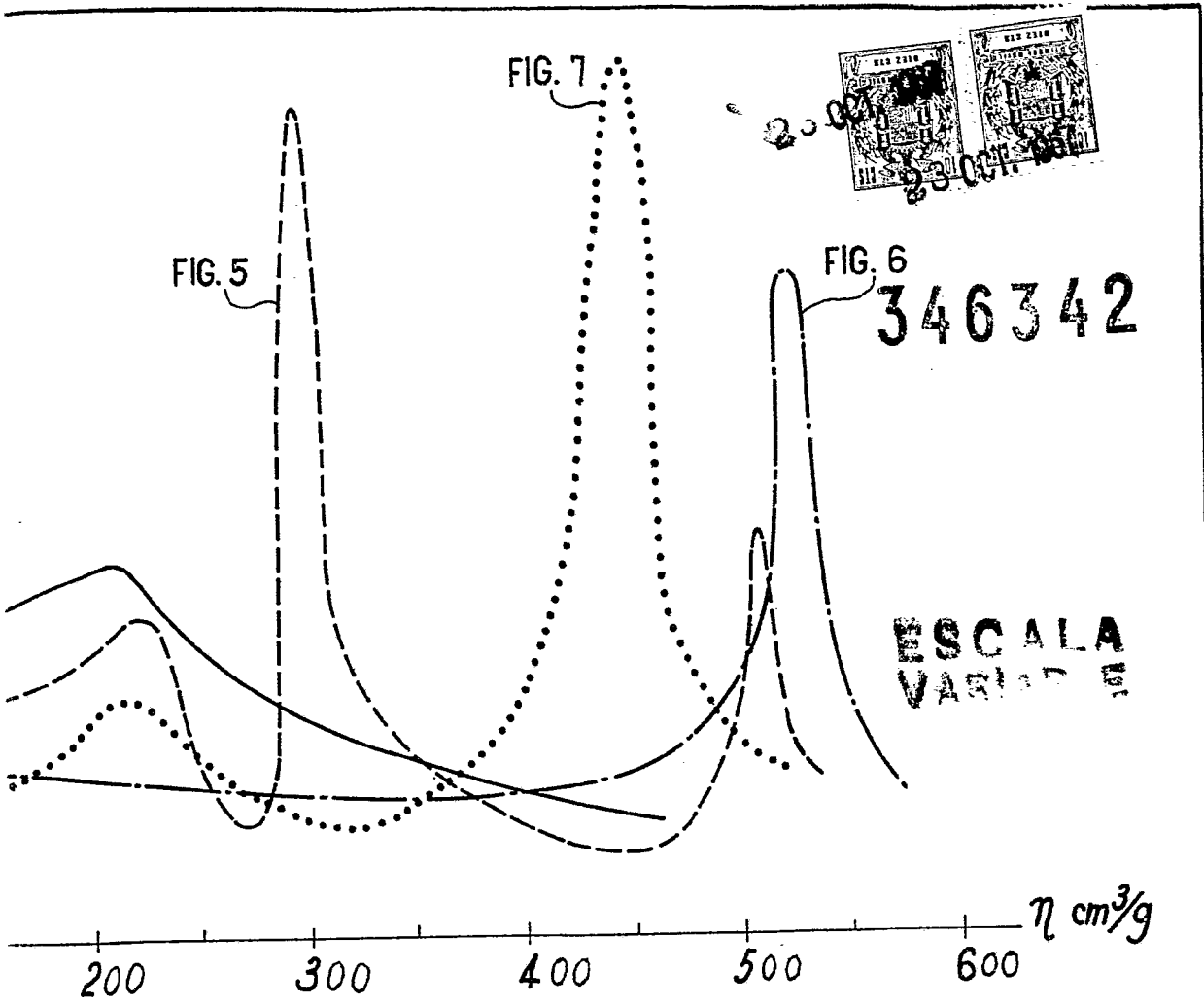
L. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO

F. Hernández Rola



346342



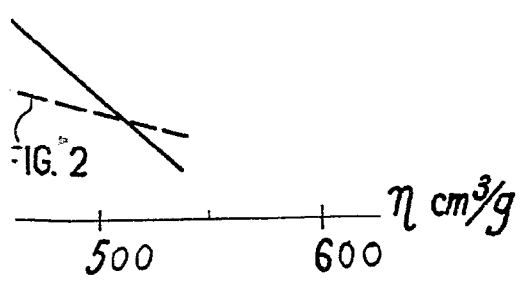


23 OCT 1957

23 OCT 1957

346342

3



23 OCT. 1957

Madrid

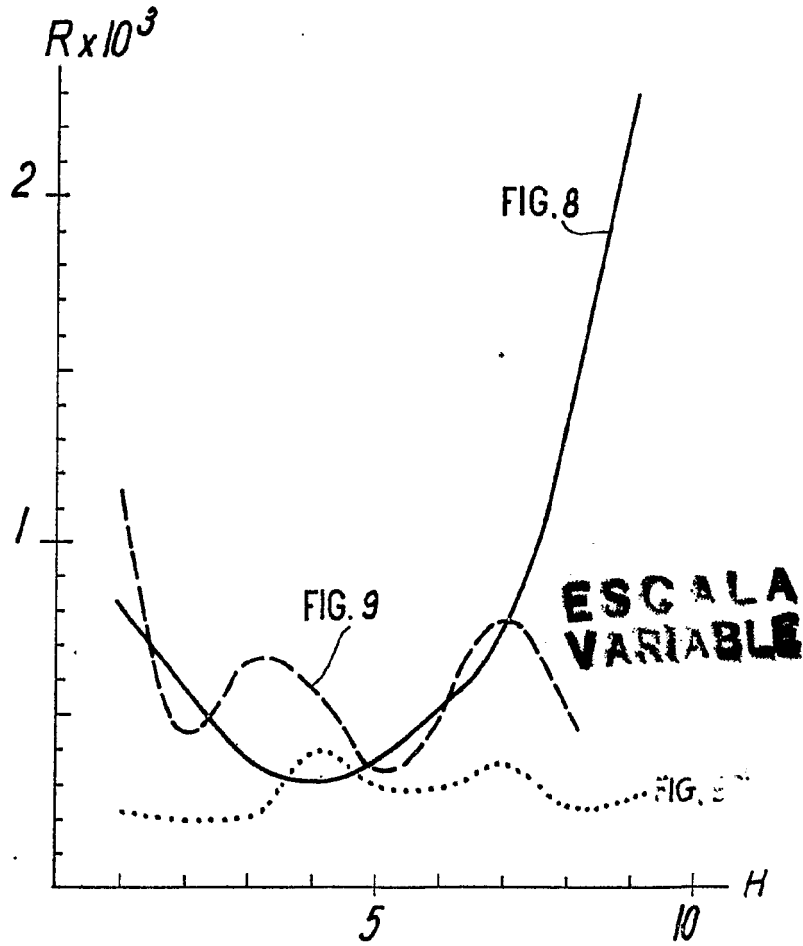
J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ

D. P. Firmado, E. Hernández Ruiz

346342



23 OCT 1907



23 OCT. 1907

Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y CAÑA
Ingenieros

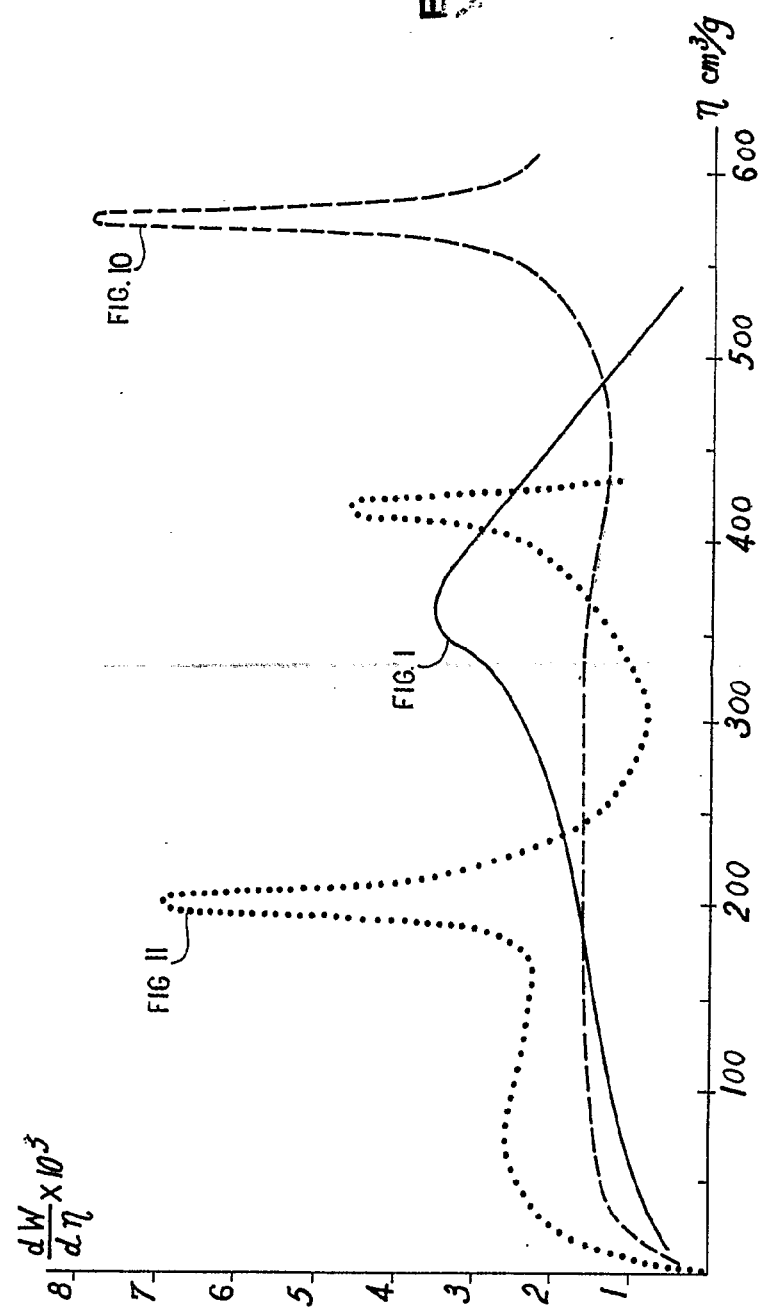
346342

346342



23 OCT. 1961

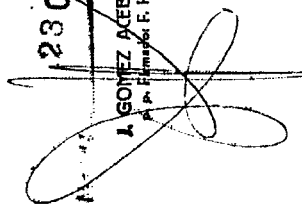
23 OCT. 1961



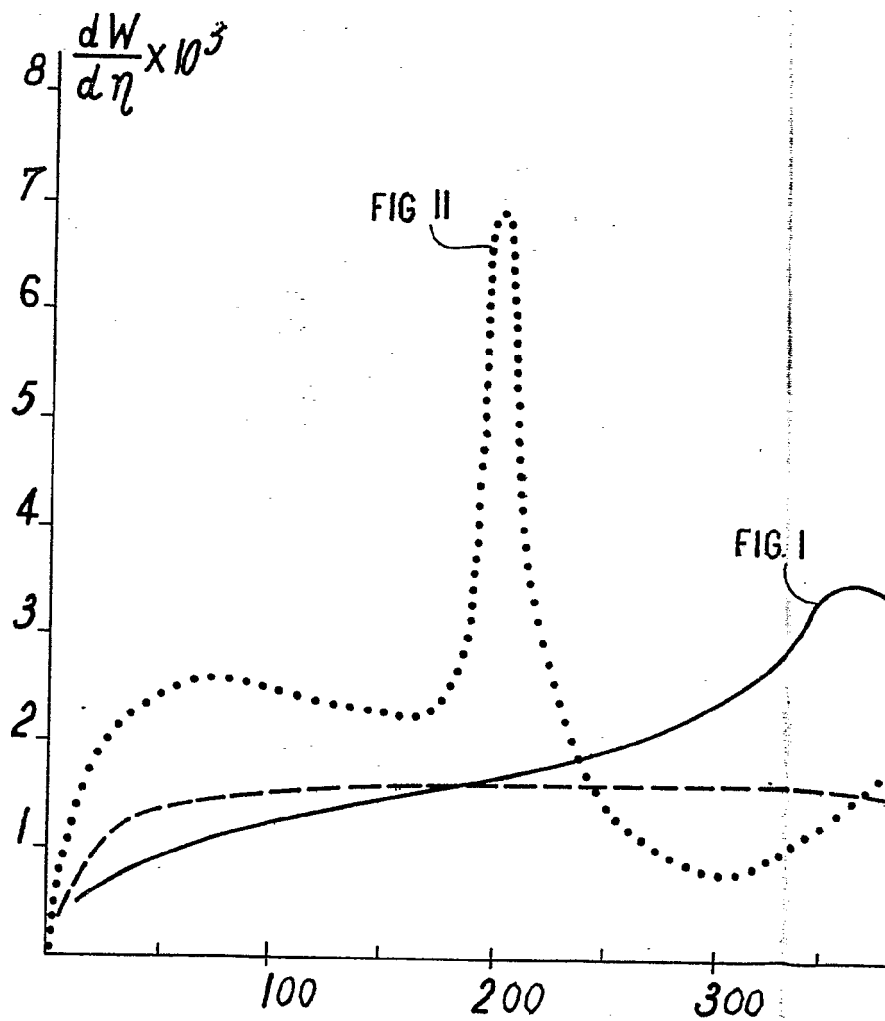
ESCALA
VARIABLE

23 OCT. 1961

J. GOMEZ ACEBO Y MOJED
Dr. Ingeniero, E. Hernández

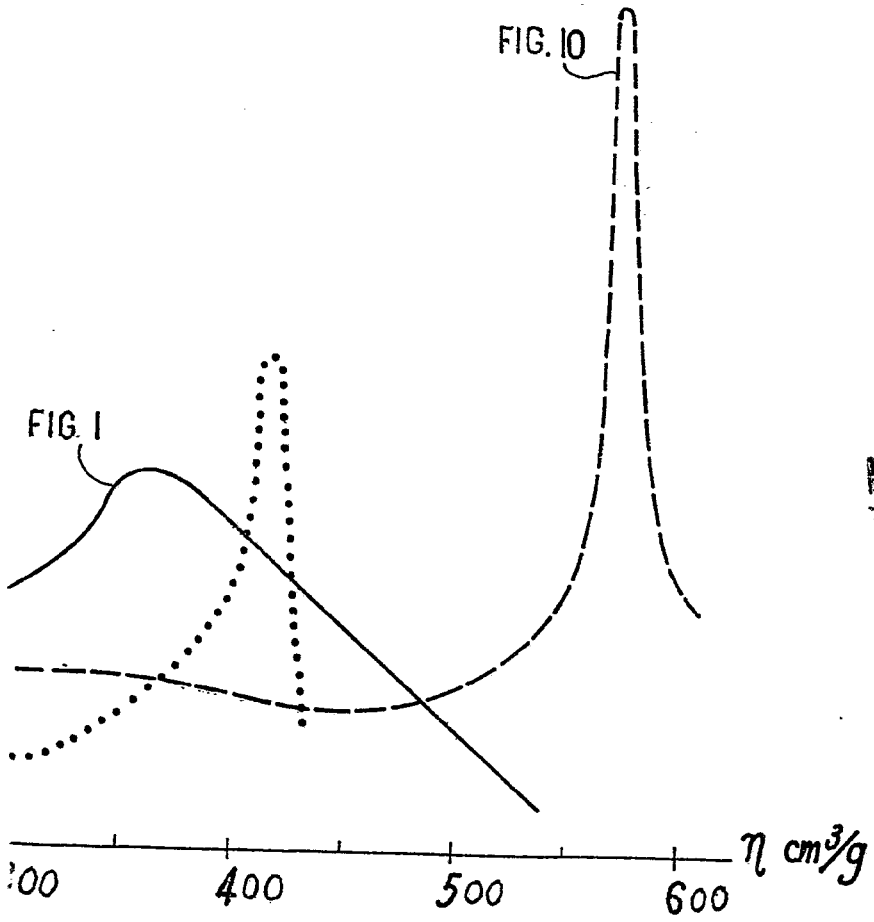


346342



346342

23 OCT. 1967
23 OCT. 1967



ESCALA
VARIABLE

23 OCT. 1967

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz