

347600

C08D 1/36, C08F 1/28, 1/56

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99
Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A., relati
va a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN
POLIMERO"

= = = = =

Inventores: Lowell Don Grinninger, Harry Greenberg
y Lawrence Alan Meeks.

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A.
nos. 593.629 y 600.784 de fechas
14 noviembre 1966 y 12 diciembre
1966, respectivamente.

347600



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización controlada de compuestos orgánicos no saturados y, más particularmente, a un procedimiento mejorado

- 5. para la producción de polímeros y copolímeros de compuestos orgánicos no saturados, teniendo dichos polímeros y copolímeros pesos moleculares controlados. Específicamente, la invención proporciona una nueva clase de compuestos capaces de funcionar como agentes de control del peso molecular en la producción de productos poliméricos por polimerización o copolimerización de compuestos orgánicos no saturados en presencia de un "alfincatalizador" (es decir, un catalizador Alfin). - - - - -

La polimerización de compuestos orgánicos no saturados, por ejemplo, compuestos etilénicamente no saturados tales como diolefinas conjugadas que incluyen 1,3-butadieno, con o sin comonómeros tales como compuestos vinilaromáticos que incluyen estireno, en presencia de un alfin catalizador, como se ha definido anteriormente, es conocida. La utilización de un alfin catalizador de polimerización da por resultado una velocidad inusitadamente rápida de reacción y buenos rendimientos de polímero. En comparación con cauchos sintéticos fabricados por técnicas de polimerización cata-

- 15.
- 20.



- líticas clásicas, los alfincauchos están generalmente libres de gel y tienen valores de vida a la flexión más altos, alta resistencia a la tracción y superiores resistencias a la abrasión y a la desgarradura. Los alfincauchos,
5. sin embargo, tienen la desventaja de caracterizarse por pesos moleculares extremadamente altos, es decir de 5.000.000 y más, como lo indican las medidas de viscosidad. Debido a tales elevados pesos moleculares, estos cauchos son muy resili-
10. entes y presentan bajas rupturas y una capacidad de formación de banda (banding) extremadamente baja al ser molidos o laminados. Por ello, son muy difíciles de tratar utilizando el equipo y los procesos clásicos, y los intentos para molerlos o laminarlos y mezclarlos dan por resultado materias primas muy **brutas** con una concentración re-
15. lativamente alta y con viscosidades excesivamente elevadas. Los ensayos para obtener alfincaucho de peso molecular inferior regulando la polimerización han demostrado no tener éxito y por lo tanto, hasta ahora, los alfincauchos han sido comercialmente poco atractivos. - - - - -
20. Más recientemente, se han descubierto modificadores del proceso que tienen el efecto acumulativo de modificar el proceso de la formación de los polímeros para dar alfin-
25. polímeros de peso molecular controlado. La patente norteamericana 3.067.187 recientemente publicada expone un proceso para controlar los pesos moleculares de los polímeros alfincatalizados que comprende realizar la polimerización en presencia de ciertos derivados dihidro de hidrocarburos



aromáticos que incluyen 1,4-dihidrobenceno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2-dihidrobenceno, dihidrotolueno, dihidroxileno y similares, y mezclas de éstos, prefiriéndose el 1,4-dihidrobenceno y el 1,4-dihidronaftaleno. - - - - -

5. Según la presente invención, se ha descubierto una nueva clase de compuestos que es útil para la polimerización controlada de materiales monoméricos orgánicos no saturados y mezclas de materiales monoméricos orgánicos no saturados con o sin otros compuestos orgánicos copolimerizables con ellos, con un alfincatalizador. - - - - -

15. Específicamente, se ha descubierto que puede prepararse un elastómero que tiene un peso molecular controlado polimerizando un compuesto orgánico no saturado, tal como 1,3-butadieno o una mezcla de un compuesto orgánico no saturado y un compuesto orgánico copolimerizable con él, tal como estireno, utilizando un alfincatalizador cuando la polimerización se realiza en presencia de un agente de control del peso molecular adecuado que comprende un alilbenceno, un alilnaftaleno o un compuesto aromático halogenado, como se describirá más completamente a continuación. La adición de cantidades controladas de tal agente de control del peso molecular a soluciones de un compuesto orgánico no saturado tal como 1,3-butadieno que contenga un alfincatalizador da pesos moleculares controlados aproximadamente a 2.000.000 o menos; por ejemplo, pueden obtenerse pesos moleculares controlados tan bajos como 50.000 o inferiores. Los productos



poliméricos así producidos tienen viscosidades intrínsecas inferiores que los fabricados con alfincatalizadores sin la utilización de agentes de control del peso molecular. - -

5. La utilización de un alilbenceno, un alilnaftaleno, o un compuesto aromático halogenado, como agentes de control del peso molecular no cambia la relación de 1,4-trans a 1,2-isómeros en los polímeros resultantes, manteniéndose la relación en el orden de 2 a 3 en los alfincauchos normales.-

10. Puede utilizarse como agente de control del peso molecular, según la presente invención, cualquier compuesto de alilbenceno o alilnaftaleno que no contenga un sustituyente, que destruiría la actividad del alfincatalizador. - - -

15. Los ejemplos de alilbencenos y alilnaftalenos utilizables en la presente invención incluyen, sin estar limitados a los mismos, alilbenceno, tanto 1- como 2-alilnaftaleno, los aliltoluenos, 4-alildifenil, los alilxilenos, los alilterfenilos, alilantraceno, alilfenantreno, alquiléteres de alilbencenos y alilnaftalenos en los que el grupo alquilo contenga de 1 a 12 átomos de carbono tales como alilanixoles, alilveratoles, dialcoxialilbencenos y similares. Son
20. utilizables los compuestos que tengan más de un grupo alilo en el núcleo aromático tales como 1,4-dialilbenceno. Pueden emplearse también mezclas de los distintos compuestos alilo. De esta serie de compuestos el alilbenceno es el más
25. eficaz y ha demostrado ser el más fácilmente obtenible. - -

Puede utilizarse como agente de control del peso mole-



cular, según la presente invención, cualquier compuesto aromático halogenado en el cual el átomo o los átomos de halógeno estén unidos directamente al núcleo aromático y que no contenga sustituyente que podría destruir la actividad del alfin catalizador. - - - - -

Los ejemplos de compuestos aromáticos halogenados utilizables en la presente invención, que pueden obtenerse por la reacción de sustitución del átomo o átomos de halógeno en el núcleo aromático, incluyen, sin que estén limitados a ellos, el clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, los diclorobencenos, los dibromobencenos, clorotoluenos, cloro xilenos, bromotoluenos, bromoxilenos, 1-bromonaftaleno, 2-bromonaftaleno, 1-cloronaftaleno, 2-cloronaftaleno, cloro difeniles, bromodifeniles, haloantracenos, tales como 1-cloroantraceno, 2-cloroantraceno, 1,2-dicloroantraceno, 1-bromoantraceno, 2-bromoantraceno, y 1,2-dibromoantraceno; 1-halofenantrenos, 2-halofenantrenos, 1,2-dihalofenantrenos y similares. Pueden emplearse también mezclas de los distintos compuestos aromáticos halogenados. De esta serie de compuestos el clorobenceno ha demostrado ser muy eficaz y fácilmente obtenible. - - - - -

La cantidad de agente de control de peso molecular necesaria para cualquier nivel particular de control del peso molecular está en proporción inversa a su nivel de actividad como moderador. También la cantidad de agente de control del peso molecular requerida para un peso molecular de



- polímero dado depende de factores tales como la temperatura y presión de la reacción y la cantidad y el tipo de disolventes empleados. En general, la cantidad del agente utilizado puede variar desde aproximadamente uno a aproximadamente ochenta por ciento, basándose en el peso del monómero polimerizable, siendo lo más común la utilización de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6 por ciento. --
- 5.

- En la práctica de una realización de la presente invención, el reactor se seca, se lava y se dota de una atmósfera con un gas inerte tal como hidrógeno o argón y se introducen un disolvente hidrocarburo inerte seco y el agente de control del peso molecular. El reactor se enfría entonces a aproximadamente -5° a -20°C , preferentemente a -10°C , se deriva el flujo de gas inerte, y se condensa el monómero o la mezcla de monómero y comonómero secos en el disolvente. Entonces se carga el alfincatalizador en la mezcla fría de disolvente-monómero; el reactor se sella y se agita vigorosamente. Después de aproximadamente dos horas el catalizador se destruye con etanol y se extrae el polímero. Entonces se lava con alcohol, tal como metanol o etanol, para eliminar el disolvente y con agua para eliminar los residuos de sales orgánicas solubles, y se seca. --
- 10.
- 15.
- 20.

- En otra realización de esta invención se introducen en el reactor todos los ingredientes excepto el monómero, esto es, el disolvente, el alfincatalizador y el agente de control del peso molecular. Se alimenta entonces un flujo controlado de monómero en el sistema durante un período de
- 25.



aproximadamente cinco horas. Este sistema da por resultado una mayor utilización del agente de control del peso molecular que el sistema anterior, es decir, debido al tiempo mayor de reacción, se requiere menos agente de control del

5. peso molecular para producir un polímero de un peso molecular dado. - - - - -

Cuando no se desea la eliminación de los residuos solubles en agua, el catalizador puede neutralizarse, por ejemplo, con ácido acético o ácido clorhídrico y el disolvente

10. eliminarse por destilación mientras se agita. Si se desea, antes de la eliminación del disolvente el polímero puede mezclarse con cualquiera o todos los aditivos de vulcanización convencionales u otros, tales como carbono, óxido de zinc, ácido esteárico, un acelerador y azufre, de modo

15. que el producto obtenido después de la eliminación del disolvente constituye una composición acabada para la inmediata vulcanización, eliminando así las etapas usuales de molido y mixturación. - - - - -

El procedimiento de esta invención se adapta particularmente bien a la polimerización del butadieno propiamente dicho, es decir, 1,3-butadieno, y a la copolimerización de 1,3-butadieno y estireno o isopreno y se expondrá particularmente con referencia a tales homopolímeros y copolímeros. Sin embargo, el procedimiento es también aplicable

20. a la formación de polímeros y copolímeros de otros compuestos orgánicos no saturados. El material monomérico polime



- rizado según el procedimiento de esta invención puede incluir, por ejemplo, butadieno, tales como 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxi-1,3-butadieno y similares; olefinas arilo tales como estireno, varios estirenos alquilo, p-metoxiestireno, alfametilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno y derivados similares; se consideran dentro del marco del procedimiento de esta invención los homopolímeros, copolímeros y terpolímeros preparados partiendo de cualquiera de los compuestos citados o de combinaciones de los mismos. - - - - -
- 5.
- 10.

- La polimerización o copolimerización de estos reactivos tiene lugar en presencia de un alfincatalizador tal como el descrito en la patente norteamericana 3.067.187 es decir una mezcla íntima de isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. En general el alfincatalizador se prepara haciendo reaccionar cloruro de amilo y sodio en pentano con agitación a alta velocidad. Entonces se hace reaccionar un mol de la suspensión resultante de sodio amilo con 0,5 mol de alcohol isopropilo y un exceso de propileno para dar una mezcla que contiene isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. Se obtiene un alfincatalizador particularmente eficaz cuando el sodio se emplea como una dispersión finamente dividida, esto es, una dispersión en la que el tamaño medio de partícula es de aproximadamente 1 a 2 micras, tal como puede prepararse utilizando un molino Manton Gaulin. Cuando se utiliza tal sodio finamente dividido, pueden emplearse dispositivos de agitación ordinarios en vez
- 15.
- 20.
- 25.



del equipo de trituración de alta velocidad. Además, la utilización de sodio finamente dividido da por resultado un rendimiento substancialmente cuantitativo de sodio amilo y, por ello, rendimientos cuantitativos subsiguientes de iso propóxido sódico y de sodio alilo. - - - - -

Así, el alfincatalizador y por consiguiente los productos finales de la polimerización están libres de la contaminación por sodio metálico. Además, puede reproducirse más fácilmente la actividad del catalizador cuando se utiliza sodio finamente dividido (un tamaño de partícula medio de aproximadamente 2 micras). Cuando se mantiene bajo una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno o argón, el alfincatalizador demuestra ser estable casi indefinidamente. - - -

La reacción de polimerización o copolimerización tiene lugar generalmente a presión atmosférica y a temperatura ambiente en un medio adecuadamente elegido de reacción. Las condiciones de presión y temperatura, sin embargo, no son críticas, teniendo lugar la reacción a cualquier presión de entre aproximadamente 1 atmósfera y aproximadamente 50 atmósferas y a cualquier temperatura de entre aproximadamente -25° y 60°C o superior. El medio de reacción es deseablemente un hidrocarburo inerte, incluyendo los ejemplos el pentano, hexano, una mezcla al 1:1 de hexano y pentano, ciclohexano, decalin, heptano, hidrocarburos saturados de cadena ramificada y similares, o mezclas de los mismos, prefiriéndose el hexano y el pentano. Es esencial la



exclusión rigurosa del agua en los solventes, monómero y aparato. - - - - -

5. El procedimiento puede conducirse de un modo intermitente, semicontinuo o continuo, y los polímeros y copolímeros así producidos pueden recuperarse por cualquiera de las técnicas clásicas. - - - - -

10. Los siguientes ejemplos ilustran la práctica más detallada de la invención, dándose las partes en peso a no ser que se especifique lo contrario. Estos ejemplos y realizaciones son sólo ilustrativos y la invención no se considera limitada a los mismos excepto por cuanto se indique en las reivindicaciones anexas. El alfincatalizador utilizado en estos ejemplos se preparó según el proceso descrito en la solicitud de patente norteamericana nº 271.487 presentada el 8 de abril de 1963. - - - - -

15.

Ejemplo 1

20. Al realizar cada experimento se añadió a 105 gramos de disolvente hexano comercial seco la cantidad de alilbenzeno (en los gramos indicados) de la Tabla I junto con 30 g de 1,3-butadieno seco (aproximadamente 99,9% de pureza). Esta adición se realizó por enfriado del frasco de polimerización que contenía los 105 g de hexano a aproximadamente -20°C y condensando en él los 30 g de 1,3-butadieno. Se añadió alfincatalizador, 4 ml (0,00025 mol de sodio alilo/ml), a la solución de butadieno-hexano. El sistema de poli-

25.



- merización se selló y se mantuvo a temperatura ambiente con agitación intermitente. Después de aproximadamente dos horas se abrió y se añadió etanol para destruir el catalizador y precipitar el polímero. El producto polimérico se lavó intermitentemente con etanol y agua, que contenía antioxidante para eliminar los residuos de disolvente y los inorgánicos solubles tales como isopropóxido sódico y cloruro sódico. El material insoluble resultante era un polibutadieno sólido blanco. Se hizo un lavado final con acetona que contenía un antioxidante, N-fenil-2-naftalamina, y entonces se secó en un horno a 40°C bajo vacío. En la Tabla I se indican los rendimientos, viscosidades intrínsecas, pesos moleculares y microestructuras. Los pesos moleculares medios se determinaron preparando soluciones al 0,1 y al 1,0 por ciento de los polímeros en tolueno, determinando sus viscosidades a 25°C y extrapolando la viscosidad a la disolución infinita, y luego aplicando leyes normales de viscosidad-pesos moleculares. - - - - -

Se calcularon los pesos moleculares a 25°C utilizando la expresión $M^a = \frac{\eta}{k}$ en donde η es la viscosidad intrínseca y k y a son constantes para el polibutadieno determinadas para polímeros lineales de pesos moleculares conocidos; a se toma como 0,62 y k como 11×10^{-4} . - - - - -



TABLA 1

Exto. Nº.	g alilbenceno/30 g butadieno	Rendimiento polímero %	Viscosidad intrínseca %	Peso molecular calculado	Microestructura y observaciones			
					Trans %	Vinil %	Cis %	
5.	1	1,8	92,2	4,70	724.400	67,6	27,2	5,1
	2	3,0	96,0	3,86	537.000	68,2	27,8	4,0
	3	6,0	91,8	3,02	346.700			
	4	7,2	95,7	2,62	275.400			
	5	4,0	82,8	2,54	269.200	(copolímero isopreno 80/20)		
10.	6	3,6	92,3	2,36	234.000	62,1	25,4	12,5
						(copolímero estireno 85/15)		

La relación de estructuras trans respecto a vinil es 67,6/27,2 y 68,2/27,8 o 2,50 y 2,45 respectivamente que es del orden de los alfinpolímeros propiamente dichos. - - -

Ejemplo 2

En otra serie de experimentos se substituyó el alilbenceno del Ejemplo 1 con 1-alilnaftaleno, con los resultados indicados en la Tabla II. Este agente de control del peso molecular, aunque no tan eficaz como el alilbenceno, presenta una notable reducción del peso molecular de los polímeros resultantes. - - - - -

TABLA II

Exto. Nº.	g 1-alilnaftaleno/30 g butadieno	Rendimiento polímero %	Viscosidad intrínseca %	Peso molecular calculado.	
25.	101	2,0	65,9	8,15	1.738.000
	102	4,0	19,0	7,66	1.622.000



Ejemplo 3

Se añadió 1-4-dialilbenceno en una cantidad de 0,4 g por 30 g de 1,3-butadieno disueltos en 105 g de hexano comercial como en el ejemplo 1. A esta mezcla de reacción se

5. añadieron 4 ml de alfincatalizador. Después de dos horas el producto se aisló como 23,1 g de un polímero visiblemente blando. La viscosidad intrínseca era de 4,42 que corresponde a un peso molecular de 676.100. Esto muestra el efecto incrementado de los dos grupos alilo en el núcleo aromático

10. para controlar el peso molecular. - - - - -

Ejemplo 4

En un experimento similar, se emplearon 8 g de 4-alil tolueno en un experimento de polimerización en el que se po

15. limerizaron 30 g de 1,3-butadieno por medio de 4 ml de al fincatalizador en un período de dos horas. El producto resultante de polimerización tenía una viscosidad intrínseca de 6,62 y un peso molecular calculado de 1.259.000. El rendimiento fué de 84,5%. - - - - -

Ejemplo 5

20. Al realizar los experimentos de la Tabla III siguiente, se añadió a 105 gramos de hexano comercial seco la cantidad de agente de control del peso molecular indicada en la Tabla junto con 30 g de butadieno seco (aproximadamente 99% en peso de pureza). Se realizó la polimerización y la de-



terminación de propiedades físicas de acuerdo con los procesos descritos en el Ejemplo 1. Los rendimientos, viscosidades intrínsecas y pesos moleculares se indican en la Tabla III siguiente. - - - - -

5.

Tabla III

Exto. N ^o .	Agente de control del peso molecular.	g agente/ 30 g C ₄ H ₆	Rendimiento polímero %	Viscosidad intrínseca	Peso molecular
10.	1 4-alilanisol	6	60,2	8,85	2.042.000
	2 4-alilveratrol	1	27,2	9,14	2.089.000
	3 4-alilveratrol	4	19,7	6,60	1.230.000

Ejemplo 6

Al realizar los experimentos de la Tabla IV siguiente, se añadió a 105 gramos de hexano comercial seco la cantidad de 4-alildifenil indicada en la Tabla junto con 30 g de butadieno seco (aproximadamente 99% en peso de pureza). La polimerización y la determinación de propiedades físicas se realizaron según los procesos descritos en el Ejemplo 1. Los rendimientos, viscosidades intrínsecas, pesos moleculares y microestructuras se indican en la Tabla IV siguiente. - - -

25.

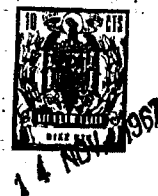
TABLA IV

Exto. N ^o .	g 4-alildifenil/30 g C ₄ H ₆	Rendimiento del polímero	Viscosidad intrínseca	Peso molecular calculado	Microestructura %		
					Trans	Vinil	Cis
1	2,0	30,8	5,49	902.400	65,6	28,5	5,9
2	4,0	30,8	5,08	831.800	58,7	28,3	13,0



Ejemplos 7 a 17

- En cada uno de los experimentos siguientes se añadió a 105 gramos del disolvente hexano comercial seco el número de gramos de benceno o naftaleno halogenado indicado en la
5. Tabla V siguiente junto con 30 g de 1,3-butadieno seco (aproximadamente 99,9% de pureza). Esta adición se realizó enfriando el frasco de polimerización que contenía los 105 gramos de hexano a aproximadamente -20°C y condensando en él los 30 gramos de 1,3-butadieno. Se añadió a la solución
10. de butadieno-hexano el alfincatalizador, 4 ml (0,00025 mol de alilsodio/ml). El sistema de polimerización se selló y mantuvo a temperatura ambiente con agitación intermitente. Después de aproximadamente dos horas se abrió y se añadió etanol para destruir el catalizador y precipitar el polí-
15. ro. El producto polimérico se lavó intermitentemente con etanol y agua, conteniendo antioxidante para eliminar el disolvente y los residuos inorgánicos solubles tales como isopropóxido sódico y cloruro sódico. El material insoluble
20. resultante era un polibutadieno sólido blanco. Se realizó un lavado final con acetona que contenía un antioxidante, N-fenil-2-naftalamina, y luego se secó en un horno a 40°C bajo vacío. Los rendimientos, viscosidades intrínsecas, pesos moleculares y microestructuras se indican en la Tabla
25. V. Los pesos moleculares medios se determinaron preparando soluciones al 0,1 y al 1,0 por ciento de los polímeros en tolueno, determinando sus viscosidades a 25°C y extrapolan-



do la viscosidad a la disolución infinita y aplicando entonces leyes normales de viscosidad-peso molecular. - - -

Los pesos moleculares se calcularon para 25°C utilizando la expresión $M^a = \frac{n}{k}$ en la que n es la viscosidad intrínseca y k y a son constantes para el polibutadieno determinadas para polímeros lineales de pesos moleculares conocidos; a se toma como 0,62 y k como 11×10^{-4} . - - - - -

TABLA V

Ejemplo	Agente de control del peso molecular.	Gramos de agente por 30 gramos de butadieno	Rendimiento polímero %	Viscosidad intrínseca %	Peso molecular	Microestructuras		
						% Trans	% Vinil	% Cis
7	clorobenceno	1,1	89,2	3,74	489.800			
8	ninguno	---	98	12,1	> 2.000.000			
9	clorobenceno	2,2	82,0	3,66	478.600			
10	" "	1,2	90,2	3,89	524.800	65,2	31,8	4,0
11	" "	0,6	92	4,8	750.000			
12	bromobenceno	1,0	64,2	2,3	229.100	62,6	30,3	7,1
13	" "	1,6	71,9	2,2	218.800			
14	yodobenceno	2,0	24,3	1,5	112.200			
15	4-bromodifenilo	2,3	47,9	4,68	724.400			
16	1-bromonaftaleno	2,0	28,6	1,76	144.500			
17	2-bromonaftaleno	1,0	100	1,50	112.200			



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento para la preparación de un polímero, caracterizado porque partiendo de por lo menos un monómero orgánico no saturado se polimeriza dicho monómero en presencia de un alfin catalizador, realizándose dicha polimerización en presencia de un agente de control del peso molecular que comprende un alilbenceno, un alilnaftaleno, un compuesto aromático halogenado en el que los átomos de halógeno están conectados directamente al núcleo aromático, o mezclas de los mismos. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un homopolímero. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero es polibutadieno. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un copolímero que contiene una diolefina conjugada. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero es un copolímero de 1,3-butadieno.-

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracteri-



zado porque el polímero es un copolímero de 1,3-butadieno y estireno. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un terpolímero. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de control del peso molecular está presente en cantidades dentro del orden de 1 a 80% en peso del peso total de monómeros. - - - - -

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de control del peso molecular comprende alilbenceno. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de control del peso molecular comprende 1-alilnaftaleno. - - - - -

15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de control del peso molecular comprende aliltolueno. - - - - -

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de control del peso molecular comprende un éter alquilo de un alilbenceno o un alilnaftaleno. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un copolímero de 1,3-butadieno e isopreno. - - - - -

25. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende 1,4-dialilbenceno. - - - - -

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende 4-alildifenilo. - - - - -

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende un benceno halogenado, un naftaleno halogenado o
mezclas de los mismos. - - - - -

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende clorobenceno. - - - - -

15. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende bromobenceno. - - - - -

19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende yodobenceno. - - - - -

20. 20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende 1-bromonaftaleno. - - - - -

21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho agente de control del peso molecular
comprende 2-bromonaftaleno. - - - - -



22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente de control del peso molecular comprende 4-bromodifenilo. - - - - -

5. 23.-"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 14 NOV. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to P. A. M. Curell Suñol, located below the typed name.