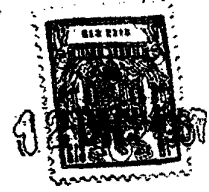


348171

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case 31-E.
=====



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de polimerización de 1,3-butadieno".

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad nortea
mericana, residente en Akron 17, Ohio, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con un procedimiento de producción de homopolímeros de butadieno.

Los polibutadienos producidos por

5. el procedimiento de esta invención pueden ser del ti



- po sin flujo y contener poco o ningún gel. El butadieno usado en su producción es relativamente impuro y, debido a la elevada temperatura empleada, el tiempo de la reacción de polimerización es sustancialmente muy reducido. Un polímero sin flujo se describe como uno dotado de un índice de recuperación en plastómetro de placas paralelas superior sustancialmente a 0,75 mm, por ASTM D926-56 de 1.961.
- 5.
- Los butadienos comerciales tienen
10. alfa-acetilenos contaminados, 1,2-butadieno y ocasionalmente algún propadieno y/o carbonilos como impurezas que actúan como modificadores para la preparación de polibutadieno por el sistema catalizador de litio. Estas impurezas que actúan como modificadores son capaces de actuar independiente o aditivamente o bien pueden reaccionar sinérgicamente en presencia una de otra. La calidad del butadieno de grado de caucho sintético producido por las plantas de butadieno explotadas por el Gobierno de los Estados Unidos hasta 1955, era del nivel al que en general se aplica esta invención. En los últimos años, se ha observado una considerable mejora en la calidad de algunos de los butadienos producidos, lo cual se observa particularmente cuando se usan con el sistema catalizador a base de litio.
- 15.
- 20.
- 25.
- El procedimiento de esta invención implica la polimerización de estos butadienos comerciales mediante una reacción por cargas o continua en la que la temperatura de polimerización excede de
30. 156,78°C, aunque la temperatura máxima requerida en



cualquier caso dependerá de la cantidad de los modificadores presentes. Los datos cinéticos indican que polimerizándose a temperaturas superiores a $156,78^{\circ}\text{C}$ se completa la polimerización en menos de un minuto.

5. En operaciones comerciales, el máximo se alcanzará al término de la polimerización o cerca del mismo. La reacción es exotérmica y el calor requerido para operar a las condiciones deseadas se obtiene generalmente del calor de polimerización. En una polimerización por cargas o continua, la temperatura inicial puede ser la más baja a la que tiene lugar la polimerización, tal como por ejemplo de $15,6^{\circ}\text{C}$, o bien el contenido del recipiente de reacción puede calentarse a superior temperatura, tal como de $51,7$ ó $65,6^{\circ}\text{C}$
10. o mayor, antes de añadir catalizador e iniciar la reacción. La temperatura máxima puede ser controlada por la relación entre butadieno e hidrocarburo (disolvente). Por ejemplo, una mezcla de butadieno/hexano de una relación 75/25 producirá una temperatura máxima, en condiciones adiabáticas, de 232°C aproximadamente, si se inicia a $93,3^{\circ}\text{C}$. Una mezcla 50/50 tendría una temperatura máxima de 371°C aproximadamente en condiciones similares. Pueden usarse unas relaciones butadieno/hidrocarburo que oscilen entre 5/95 y
15. 100/0, siendo preferibles las que varien entre 10/90 y 35/65, a fin de satisfacer los requisitos sobre relaciones en producciones comerciales, la temperatura máxima deseada, las limitaciones sobre presión y mezclas polímero/disolvente con una viscosidad que pueda
20. ser fácilmente manejada por el equipo comercial. Las
- 25.
- 30.



altas temperaturas deseadas se obtienen ventajosamente reaccionando de una manera que se aproxime a una condición adiabática, tanto en operaciones por cargas como continuas.

5. En la descripción de la invención, se hará referencia a los dibujos, en los cuales:

La figura 1 compara las propiedades de polibutadienos producidos mediante diferentes procedimientos; y

10. La figura 2 es un esquema de operaciones de un procedimiento continuo que utiliza la invención.

15. El butadieno destinado a llevar a cabo esta invención contendrá más de 400 partes por millón (ppm) de 1,2-butadieno o modificadores equivalentes (a lo largo de la descripción, las referencias son a partes en peso, salvo indicación en contrario). Como impurezas, pueden encontrarse presentes varios alfa-acetilenos que muestren este efecto modificador, tales como metilacetileno, etilacetileno y vinilacetileno. Los hidrocarburos carbonílicos (por ejemplo, metiletilcetona) y el propadieno muestran también los fenómenos modificadores ofrecidos por los alfa-acetilenos y 1,2-butadieno, aunque normalmente se encuentran presentes en cantidades ínfimas.

20. Seguidamente se indican análisis de 1,3-butadienos típicos de los usados en la realización de los experimentos a que se hace referencia aquí:



	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Butadieno	99,5%	99,7%	99,6%	98,7%
1,2-butadieno	2900 ppm	1500 ppm	1000 ppm	4320 ppm
Alfa-acetilenos	240 ppm	350 ppm	390 ppm	565 ppm

Se encontraban presentes hidrocarburos carbonílicos y propadieno en cantidades ínfimas a lo sumo.

- En el procedimiento de esta invención, se hace reaccionar butadieno en solución en un disolvente orgánico inerte usando un catalizador de litio hidrocarburo, tal como un alquillitio y preferiblemente butillitio. Pueden utilizarse otros catalizadores a base de litio, tal como se describe en la patente británica nº 817.692, cuya patente servirá aquí de base en cuanto a la descripción del procedimiento de polimerización. Los alfa-acetilenos reaccionan con tales catalizadores para producir acetiluros de litio, siendo por consiguiente deseable no usar más alfa-acetileno que el requerido para obtener el producto deseado. Por lo tanto, ordinariamente la cantidad de alfa-acetilenos se limitará aproximadamente a 300 a 400 partes por millón del butadieno. El 1,2-butadieno no reacciona con los litios hidrocarburos tan rápidamente como los alfa-acetilenos, debido a la isomerización del 1,2-butadieno a etilacetileno, que tiene lugar a una velocidad relativamente lenta.

El procedimiento puede llevarse a cabo por cargas o de modo continuo, usando un disol-



flujo son más evidentes al aumentar el índice de recuperación del polímero. Las propiedades de falta de flujo parecen estar relacionadas con una reacción de tipo ramificación obtenida a las temperaturas superiores de polimerización, que dependen de la pureza del monómero, que a su vez está relacionada con las cadenas activas del polímero de polibutadienilitio. La ramificación se supone ocurre a través de un enlace del litio con otras cadenas polímeras. Se alcanzan temperaturas máximas superiores a 204°C cuando se produce polibutadieno sin flujo en operaciones por cargas, dependiendo de la temperatura de iniciación y de la concentración de monómero.

En operaciones continuas, puede haber una mayor selección de temperatura para obtener las deseadas propiedades del polímero. La alimentación, ya sea de butadieno o de una solución del mismo, puede añadirse con incrementos en una operación continua y el catalizador puede agregarse con incrementos al mismo tiempo que la alimentación o en otros momentos. Si la cantidad de aleno o alfa-acetileno en la alimentación se incrementa mediante la adición de aleno o alfa-acetileno a la misma, tal adición puede efectuarse a la corriente de butadieno o a una solución del mismo o bien puede efectuarse separadamente, lo cual puede hacerse con incrementos o continuamente, o bien puede añadirse todo inicialmente.

Para polibutadienos carentes de flujo, las condiciones se regulan de manera que den un índice de recuperación en plastómetros de placas



flujo son más evidentes al aumentar el índice de flujo del polímero. Las propiedades de falta de flujo parecen estar relacionadas con una reacción de tipo ramificación obtenida a las temperaturas superiores de polimerización, que dependen de la pureza del monómero, que a su vez está relacionada con las cadenas activas del polímero de polibutadienilitio. La ramificación se supone ocurre a través de un enlace del litio con otras cadenas polímeras. Se alcanzan temperaturas máximas superiores a 204°C cuando se produce polibutadieno sin flujo en operaciones por cargas, dependiendo de la temperatura de iniciación y de la concentración de monómero.

En operaciones continuas, puede haber una mayor selección de temperatura para obtener las deseadas propiedades del polímero. La alimentación, ya sea de butadieno o de una solución del mismo, puede añadirse con incrementos en una operación continua y el catalizador puede agregarse con incrementos al mismo tiempo que la alimentación o en otros momentos. Si la cantidad de aleno o alfa-acetileno en la alimentación se incrementa mediante la adición de aleno o alfa-acetileno a la misma, tal adición puede efectuarse a la corriente de butadieno o a una solución del mismo o bien puede efectuarse separadamente, lo cual puede hacerse con incrementos o continuamente, o bien puede añadirse todo inicialmente.

Para polibutadienos carentes de flujo, las condiciones se regulan de manera que den un índice de recuperación en plastómetros de placas



paralelas superior a 0,75 mm a 22,8°C. Los polibutadienos pueden producirse con propiedades carentes de flujo mediante esta invención.

- La siguiente tabla ofrece datos -
5. sobre diferentes polimerizaciones usando butadieno - que presente esencialmente el análisis señalado para el Butadieno B anteriormente indicado. Las temperaturas máximas de polimerización excedieron de 156,78°C.
 10. Las reacciones se llevaron a cabo en una bombona de acero inoxidable de 1500 ml que fué secada y barrida con nitrógeno. El contenido de butadieno en el disolvente se mantuvo entre el 20 y el 25%. Se determinó la cantidad de butadieno cargada; se inyectó la cantidad deseada de n-butillitio, a temperatura ambiente.
 15. Excepto en la operación nº 9 (como se explica más abajo), la bombona se colocó en un baño de agua a temperatura constante de 93,3°C y se puso en rotación de un extremo a otro durante media hora. Luego se retiró y se descargó inmediatamente su contenido, que -
 20. fué elaborado de manera normal. En todos los casos, se obtuvo una conversión sustancial del 100%.

Se combinaron porciones iguales de cada una de las tres operaciones 1, 2 y 3 para producir la Mezcla A hasta llegar a un valor comercial de viscosidad Mooney de 55 aproximadamente. En cada -

25. una de estas operaciones se usaron mezclas de butadieno/hexano mezclado (20/80).



T A B L A I

<u>Operaciones</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>MEZCLA A</u>
BuLi, phm*	0,108	0,100	0,100	-
ML/4/100°C	25	62	64	54
Viscosidad inherente***	1,80	2,29	2,45	1,89
Indice de recuperación**	1,15	1,90	1,68	1,58

* phm = partes por cada 100 partes en peso de monómero

** Indice de recuperación en plastómetro de placas paralelas, medido en mm.

*** Industrial and Engineering Chemistry, Vol 40, página 351 (1948).

Los resultados de otras operaciones se anotan en la siguiente tabla. El disolvente empleado en cada una de ellas consistía en hexanos mezclados, excepto en la operación nº 8, en la que el disolvente consistía en pentanos mezclados.

T A B L A II

<u>Operaciones</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Conversión	100	95,0	98,0	98,4	100	100
BuLi, phm.	0,115	0,11	0,11	0,125	0,105	0,108
Butadieno/di solvente	20/80	24/76	24/76	24/76	25/75	25/75
ML/4/100°C(1)	20	64	55	34	47	45
Viscosidad - inherente	1,76	2,42	2,31	2,01	2,05	2,27
Indice de recu- peración	0,73	1,88	1,83	1,07	2,12	0,46

(1) ASTM D 927-57T.



- Cada uno de los anteriores productos, a excepción del correspondiente a la operación nº 9, presentaba características exentas de flujo y estaba libre de gel. Las reacciones se efectuaron bajo condiciones similares de temperatura, a excepción de la operación nº 9, que se realizó calentando durante media hora a 51,7°C, durante otra media hora a 57,2°C, otra media hora a 71,1°C, otra media hora a 87,8°C y otra media hora a 93,3°C. La polimerización en la operación nº 9 quedó esencialmente completada al cabo de media hora de calentamiento a 71,1°C, cuyo dato se incluye para su comparación con reacciones a elevadas temperaturas, que proporcionan ventajosas propiedades de carencia de flujo.
- En la figura 1 de los dibujos adjuntos la curva muestra la relación entre viscosidad inherente, señalada en abcisas, y viscosidad Mooney, señalada en ordenadas, de polibutadieno del tipo de flujo, preparado a partir de butadieno tal como Butadieno B y polimerizado por cargas a temperaturas máximas no superiores a 107,2°C. Los polibutadienos de las operaciones 1 a 8 de las Tablas I y II (identificados como operaciones 1 a 8) son comparados con los polibutadienos del tipo de flujo. El punto NF (en el dibujo), muestra la relación entre viscosidad inherente y viscosidad Mooney de un polibutadieno catalizado con un catalizador de litio en presencia de una cantidad infima de un agente de enlace transversal, siendo el polímero un polibutadieno sin flujo con un índice de recuperación en placas paralelas de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



3,00 mm (Rec. = 3,0 mm).

La desviación vertical respecto a la curva es una indicación del grado de ramificación de los polímeros, que se relaciona con las propiedades de carencia de flujo. La desviación de la Mezcla A muestra la ventaja de mezclar polímeros de elevado y bajo pesos moleculares.

Así, el dibujo, muestra las desviaciones en las relaciones entre viscosidad inherente y viscosidad Mooney de polímeros preparados a elevadas temperaturas y dotados de propiedades carentes de flujo, en comparación con los polímeros de tipo de flujo obtenidos a inferiores temperaturas. Los polibutadienos carentes de flujo comercialmente preferidos tendrán, en términos generales, una viscosidad inherente de 1,5 por lo menos, sustancialmente sin ningún gel, una viscosidad Mooney de 20 por lo menos y un índice de recuperación en plastómetro de placas paralelas de 0,75 por lo menos.

Los índices de recuperación en plastómetro de placas paralelas y las mediciones cuantitativas del flujo de cubos de polímero sobre una superficie horizontal o inclinada constituyen una evidencia de la ramificación del polibutadieno obtenido en las polimerizaciones a elevadas temperaturas. El grado de ramificación se indica mediante un trazado de la viscosidad inherente, frente a la viscosidad Mooney, tal como el indicado en el dibujo. Para un polibutadieno de un determinado valor de viscosidad inherente, cuanto más polímero sea ramificado, mayor



será la viscosidad Mooney.

La distribución de pesos moleculares fué determinada mediante precipitación en solución fraccional y resultó típica de la distribución de pesos moleculares de polibutadieno de producción catalizado con butillitio, mostrando la siguiente tabla los resultados de esta determinación:

<u>Valor de la viscosidad inherente</u>	<u>% de polímero</u>
0-1	1,4
1-2	35,6
2-3	63,0

La microestructura de la Mezcla - A es comparada con la microestructura del polibutadieno (control) preparado a partir de Butadieno B en un baño a una temperatura de 50°C, no excediendo la temperatura máxima de 58,9°C.

	<u>Mezcla A</u>	<u>Control</u>
<u>cis</u> -1,4-polibutadieno	38,1%	37,6%
<u>trans</u> -1,4-polibutadieno	51,0	54,1
1,2-polibutadieno	10,8	8,3
Total observado	101,4	96,9

El pequeño incremento en el contenido de 1,2-polibutadieno es característico de la polimerización a elevadas temperaturas.

Puede encontrarse una referencia a la determinación de la microestructura en THE APPLICATION OF INFRA-RED SPECTROSCOPY TO POLYMERS, PARTICULARLY 1,3-DIENE POLYMERS, de J.L. Binder, en Rubber



12 DIC 1962

Chemistry and Technology, Vol. 35, página 57 (Enero-Marzo de 1.962).

La Tabla III compara las propiedades de materiales curados de (a) polibutadieno anteriormente identificado como Mezcla A y (b) un polibutadieno comercial sin flujo, preparado a partir de -

5. Butadieno B, ambos obtenidos con un catalizador de - litio. Ambos polímeros tenían un valor Mooney (ML/4/100°C) de 55 aproximadamente. Los materiales fueron

10. compuestos con la siguiente fórmula:

Polibutadieno	100 partes en peso		
Negro HAF	50	"	"
Oxido de cinc	3	"	"
Acido esteárico	2	"	"
Plastificante	10	"	"
Azufre	1,75	"	"
Acelerador	0,80	"	"

Los materiales fueron mezclados en una Banbury de laboratorio de manera ordinaria y se curaron planchas tensiles durante 25, 50 y 100 minutos a 144,7°C. Se realizaron otros ensayos sobre ma

15. teriales curados durante 30 y 35 minutos a 149°C, como se indica.



T A B L A

III 2 DIC.

		<u>Mezcla A</u>	<u>Control</u>
<u>Propiedades normales - de tensión-deformación:</u>			
Tracción kg/cm ² .	25 min.	175,8	147,70
	50 "	183,75	166,25
	100 "	169,75	159,25
Módulo, kg/cm ² 300%:	25 min.	54,25	52,73
	50 "	70,31	78,75
	100 "	75,25	70,31
% alargamiento:	25 min.	600	550
	50 "	510	470
	100 "	480	470
<u>Propiedades envejecidas - tensión-deformación (48 - horas en horno de aire a 100°C)</u>			
Tracción, kg/cm ²	25 min.	147,70	119,50
	50 min.	113,75	91,00
	100 min.	98,43	84,00
% alargamiento	25 min.	270	240
	50 "	270	240
	100 "	260	250
<u>Ensayo flexómetro:</u>			
Temperatura de flujo*		129,22°C	152,33°C
% de flexión		13,3	14,7
Dureza Shore A**, 22,8°C		62	61
Rotura anillo*** a 100°C		53,82 kg/cm	44,82 kg/cm
<u>Desarrollo de corte DeMattia:</u>			
Flexiones hasta 12,5 mm - desarrollo		10.500	5.500
Evaluación, %		191	100

* ASTM D623-58 Método A; 64,35 kg, lanzamiento 2,5 mm, 1800 rpm. Ensayo efectuado a temperatura ambiente sobre bloques curados 35 minutos a 149°C.



- ** ASTM D676-59T. Bloques curados 35 minutos a 149°C.
- *** T.F. Lavery y colaboradores. RUBBER AGE 80, 843 - (1957). Los bloques fueron curados 30 minutos a 149°C.
- **** ASTM D813-52T. Tiras curadas 30 minutos a 149°C. Ensayadas a temperatura ambiente.

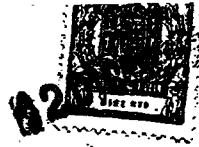
- En los ensayos indicados, todas - las propiedades primarias del compuesto preparado a partir de la Mezcla A son superiores a las correspondientes a los compuestos del polímero comercial. La Mezcla A muestra una superior resistencia a la tracción, resistencia a la tracción envejecida, inferior temperatura deseable de flujo, superior rotura de anillo y superior resistencia al desarrollo de corte.
5. El Butadieno D anteriormente indicado tiene el más alto contenido en modificador y se uso para preparar el polibutadieno identificado como operación nº 10. El polibutadieno de la operación - 10 se preparó de igual manera que los de las operaciones 1 a 8 y con una concentración de monómero del 22,9%. El polibutadieno de la operación nº 10 tenía un índice de recuperación en placas paralelas de 0,41 mm, una viscosidad Mooney 30 y una viscosidad inherente de 2,03. El trazado de la figura 1 relativo al polímero de la operación nº 10 muestra poca desviación respecto a la curva de viscosidad Mooney-viscosidad inherente y el valor de recuperación en placas paralelas indica que el polímero es del tipo fluido. Así, a este superior nivel de modificador, se obtendrá un polibutadieno de tipo fluido para este valor de viscosidad Mooney y temperatura máxima. Si el nivel de
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



modificador se duplicase respecto al del Butadieno D, surgirían dificultades para obtener una completa conversión en un polímero de viscosidad Mooney 55.

- En general, los polibutadienos -
5. preparados a partir de los Butadienos A y C muestran las mismas características obtenidas del Butadieno B para temperaturas máximas de polimerización que exceden de 156,78°C.

- La figura 2 es un esquema de operaciones de un procedimiento continuo. Como la polimerización puede ser tan rápida como se desee mediante control de la temperatura de la misma, los polimerizadores del dibujo pueden ser reactores ordinarios del tipo destinado al caucho sintético o autoclaves o bien pueden ser reactores de tubería o polimerizadores de tipo extrusionador, que son muy comunes en la industria plástica. Así, puede omitirse el polimerizador nº 1 de dicha lámina de operaciones o bien pueden añadirse otros reactores antes del reactor de temperatura máxima, que están a unas temperaturas de 156,78°C o superiores. Normalmente, no ha de aplicarse calor externo debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización y puede controlarse mediante la relación butadieno/disolvente, como por ejemplo de 1/4 a 1/2. Usando dos reactores como se indica en la figura 2, el reactor nº 1 puede tener una capacidad doble o mayor que el reactor nº 2 ó también pueden usarse combinaciones en las que el reactor nº 1 puede ser de tipo común para caucho sintético y el reactor nº 2 puede ser de tubería
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- o de tipo extrusionador. La viscosidad del polímero aglutinante puede controlarse para un polímero de determinado peso molecular mediante la relación disolvente/monómero, temperaturas de operación y elección de disolvente; con (3) se indica la alimentación al reactor (1) constituida por monómero, disolvente y catalizador; Con (4) se indica el efluente del reactor (2) constituido por el polímero carente de flujo.
- 5.
10. El producto del procedimiento de la invención es un polibutadieno parecido al caucho, sustancialmente no fluido, de excelente utilidad en todas las aplicaciones en que los polibutadienos mostrados por la patente británica nº 817.693 han resultado ser útiles, por ejemplo en mezclas con caucho natural y/o copolímeros de butadieno-estireno (tanto de tipo emulsión como solución) y/o elevado cis-poliisopreno y/o elevado cis-polibutadieno y/o cauchos de etileno-propileno y/o cauchos nitrilos y/o cauchos de cloropreno y/o caucho butílico. El polibutadieno de la invención es eminentemente adecuado, sólo o en mezclas con otros elastómeros, para extensión con cantidades sustanciales, concretamente de 15 a 130 partes por cada 100 de caucho, de plastificantes (tales como aceites extensores) conjuntamente con negro de humo, es decir de 40 a 200 partes por cada 100 de negro reforzador. El polibutadieno de la invención es por lo tanto útil para bandas de rodamiento de neumáticos, armazones y paredes laterales de los mismos,
- 15.
- 20.
- 25.
30. artículos de caucho mecánico y otros artículos de -



caucho vulcanizado convencionales del comercio. El polibutadieno de la invención puede convertirse en una dispersión acuosa o látex por métodos convencionales y tener utilidad en todos los usos de éste último.

5. El polibutadieno de la invención es útil también en varias resinas termoplásticas y termoendurecibles como mezclas y/o como injertos. Por ejemplo, el nuevo polibutadieno puede ser disuelto en estireno y éste último polimerizarse para producir un poliestireno de elevada resiliencia a los golpes. Asimismo, el nuevo polibutadieno puede mezclarse con polipropileno para producir una resina dotada de una mejorada resiliencia a los golpes, especialmente a bajas temperaturas. Las resinas resultantes, mezcladas o injertadas, son útiles en artículos moldeados, en películas fundidas, extrusionadas o satinadas, en revestimientos para hilos conductores, en revestimientos protectores en filamentos y en tuberías.

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 Norteamérica, con fecha 12 de diciembre de 1.966, bajo el número 601.159; acogiéndose por



lo tanto a los beneficios que se derivan de 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:

5. "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE 1,3-BUTADIENO"; caracterizándose por lo siguiente:
 10. 1ª.- Procedimiento de polimerización de 1,3-butadieno, mediante un catalizador de litio para producir un polibutadieno análogo al caucho, caracterizado porque se polimeriza el 1,3-butadieno a una temperatura máxima superior a 156,78°C, empleándose un butadieno que contenga modificadores dotados de efecto modificador de más de 400 partes por millón en peso de 1,2-butadieno.
 15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se continúa para producir un polibutadieno que tenga un índice de recuperación en plastómetro de placas paralelas de 0,75 mm, por lo menos.
 20. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el butadieno se disuelve en un disolvente hidrocarburo inerte respecto al catalizador.
 25. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se polimeriza una corriente de butadieno que contiene sustancialmente de 1000 a 4000 partes por millón de 1,2-butadieno y sustancialmente de 200 a 400 partes por millón de uno o más alfa-acetilenos, basado en el peso de la corriente de butadieno.
 - 30.



5ª.- Procedimiento de polimerización de 1,3-butadieno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

J. GOMEZ ABEJO Y MODEV
c. p. Firmado y Hernández Ruiz

2 DIC 1937

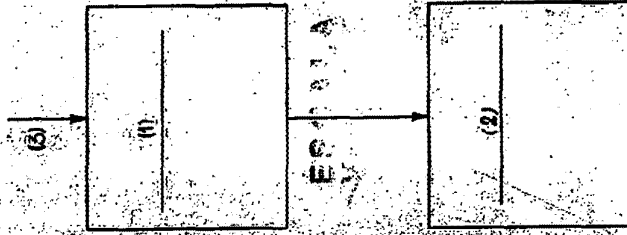


FIG. 2

12 DIC 1957

GOMEZ ACEBO Y MOORE
 S. R. Pineda, S. J. Gonzalez, N.

