



184

PATENTE DE INVENCION

Case 31-J.

349742

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de un compuesto polímero estabilizado"

==.==.==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==.==.==

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de mezclas estabilizadoras sinérgicas para homopolímeros estereo-regulares extendidos con aceite, de diolefinas conjugadas de 4 y 5 átomos de carbono y copolímeros de ellas con



olefinas, y más particularmente el copolímero de butadieno y estireno y especialmente los polímeros interconectados sin vulcanizar.

- Los polímeros interconectados sin vulcanizar de naturaleza análoga al caucho son aquellos en los que la viscosidad y peso molecular han sido súbitamente elevados o sustancialmente incrementados mediante reacción del polímero líneal inicialmente producido con un reactivo adecuado para incrementar el peso molecular y al mismo tiempo la ramificación del polímero. Un tipo de tal reacción es ejemplificado por la reacción de tetracloruro de silicio con un polibutadieno activo producido por polimerización de butadieno en un sistema no acuoso por medio de un catalizador a base de litio (por ejemplo, butillitio o tetrametilendilitio, conteniendo el polímero interconectado un átomo de silicio en el centro con cuatro fragmentos de polímero hidrocarburo extendidos desde él formando una "estrella", Otro tipo de tal reacción interconectora, denominado "elevación súbita", es ejemplificado por el procedimiento descrito por E.F. Engel y colaboradores en RUBBER AGE, diciembre de 1964, páginas 410-415; puede elevarse súbitamente cualquier polímero insaturado de naturaleza análoga al caucho mediante tratamiento con un catalizador de dos partes, consistente en un catalizador Friedel-Craft más un cocatalizador, tal como tetracloruro de titanio y cloruro de tionilo o sesquicloruro etilaluminico y agua. Otro tipo de reacción incrementadora del peso molecular o reacción de interconexión es
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- ejemplificada por la reacción de un polímero olefínicamente insaturado y de naturaleza análoga al caucho con un compuesto orgánico halogenado (por ejemplo dicloruro de etileno) en presencia de una base fuerte (por ejemplo butíl-litio) para producir una mezcla de polímeros de superior peso molecular y de construcción ramificada semejantes al caucho, típicamente ejemplificada por una mezcla de polímeros dotados de una distribución de pesos moleculares que incluyen desde el original del polímero sin reaccionar hasta los pesos moleculares de dímeros, trímeros, tetrameros y polímeros superiores del polímero original similar al caucho. Todos los polímeros de acentuado peso molecular considerados por la invención poseen una excelente capacidad de aceptación de aceite extensor e igualmente unas propiedades perfeccionadas de molturación y extrusión (propiedades de "elaboración"), en comparación con el polímero lineal original.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Se han experimentado dificultades en la estabilización de muchos polímeros de naturaleza y consistencia análogas a las del caucho (en adelante denominados "polímeros del tipo citado") extendidos con aceite. Las combinaciones estabilizadoras sinérgicas de esta invención proporcionan una excelente estabilización de los polímeros lineales de este tipo interconectados, extendidos con aceite y sin vulcanizar, es decir un polímero lineal de este tipo, sin vulcanizar, que ha sido interconectado y extendido con aceite. La invención tiene su más amplio
- 25.
- 30.



- uso en la estabilización de tales copolímeros de butadieno y estireno, pero también es útil con otras polímeros interconectados de este tipo y particularmente con los polibutadienos, poliisoprenos y copolímeros de butadieno-isopreno. Polímeros adecuados para uso en la reacción de interconexión pueden prepararse convenientemente por los métodos de las patentes británicas Nos. 817.693; 817.695 y 813.0198, por ejemplo.
- 5.
10. Puede usarse cualquiera de los aceites comúnmente empleados en la extensión de cauchos, incluyendo particularmente fracciones de petróleo de superior punto de ebullición, tales como los aceites minerales nafténicos y aromáticos comercialmente conocidos. En la extensión de cauchos con aceites, se usan corrientemente unas 37,5 partes de aceite con 100 partes de polímero, aunque la cantidad de aceite puede variar entre 15 y 75 partes, más o menos. El aceite se añade preferiblemente al
- 15.
20. polímero después de completarse las reacciones de polimerización e interconexión, pero si se desea puede añadirse antes de una u otra reacción. La combinación estabilizadora sinérgica puede añadirse antes de la adición del aceite, con éste o tan pronto como el mismo ha sido agregado.
- 25.
30. El estabilizador es una mezcla sinérgica de uno o más ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono por molécula y una para-fenilendiamina disustituida y puede incluir un estabilizador fenólico tal como dibutil-p-cresol.



- (La para-fenilendiamina se denomina aquí PPD). Ordinariamente se emplearán ácidos de 18 átomos de carbono, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido linoleico y ácido linolénico, aunque también pueden emplearse los otros ácidos grasos de 12 a 22 átomos de carbono, incluyendo al ácido palmítico, ácido mirístico, ácido ricinoleico, ácido erúxico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico y ácido licánico.
- 5.
10. Los derivados de la para-fenilendiamina incluyen al dialquilo, diarilo y alquilarilo. Los derivados diarilos, tales como la PPD difenólica, han sido de uso limitado en la industria del caucho, porque son relativamente insolubles. Sin embargo, sólo se requieren pequeñas cantidades para llevar a cabo esta invención y pueden emplearse con o sin más derivados PPD solubles. Los derivados PPD usados en la mezcla sinérgica son compuestos que tienen la siguiente fórmula:
- 15.
- 20.
- $$\text{R-NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH-R}'$$
25. en la que R y R' pueden ser iguales o diferentes y en la que cada una de ellas representa un sustituyente de la clase consistente en grupos fenilo, toliilo y alquilo de cadena recta, alquilo de cadena ramificada, cicloalquilo e hidroxialquilo de 3 a 8 átomos de carbono. Compuestos preferidos son las N,N'-di(sec. hexil, heptil y octil) para-fenilendiaminas y las N-(sec. hexil, heptil y octil), N'-fenil-para-fenilendiaminas.
- 30.



- Los siguientes compuestos son representativos: N,N'-di (sec.-butil)-p-fenilendiamina; N,N'-di-3(5-metilheptil)-p-fenilendiamina; N,N'-di-sec.hexil-p-fenilendiamina; N,N'-di-2-octil-p-fenilendiamina; N,N'-di-2(5-metilhexil)-p-fenilendiamina; N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina; N-2(4-metil-4-hidroxipentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-2(4-metilpentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-2(5-metilhexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-2-octil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-sec.-butil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-sec.-amil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-(1-etil-3-metil-pentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina Y N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina. El sustituyente fenilo de los anteriores compuestos puede ser sustituido por toliilo.
5. La mezcla sinérgica se incorpora en el polímero de la manera habitual y los componentes pueden añadirse separadamente o bien pueden mezclarse y añadirse luego al polímero. El ácido mejora la solubilidad del derivado PPD en el disolvente orgánico en que se disuelve el polímero al producirse. Cualquier cantidad sustancial de ácido usada con cualquier cantidad sustancial de derivado PPD proporciona el deseado efecto de estabilización del polímero sinérgico. La cantidad de ácido será por lo menos de 0,1 partes por 100 partes de polímero (a lo que se hace referencia aquí por "pcp") y preferiblemente será por lo menos de 0,3 pcp; ordinariamente, no se usará más de una parte de ácido por 100 partes de polímero, porque ello implicaría un gasto innecesario. La cantidad de derivado PPD variará entre 0,005 y 5 pcp y ordinariamente entre 0,007
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



y 1,0 pcp. Preferiblemente, la cantidad total de la combinación sinérgica será por lo menos de 0,3 pcp y no superior a 2 pcp aproximadamente.

5. El efecto sinérgico se reconoce por un ami noramiento en la disminución de la viscosidad del polímero al envejecer por calor. También puede usarse un estabilizador fenólico tal como 2,6-dibutil-p-cre sol (DBPC), pero evidentemente no actúa sinérgicamente con cualquiera de los otros dos tipos de componentes estabilizadores aisladamente. El sinérgico se establece con el uso del ácido graso junto con el deri vado PPD y el estabilizador fenólico.

10. En las siguientes tablas se ilustra la eficacia de varias mezclas; en dichas tablas se hace referencia a la estabilización del polímero. Las combinaciones sinérgicas se añaden para proteger el polímero durante su almacenamiento y elaboración. Los vulcanizados son útiles siempre que se han empleado vulcanizados de caucho, como en la fabricación de neumáticos, man guetas y una amplia variedad de productos.

15. El polímero usado en los ensayos registrados en la siguiente tabla se preparó mediante reacción de Cl_4Si con copolímero activo de butadieno-estireno obtenido mediante polimerización no acuosa utilizando butil-litio como catalizador. Se extendió con 37,5 pcp de aceite extensor. Las viscosidades son Mooney (ML/4/100°C). El encabezamiento V.R. de la última columna se refiere a Viscosidad Retenida; las cifras indicadas son los porcentajes de las viscosidades originales rete nidas después de envejecer durante cualquier período



25 ENE 1968

particular. En la primera línea, la V.R. se refiere a la del producto después de envejecer tres días y en cada línea subsiguiente es la viscosidad retenida después de envejecer durante cuatro días.

TABLA I

Estabilizador, pcp.		Cambio diario de viscosidad al envejecer							
<u>A</u>	<u>B</u>	DPBC, pcp.	Acido oleico pcp.	<u>0</u> Día	<u>1</u> Día	<u>2</u> Días	<u>3</u> Días	<u>4</u> Días	V.R.
0,007		0,3		36,0	30,0	22,0	17,0	NT*	47
0,007		0,3	0,1	37,5	29,0	23,5	21,5	17,5	46,5
0,007		0,3	0,5	37,0	33,5	28,0	25,5	23,0	62
0,007		0,3	1,0	36,0	32,0	28,0	26,0	20,5	57
	0,3		0,3	27,0	24,5	25,5	25,0	28,5	100
	0,2		0,5	28,0	26,0	28,0	28,0	28,5	100
	0,3		0,5	25,5	23,5	25,0	26,5	27,5	100
	0,5		0,5	25,0	25,0	27,0	26,5	26,5	100

*NT indica que al envejecer, el polímero resultó demasiado blando para poderse ensayar.

5. En la anterior tabla y también en las siguientes, el estabilizador A es N,N'-di(1-etil-3-metilpentil) PPD, conocida comercialmente por Eastozone 31 y U.O.P. 88, y el estabilizador B es N-2(4-metilpentil)-N'-fenil PPD, conocido también por Santoflex 13. Las cantidades de
10. los diferentes ingredientes estabilizadores se indican en partes por cada 100 de caucho. Los polímeros estabilizados fueron envejecidos en un horno de circulación de aire a 75°C y se determinaron diariamente sus viscosidades. Estas se anotan como viscosidades Mooney (ML/4/100°C)
15. C) y se indican para el polímero original antes y duran-



- te un envejecimiento de cuatro días. Se observará que el efecto estabilizador es sinérgico. Una cantidad de sólo 0,1 partes de ácido tuvo poco efecto y 0,3 partes o más por 100 partes del polímero será lo normalmente usado. La tabla muestra el excelente efecto estabilizador de usar tan sólo 0,3 pcp de ácido graso junto con el derivado PPD. Las viscosidades retenidas son porcentajes de las viscosidades originales retenidas después de cuatro días de envejecimiento o durante un período más corto de uno, dos o tres días, si el producto resultase demasiado blando para ensayarse antes de envejecer cuatro días. Los cuatro últimos ejemplos de la tabla I quedaron muy bien estabilizados y no mostraron ningún deterioro durante el período de envejecimiento de cuatro días.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las tablas II, III y IV muestran los resultados obtenidos al ensayar el efecto sinérgico de ácidos y derivados PPD en un copolímero lineal de butadieno y estireno interconectado, sin vulcanizar y extendido con aceite, preparado mediante una diferente reacción de interconexión. Comparando los resultados con los de la tabla I, se verá que los datos son aditivos.
- 20.



25 ENE 1968

TABLA II

Estabilizador pcp		Acido, pcp.		Cambio diario de viscosidad al envejecer					V.R.	
A	B	DPBC pcp	Oleico	Lino- leico	0 Día	1 Día	2 Días	3 Días		4 Días
0,007		0,3			41,5	31,0	22,5	16,5	NT [§]	40
0,007		0,3		0,4	43,0		30,0	24,5	22,0	51
0,007		0,3		0,9	43,0		33,0	26,5	24,5	57
0,007		0,3	0,5		40,5		30,5	25,0	20,5	51
0,5			0,5		35,0	32,0	31,0	32,5	32,0	91,5
	0,5		0,5		41,0	38,5	37,0	34,5	32,5	78
	0,5				41,5	35,5	32,0	27,5	25,5	61,5
	1,0				38,5	34,0	30,0	26,5	25,0	65
	0,3		0,3		44,0	42,5	41,0	38,5	38,0	87
	0,2		0,5		42,0	44,0	41,5	38,5	37,5	89,5
			0,5		24,5	15,0	NT [§]	NT [§]	NT [§]	
		0,3			26,5	22,0	15,0	NT [§]	NT [§]	56
		0,3	0,5		25,0	18,5	14,0	NT [§]	NT [§]	56
	Control en blanco				28,5	17,0	NT [§]	NT [§]	NT [§]	

[§]NT indica que al envejecer, el polímero resultó demasiado blando para poderse ensayar.

El efecto sinérgico es evidente cuando se observa que los resultados de las dos líneas últimas anteriores al Control en Blanco resultaron demasiado blandos para ensayar después de dos días, en tanto que con la combinación indicada en la cuarta línea la viscosidad era medible después de cuatro días de envejecimiento.

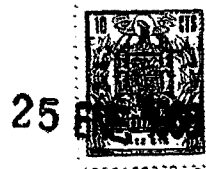


TABLA III

<u>Estabilizador, pcp.</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>V.R.</u>
	<u>Día</u>	<u>Día</u>	<u>Días</u>	<u>Días</u>	<u>Días</u>	
Estabilizador B 0,5						
Acido oleico 0,5	32,0	29,5	27,5	27,5	27,0	84
Estabilizador B 0,5						
Acido estearico 0,5	32,0	30,5	29,5	29,0	28,5	89
Estabilizador B 0,5						
Esmeril 3325 0,5	31,5	30,0	28,5	29,0	27,5	87
Estabilizador B 0,5	34,0	31,0	26,5	22,0	20,0	60
Estabilizador B 0,5						
Esmeril 3325 1,0	31,0	28,5	28,0	28,0	27,5	90
Estabilizador B 0,5						
Acintol EPG 0,5	30,5	28,5	27,0	26,5	26,0	85



T A B L A IV

<u>Estabilizador, pcp</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>V.R.</u>
	<u>Día</u>	<u>Día</u>	<u>Día</u>	<u>Día</u>	
Estabilizador B 0,5					
Acido oleico 0,5	32,5	28,0	24,5	23,0	71
Estabilizador B 0,5					
Acido estearico 0,5	34,0	30,5	28,0	26,5	78,5
Estabilizador B 0,5					
Esmeril 3325 0,5	33,5	30,5	27,0	25,0	74
Estabilizador B 0,5	36,0	25,0	19,5	17,5	48
Estabilizador B 0,5					
Acintol EPG 0,5	34,5	29,0	26,0	25,5	74
Estabilizador B 0,5					
Acintol FA-1 0,5	33,5	27,0	25,0	24,0	72
Estabilizador B 0,5					
Acofor 0,5	34,5	27,5	25,5	23,5	68
Estabilizador B 0,5					
Acido grado F-60 0,5	34,5	31,5	29,5	28,0	81
Estabilizador B 0,5					
Esmeril 3325 1,0	33,5	35,5	29,5	29,0	87
Acido esteárico 1,0	33,0	25,5	16,5	15,5	50
Esmeril 3325 1,0	34,5	18,0	12,0	12,0	34

Las tablas I y II muestran que los polímeros interconectados y extendidos con aceite resultan demasiado blandos para las determinaciones Mooney después de envejecer, a menos que sean estabilizados de acuerdo con la invención. En efecto, tales polímeros inestabilizados o inadecuadamente estabilizados pierden sus propiedades elásticas al envejecer y resultan de poco o ningún valor comercial. Los polímeros líquidos de este tipo son simplemente invendibles a elaboradores de caucho interesados en adqui



25 ENE. 1968

5. rir polímeros de esta naturaleza para el trabajo convencional en un molino de caucho o en una mezcladora Banbury para su mezclado con ingredientes combinables a fin de producir composiciones de caucho vulcanizables y útiles en la fabricación de neumáticos y otros artículos de caucho.

10. En la tabla IV se repiten algunas de las composiciones estabilizadoras expuestas en la tabla III. Ello obedece a que los polímeros de la tabla III, así como los de las tablas I y II, fueron recuperados mediante simple evaporación instantánea del disolvente orgánico en que se produjo el polímero. Los resultados de la tabla IV se refieren a la estabilización de polímeros recuperados mediante volatilización por vapor de agua del disolvente orgánico. En ambos casos, los polímeros recuperados fueron polímeros lineales del tipo citado interconectados y que fueron envejecidos a 75°C en un horno de circulación de aire. Las viscosidades se registran como viscosidades Mooney (ML/4/100°C) y se indican con relación al polímero original antes de su envejecimiento y durante el mismo, en los tiempos señalados, indicándose en la última columna los porcentajes de la viscosidad original retenida después de envejecer cuatro días (V.R.). En cada formulación, el derivado PPD fué el estabilizador B (designado por estabilizador B en las tablas). En varias de las formulaciones se usó un ácido mezclado del 44% aproximadamente de ácido oleico, 23% de ácido esteárico, 30% de ácido palmítico y 3% de ácido mirístico, identificándose como Esmeril 3325. El ácido graso F-60 se refiere a una mezcla similar

15.

20.

25.

30.



- de ácidos grasos producida por Proctor & Gamble. Una mezcla de ácidos grasos que contiene sustancialmente un 43,5% de ácido linoleico y un 51,2% de ácido oleico se identifica como Acintol EFG. El Acintol FA+1 consiste esencialmente en un 41,6% de ácido linoleico, un 49,6% de ácido oleico y un 3,8% de ácido graso saturado. El Acofor consiste esencialmente en un 48,5% de ácido oleico, un 46% de ácido linoleico y un 3% de ácido graso saturado. Lo que antecede se refiere a preparados ácidos comerciales que contienen algunos ingredientes insaponificables.
- 5.
- 10.

- Los polímeros extendidos con aceite y estabilizados de la invención son útiles prácticamente en cada caso en que han sido útiles el SBR convencional extendido con aceite, el caucho natural extendido con aceite y los polímeros lineales del tipo citado, también extendidos con aceite, incluyendo, sin limitación, su uso en bandas de rodamiento para neumáticos, costados para los mismos y materiales destinados a sus armazones. Asimismo, los polímeros estabilizados de la invención pueden mezclarse con otros polímeros conocidos para proporcionar útiles composiciones comerciales para su transformación en útiles formas y artículos. Los polímeros estabilizados de la invención son ventajosamente mezclados con cauchos conocidos (por ejemplo, caucho natural, SBR, BR, IR, IIR, CR e IST), con o sin adicionales aceites extensores, para formar vulcanizados de gran importancia técnica. Los nuevos polímeros estabilizados son ventajosamente mezclados con los conocidos negros de carbono reforzadores para producir
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



25 ENE 1900

- útiles materiales comerciales, que también pueden con- tener uno o más polímeros adicionales del tipo citado, pudiendo contener también de 5 a 100 pcp de aceite ex- tensor o plastificador adicionales. El azufre y otros
5. agentes vulcanizadores conocidos para el caucho natu- ral y los cauchos sintéticos comerciales son útiles para formar materiales vulcanizables que contengan el nuevo polímero estabilizado. Los antioxidantes y antio- zonantes conocidos para los cauchos natural y sintéti- cos del comercio tienen análoga utilidad en las compo- siciones vulcanizadas que contienen el nuevo polímero estabilizado; sin embargo, en muchas aplicaciones, el componente estabilizador PPD de la invención resulta un eficaz antioxidante y antiozonante en vulcanizados
10. producidos a partir de tal nuevo polímero. Los méto- dos conocidos de mezclado, formación, fabricación y curado o vulcanización de composiciones de cauchos natural y sintéticos comerciales son aplicables y úti- les con composiciones que contengan los nuevos políme- ros estabilizados de la invención. Los nuevos políme- ros son especialmente útiles en composiciones para bandas de rodamiento, costados y armazones de neumá- ticos y las consideraciones de este párrafo son espe- cialmente aplicables al uso de los nuevos polímeros
15. en neumáticos.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác- tica, debe hacerse constar que las disposiciones an- teriormente indicadas son susceptibles de modificacio-
- 20.
- 30.

349742
- 18 -



14 MAR. 1969

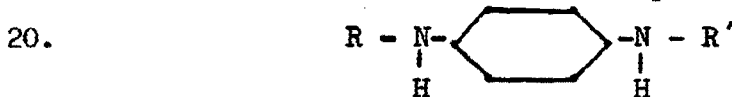
nes de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con los números Ser. Nos. 611.831 de 26 de Enero de 1967 y 663,219 de 25 de Agosto de 1967, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:

5. "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO POLIMERO ESTABILIZADO", caracterizándose por lo siguiente:

10.

1.- Procedimiento de preparación de un compuesto polímero estabilizado, caracterizado porque comprende la incorporación en un polímero lineal sin vulcanizar, extendido con aceite, similar al caucho, de una cantidad estabilizadora de una mezcla sinérgica de a) una cantidad estabilizadora de uno o más ácidos grasos que tengan de 12 a 22 átomos de carbono por molécula y b) una cantidad sustancial de un compuesto de fórmula general

15.



en la que R y R' son, cada una de ellas, un grupo fenilo, toliilo, alquilo de cadena recta, alquilo de cadena ramificada, cicloalquilo o hidroxialquilo, que contienen de 3 a 8 átomos de carbono.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado polímero interconectado se deriva de un copolímero de butadieno-estireno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque como ácido graso se emplea, en

30.

349142



17 MAR 1933

su mayor parte, el ácido oléico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como ácido graso se emplea, en su mayor parte, el ácido esteárico.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como ácido graso se emplea, en su mayor parte, el ácido linoléico.

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto b) se elige de la clase consistente en N, N'-di-sec.-hexil, di-sec.-heptil y di-sec.-octil-para-fenilendiaminas.

15. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto b) se elige de la clase consistente en N-fenil, N'-sec.-hexil, sec.-heptil y sec.-octil-para-fenilendiaminas.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como compuesto b) se emplea la N, N'-di-3(5-metilheptil)-para-fenilendiamina.

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como compuesto b) se emplea la N-2(4-metilpentil)-N'-fenil-para-fenilendiamina.

25. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al polímero se le incorpora, adicionalmente, 2,6-dibutil-p-cresol.

11.- Procedimiento de preparación de un compuesto polímero estabilizado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30. Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

17 MAR 1933

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
D.º F.º F.º Hernández R.º