



10 cis-poliisopreno. En otro aspecto más, se refiere a un procedimiento para polimerizar dienos conjugados y compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo, y mezclas de los mismos.

15 Los iniciadores de polimerización de dilitio y de monolitio son bien conocidos en la especialidad. Sin embargo, muchos de ellos requieren, para su preparación, diluyentes polares y, a menudo, son demasiado inestables para poder ser preparados y almacenados a continuación durante un tiempo muy prolongado sin perder una parte de su actividad de iniciador. También los iniciadores insolubles preparados en 20 materiales polares, incluso después de reiterados lavados, pueden contener material polar residual indeseable para los procedimientos sucesivos de polimerización. Los copolímeros por bloques de butadieno-estireno preparados por muchos de los bien conocidos iniciadores de litio muestran, a menudo, 25 bajas resistencias a la tracción en estado sin vulcanizar.

Se ha descubierto ahora que puede obtenerse un iniciador multifuncional de polimerización haciendo reaccionar de 2 a 4 moles de un compuesto de organomonolitio secundario o terciario con un mol de 1,3-butadieno en ausencia de material polar añadido. Los iniciadores multifuncionales de polimerización así obtenidos poseen sorprendentes propiedades susceptibles de muchas aplicaciones. 30

Los iniciadores multifuncionales obtenidos según la presente invención contienen, cuando menos, aproximadamente dos átomos de litio por molécula y son particularmente 35 adecuados para la polimerización de isopreno en un alto cis-poliisopreno. Los copolímeros por bloques obtenidos partiendo de estireno y de butadieno muestran elevadas resistencias a la tracción, en estado sin vulcanizar, cuando se hacen



40 según la presente invención.

Otras ventajas y características de la presente invención resultarán evidentes para las personas expertas en la materia por la exposición siguiente y los ejemplos dados a continuación.

45 Según la presente invención, se hacen reaccionar de 2 a 4 moles de un compuesto de organomonolitio secundario o terciario con un mol de 1,3-butadieno en ausencia de material polar añadido. La reacción puede ser conducida en presencia o en ausencia de un diluyente hidrocarbonado inerte.
50 Se prefiere la presencia de un diluyente hidrocarbonado inerte. Los diluyentes adecuados comprenden los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Se prefieren los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula.

55 Son ejemplos de algunos diluyentes adecuados el butano, pentano, hexano, heptano, decano, ciclohexano, 1,2-dimetilciclooctano, benceno, tolueno y similares, y sus mezclas. La cantidad de diluyente que puede ser empleada puede variar dentro de amplios límites y puede ser descrita
60 convenientemente en términos de concentración molar para el compuesto de organomonolitio. Esta concentración puede variar entre 0,1 molar y la obtenida en ausencia de diluyente, siendo el campo preferido el comprendido entre 1 molar y 4 molar.

65 Los compuestos de organomonolitio, preferiblemente hidrocarbilmonolitio, que pueden ser empleados según la presente invención pueden ser representados por la fórmula general RLi , donde R es un radical de alquilo secundario o terciario, cicloalquilo o arilalquilo (incluidas sus combinaciones) que contiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula.
70



75 Son ejemplos de compuestos de monolitio que pueden ser empleados el isopropil-litio, el sec.-butillitio, tercio.-butil-litio, ciclohexil-litio, ciclopentil-litio, 4-fenilciclohexil-litio, ciclopropil-litio, ciclooctil-litio, 1-metilciclohexillitio, 2,5-diethyl-3-ostil-litio, 4-metil-2-pentil-litio, 3-fenil-2-hexil-litio, y similares. El n-butyl-litio ha sido hallado inaceptable para la obtención de los iniciadores multifuncionales según la presente invención.

80 Las temperaturas empleadas para hacer reaccionar el compuesto de organomonolitio con 1,3-butadieno pueden variar entre aproximadamente 0° y 150° C. También la presión puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, se prefiere que la presión sea suficiente para mantener la mezcla de reacción en forma prevalentemente líquida. El tiempo empleado para la reacción puede variar dentro de amplios límites y generalmente, dependerá de la temperatura y de la concentración de los reactivos empleados. Dicho tiempo puede estar comprendido entre aproximadamente 10 segundos y 72 horas, aun cuando el campo preferido está comprendido entre
85
90 0,25 y 6 horas.

Los iniciadores multifuncionales preparados según la presente invención son esencialmente insolubles en el medio de reacción hidrocarbonado inerte, de emplearse el mismo. La insolubilidad del iniciador es una característica que puede ser ventajosa por cuanto dichos iniciadores pueden ser
95 liberados esencialmente por simple decantación de los reactivos en exceso. Estos componentes insolubles pueden así ser lavados con hidrocarburo inerte y vueltos a dispersar en un diluyente inerte para su uso en tandas de polimerización.

100 El análisis por cromatografía de gases, el espectrómetro de masa y el memorizador de masa ha mostrado que los

375986



105 iniciadores producidos según la presente invención contienen cuando menos aproximadamente dos átomos de litio por molécula de iniciador. Estos sustituyentes de litio sirven como puntos de reacción para la polimerización en posiciones múltiples.


110 Varicos polímeros pueden ser preparados usando iniciadores de la presente invención, como se ha dicho anteriormente. Pueden prepararse homopolímeros de dienos conjugados y copolímeros de dos o más dienos conjugados, homopolímeros de compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo, copolímeros de dos o más compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo y copolímeros de dienos conjugados con compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo. Los dienos conjugados con cuatro a doce átomos de carbono por molécula y los

115 compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo que contienen de 8 a 24 átomos de carbono por molécula son preferidos. Dichas mezclas de dienos conjugados con compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo pueden ser empleadas

120 con cualquier proporción entre el monómero de dieno conjugado y el monómero aromático sustituido en el monovinilo. Dichas mezclas de dienos conjugados con dichos compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo pueden ser polimerizadas poniendo en contacto la entera mezcla con los iniciadores de

125 la presente invención, o bien cada uno de los monómeros separados puede ser añadido y polimerizado esencialmente de manera completa antes de la adición del monómero sucesivo. En este último procedimiento, puede emplearse cualquier sucesión deseada de adición. Los ejemplos de monómeros adecuados susceptibles de ser usados según la presente invención comprenden el 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-dodecadieno, estireno, 1-vinilnaftaleno, 4-metilestireno, 4-vinilpiri-

130

375986²⁶ 

135 dina, y similares. En la polimerización de isopreno, pueden también emplearse varios modificadores conocidos en la especialidad, si así se desea, cuando se emplean los iniciadores multifuncionales de la presente invención. Las Patentes estadounidenses 3.278.508 de 11 de octubre de 1.966 y 3.312.680 de 4 de abril de 1967, proponen adecuados modificadores. Las condiciones de polimerización generalmente conocidas en la especialidad pueden ser empleadas convenientemente. La temperatura de polimerización puede variar dentro de amplios límites y está comprendida, generalmente, entre aproximadamente -70 y 150° C.; se prefiere trabajar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 30° C. y más.

145 También se prefiere ejecutar la polimerización en presencia de un diluyente inerte, como los descritos para su empleo en el procedimiento de preparación del iniciador.

150 El procedimiento de polimerización puede también ser ejecutado en presencia de compuestos polares añadidos, como por ejemplo aminas, éteres y similares, si así se desea. La cantidad de compuesto polar empleada puede variar dentro de amplios límites, pero, generalmente, estará comprendida entre aproximadamente 0,01 y 100 partes de compuesto polar cada 100 partes de monómero empleado.

155 La cantidad de iniciador multifuncional que hay que emplear en el procedimiento de polimerización está comprendida entre aproximadamente 0,25 y 200, y preferiblemente entre 1 y 100 miliequivalentes de litio cada 100 gramos de monómeros (meqcm). Los miliequivalentes de litio pueden ser 160 determinados convenientemente mediante una titulación de alcalinidad de un volumen conocido de mezcla de reacción que contiene el iniciador multifuncional. Dicha titulación de alcalinidad emplea un ácido estandarizado, por ejemplo HCl,

375988



165 y un indicador como, por ejemplo, fenolftaleína para deter-
 minar el punto final de la titulación. La normalidad alcali-
 na así obtenida proporciona un valor para los miliequiva-
 les de litio por mililitro de mezcla de reacción que contie-
 ne el iniciador multifuncional. La concentración (normali-
 dad) de alcalinidad así determinada es empleada luego para
 170 cargar una cantidad conocida de miliequivalentes de litio
 en recetas de polimerización que emplean el iniciador multi-
 funcional de la presente invención.

175 Los polímeros preparados con los iniciadores de la
 presente invención pueden ser empleados en la fabricación de
 cubiertas de neumáticos de automóviles, tubos, correas, jun-
 tas, suelas de zapatos, recipientes y similares. También pue-
 den ser mezclados con conocidos agentes de curado, cargas,
 plastificantes, antioxidantes, estabilizadores y similares.


180 Los ejemplos siguientes ilustran la exposición an-
 terior, no debiéndose interpretar como una limitación a los
 materiales empleados en ellos, ni del alcance de la presente
 invención.

E J E M P L O 1

185 Se preparó un iniciador multifuncional empleando
 la receta siguiente de preparación:

	<u>Partes en peso</u>
Ciclohexano	175
Butadieno	100
<u>Sec.-butil-litio</u>	237
190 Temperatura, ° C.	70
Tiempo, horas.	2

Se cargó en el reactor, primero, una solución de sec.-butil-litio en ciclohexano (aproximadamente 1,5 m), se-

375986 

195 guida de la adición de 1,3-butadieno. Al final del período de reacción, se eliminó el ciclohexano del iniciador insoluble y se sustituyó con un volumen igual de n-hexano seco. Luego, se empleó esta dispersión de iniciador en n-hexano para la polimerización de isopreno según la receta de polimerización siguiente:

200		<u>Partes en peso</u>
	Isopreno	100
	Ciclohexano	790
	Iniciador	variable
	Modificador (n-butilbromuro)	variable
205	Temperatura, ° C.	70
	Tiempo, horas.	6

Primero se cargó en el reactor ciclohexano, seguido de una purga con nitrógeno. A continuación, se añadió isopreno seguido de la dispersión de iniciador. Luego, se reguló la temperatura sobre 70° C. durante el período de reacción. En las tandas 1 y 2, se añadió el modificador una vez que se advirtió la prueba de la polimerización, constituida por un aumento de la viscosidad de la mezcla, es decir, después de 2-4 horas. Al final del período de reacción, cada mezcla de reacción fué terminada por la adición de una solución al 10% en peso de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tercio-Butilfenol) en una mezcla al 50/50 en volumen de alcohol isopropílico/tolueno. La cantidad de esta solución antioxidante añadida era suficiente para proporcionar 1 parte de antioxidante cada 100 partes de polímero. Cada mezcla terminada fué agitada con alcohol isopropílico para precipitar el polímero, y el polímero de cada tanda fué separado y secado. Los resultados de estas tandas de polimerización están indicados en la Tabla I. Estos resultados demuestran que el iniciador de la presente invención puede ser empleado para la

225

polimerización de isopreno para obtener un alto cis-polímero y que pueden emplearse modificadores para regular el peso molecular del polímero

T A B L A I

230	Tanda	Iniciador	Modificador	Conv.	V.I.	Insaturación(4)		I.H.
	nº	meqcm (1)	mcm (2)	%	(5)	cis,%	3,4,%	(3)
	1	1,50	0,50	100	6,95	-	-	2,7
	2	1,75	0,50	100	6,90	-	-	2,7
	3	2,75	0	100	9,01	-	-	2,0
235	4	1,75	0	100	6,97	90	4,7	5,5

(1) meqcm = miliequivalentes de litio expresados en términos de sec.-butil-litio cada 100 gramos de monómero.

(2) mcm = gramos-milimoles cada 100 gramos de monómero.

(3) I.H. = índice de heterogeneidad.

240 (4) Microestructura determinada como se describe en la Patente USA 3.215.679, nota (A), columna 11.

(5) Viscosidad inherente determinada como se describe en la Patente USA 3.215.679, nota (B), columna 11.

E J E M P L O 2

245 Se polimerizó isopreno con un iniciador preparado según la receta de preparación de iniciador del Ejemplo.1. Se empleó el iniciador para la polimerización de isopreno según la receta de polimerización siguiente :

250	Ciclohexano, partes en peso	790
	Isopreno, partes en peso	100
	Iniciador, meqcm	1,4
	Tetraalilestaño (modificador), mcm	0,1
	Temperatura, ° C.	70
	Tiempo, horas.	6
255	Conversión, %	100

En esta tanda, se cargó primero ciclohexano en el reactor, seguido de una purga con nitrógeno. A continuación,

375986

26



se añadió isopreno seguido del tetraalilestaño y luego de la dispersión de iniciador. Se terminó la polimerización y se aisló el polímero como se describe en el Ejemplo 1. El poliiisopreno crudo contenía el 85% de insaturación en la configuración cis-1,4 y el 6,0% en la configuración 3,4. El polímero tenía una viscosidad inherente de 5,14 y una viscosidad Mooney, ML-4 a 100° C., de 76 y estaba libre de gel. Luego se mezcló el poliiisopreno empleando la siguiente receta para material de huella de cubiertas de automóviles.

Receta de mezcla

		<u>Partes en peso</u>
270	Poliisopreno	100
	IRB 2 (a)	50
	Oxido de cinc	3
	Acido esteárico	3
	Flexamina (b)	1
	Flexzone 3C (c)	2
275	Philrich 5 (d)	5
	Vultrol (e)	1
	Azufre	2,25
	NOBS Especial (f)	0,65

- (a) Negro de humo de horno del tipo de alta abrasión.
- 280 (b) Mezcla que contiene un 65% de un producto complejo de reacción de diarilamina-cetona y 35% de N,N'-difenil-p-fenilendiamina.
- (c) N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina.
- (d) Aceite altamente aromático, tipo 101 de ASTM D 2226-63T.
- 285 (e) N-nitrosodifenilamina.
- (f) N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfenamida.

==.==.==



T A B L A II

Datos de tratamiento (BR - Mezcladora Banbury)

290	Tiempo de mezcla, minutos	6,5
	Temperatura final, ° C.	149
	Mooney compuesta (ML-4 a 100° C.) (a)	66

Extrusiones a 121° C., matriz Garvey (b)

295	cm/min.	178
	gramos/minuto	118
	potencia (3 a 12)	6-
	Viscosidad (0 a 10)	8
	Dispersión, curado (0 a 105)	5

Propiedades físicas
(Curado 30 minutos a 145° C.)

300	Módulo 300%, kg/cm ² (c)	91
	Resistencia a la tracción, kg/cm ² (c)	252
	Alargamiento, % (c)	630
	Resistencia máxima a la tracción, a 93° C. kg/cm ² .	132
305	T, ° C. (d)	25
	Resiliencia, % (e)	72
	Dureza Shore A (f)	62

- 310
- (a) ASTM D 1646-63.
 - (b) Ind. Eng. Chem., 34, 1309 (1942)
 - (c) ASTM D 412-62T
 - (d) ASTM D 623-62
 - (e) ASTM D 945-59
 - (f) ASTM D 1706-61

315 Los resultados de la Tabla II del Ejemplo 2 demuestran que se preparó un compuesto para material de huella con buenas propiedades partiendo de un poliisopreno iniciado con un iniciador multifuncional de la presente invención.

E J E M P L O 3

320 Se empleó el iniciador del Ejemplo 1 de la presente invención para preparar copolímeros por bloques de butadie

3759²⁶86



no/estireno de elevada resistencia a la tracción, sin vulcanizar. Los copolímeros por bloques fueron preparados según la siguiente receta de polimerización :

Receta de polimerización

325	1,3-butadieno, partes en peso	60
	Estireno, partes en peso	40
	Ciclohexano, partes en peso	790
	Tetrahidrofurano (THF), partes en peso	variables
	Iniciador, meqcm	5,0
330	Temperatura, ° C.	70
	Tiempo, horas.	
	polimerización de butadieno	variables
	polimerización de estireno	1

En estas tandas, se cargó primero en cada reactor

335 ciclohexano, seguido de una purga con nitrógeno. Luego se añadió butadieno y, por fin, THF y el iniciador. La temperatura fué regulada sobre 70° C. y el butadieno fué polimerizado durante el período de tiempo deseado. Entonces, se añadió estireno y se polimerizó a 70° C. durante 1 hora. Cada

340 una de las polimerizaciones fué terminada y los polímeros fueron aislados como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados de la polimerización y las propiedades del polímero están indicados en la Tabla III.

==.==.==

T A B L A III

Tanda nº	THF pcm (a)	Polim. Bd (b) tiempo, horas	Conv. %	V.I. (c)	Res. a la tracción sin vulc. kg/cm ² (d)	Alargamiento % (d)
345	1,0	2,0	100	2,10	220	1250
350	2,0	1,5	id.	2,17	205	1350
	3,0	1,0	id.	2,01	193	1000

- (a) pcm = partes en peso cada 100 partes en peso de monómeros.
- (b) Bd = polimerización de 1,3-butadieno.
- (c) V.I. = viscosidad inherente. Todos los polímeros estaban libres de gel.
- (d) ASTM D 412-62T.

355

Los resultados indicados anteriormente demuestran que, mediante el uso de un iniciador de la presente invención, se prepararon copolímeros por bloques de elevada resistencia a la tracción, sin vulcanizar. La elevada resistencia a la tracción en estado sin vulcanizar es un resultado de bloques de estireno terminales en tales polímeros. Los polímeros por bloques de butadieno/estireno producidos en las mismas condiciones con un iniciador de organomonilitio tienen, en estado sin vulcanizar, resistencias a la tracción que son demasiado bajas para medir. Las altas resistencias a la tracción, en estado sin vulcanizar, indicadas anteriormente proporcionan una ulterior demostración de que los iniciadores de la presente invención contienen cuando menos dos litios por molécula de iniciador.

360

365

370

E J E M P L O 4

Se colocó en un tubo una muestra del iniciador preparado según el Ejemplo 1 y se eliminó bajo vacío la fase líquida. El residuo sólido fué hidrolizado con óxido de deuterio en exceso (D₂O). Los productos hidrocarbonados de esta hidrólisis fueron analizados por una combinación de cromatógrafo de gas, espectrómetro de masa y memorizador de espectro

375



380 de masa. Este análisis reveló que el producto hidrocarbonado de la hidrólisis anterior contenía un 70% en peso de monoolefinas con 8 átomos de carbono y un 30% en peso de hidrocarburos saturados con 12 átomos de carbono. Además, las monoolefinas C_8 contenían en promedio cuando menos 1,7 átomos de deuterio por molécula. Aun cuando en este análisis no pudo determinarse el contenido de deuterio de los hidrocarburos

385 C_{12} este producto era derivado evidentemente de la adición de dos moles de sec.-butil-litio a un mol de 1,3-butadieno, por lo que contenía cuando menos dos litios por molécula del producto de reacción C_{12} . Como las monoolefinas C_8 obtenidas en la hidrólisis con D_2O contenían aproximadamente dos deuterios por molécula, eran derivadas de compuestos que también

390 contenían dos litios por molécula. El producto C_8 en la reacción de sec.-butil-litio con 1,3-butadieno era derivado aparentemente de la adición de un mol de sec.-butil-litio a un mol de 1,3-butadieno seguida de - o sucesiva a - una reacción

395 de metalación en la cual un hidrógeno de la fracción de molécula de 1,3-butadieno había sido sustituido por un átomo de litio.

400 Los resultados del análisis demuestran que los iniciadores de la presente invención contenían cuando menos dos litios por molécula de iniciador.

405 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La entidad solicitante se reserva el derecho de



26A

410 obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por aquellas mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

415 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

420 1). Procedimiento de preparación de iniciadores multifuncionales de polimerización, partiendo de un compuesto de organomonolitio, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto tiene la fórmula R Li, donde R es un radical de alquilo secundario o terciario, cicloalquilo o aralquilo, con 3 a 12 átomos de carbono, haciéndose reaccionar dicho compuesto con 1,3-butadieno y siendo de 425 2:1 a 4:1 la relación molar entre dicho compuesto y el butadieno.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la reacción es ejecutada a una temperatura comprendida entre 0° y 150° C.

430 3). Procedimiento según la reivindicación 1) o 2), caracterizado por el hecho de que la reacción es ejecutada en presencia de un hidrocarburo inerte como diluyente.

4). Procedimiento según la reivindicación 3), ca-

375986
26 APR 1944

435 racterizado por el hecho de que dicho diluyente es un hidro-
carburo alifático, cicloalifático o aromático con 4 a 10 áto-
mos de carbono por molécula.

440 5). Procedimiento según la reivindicación 3) o 4),
caracterizado por el hecho de que la concentración del com-
puesto de organolitio en la mezcla de reacción es de 1 a
4 moles.

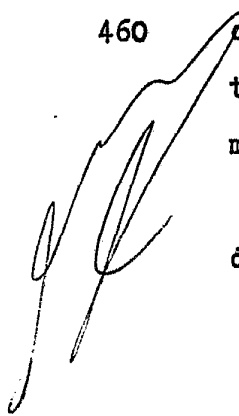
6). Procedimiento según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que di-
cho compuesto de organolitio es sec.-butil-litio.

445 7). Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 3) a 6), caracterizado por el hecho de que dicho di-
luyente es ciclohexano.

450 8). Procedimiento de homopolimerización de un monó-
mero de dieno conjugado con 4 a 12 átomos de carbono por mo-
lécula o un monómero de hidrocarburo aromático monovinílico
con 8 a 24 átomos de carbono por molécula, o de copolimeri-
zación de dos o más de tales monómeros en presencia de un
iniciador que contiene litio, caracterizado por el hecho de
prepararse dicho iniciador según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones.

455 9). Procedimiento según la reivindicación 8), ca-
racterizado por el hecho de que la polimerización es ejecu-
tada a una temperatura comprendida entre -70 y +150° C.

460 10). Procedimiento según la reivindicación 8) o 9)
caracterizado por el hecho de que la concentración del ini-
ciador en la mezcla de reacción inicial está comprendida en-
tre 0,25 y 200 miliequivalentes de litio cada 100 gramos de
monómeros.



11). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 8) a 10), caracterizado por el hecho de polimeri-

37598

26



465 zarse isopreno.

12). Procedimiento según la reivindicación 11), caracterizado por el hecho de emplearse como modificador n-butil-bromuro o tetraalilestaño.

470

13). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8) a 12), caracterizado por el hecho de añadirse una amina o un éter a la mezcla de reacción de polimerización.

14). Procedimiento según la reivindicación 13), caracterizado por el hecho de que el compuesto añadido es tetrahidrofurano.

475

15). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8) a 10), 13) y 14), caracterizado por el hecho de que se polimerizan en secuencia, para obtener un copolímero por bloques, 1,3-butadieno y estireno.

480

16). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE INICIADORES MULTIFUNCIONALES DE POLIMERIZACIÓN". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 795.365 de fecha 30 de enero de 1.969.

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 28 de Enero de 1.970.

P. A.

Modesto Polo

P. P.