

380726

P.- 44.925

6669-SP

380726



Memoria descriptiva

SECCION	
CLASE	008 C08
SUBCLAS	7 D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERA RESISTENTE AL ENVEJECIMIENTO"

(Clase Internacional C08g)

380726



5 La presente invención se relaciona con resis-
tes al envejecimiento, composiciones polímeras resis-
tes al envejecimiento, y procedimientos para preparar di-
chos resistentes al envejecimiento y composiciones resis-
tentes al envejecimiento. Más particularmente, la presen-
te invención se relaciona con composiciones polímeras que
poseen un alto grado de resistencia a los efectos perjudi-
ciales del envejecimiento oxidativo a través de un perio-
do prolongado de tiempo, aún después de haberse sometido
10 a dichas composiciones a solventes que extraerían por lo
menos una parte de muchos resistentes al envejecimiento -
convencionales al utilizarlos para estabilizar composicio-
nes polímeras.

15 En esta descripción y en las reivindicaciones -
que se acompaña, bajo la expresión "resistente", cuando -
se usa esta palabra como sustantivo, debe entenderse cual-
quier sustancia, composición o similar que se emplea para
comunicar resistencia al envejecimiento a otras sustan- -
cias, composiciones y similares que carecen, por si so- -
20 las, de dicha propiedad de resistencia al envejecimien- -
to.

25 Se sabe que esencialmente todos los tipos de go-
ma, tanto naturales como sintéticas, y particularmente --
las gomas formadas a partir de dienos, son susceptibles -
al deterioro resultante de una exposición prolongada al -
envejecimiento oxidativo. Los entendidos en la tecnolo-
gía de los polímeros, han dedicado considerables esfuer-
zos para desarrollar diversos estabilizadores que inhiban
eficazmente los efectos adversos del envejecimiento de --
30 composiciones polímeras. Lamentablemente, muchos de los



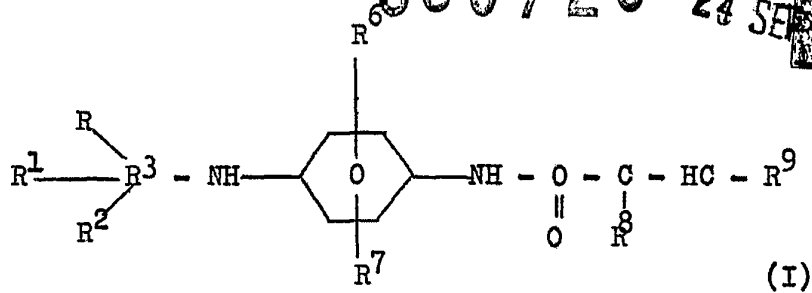
estabilizadores comercialmente aceptados pueden volatilizarse cuando se expone los productos polímeros a temperaturas elevadas durante periodos prolongados de tiempo. - Además, son más bien rápidamente extractables de composiciones polímeras, por lavados repetidos con soluciones de
5 tergentes acuosas o solventes orgánicos. Se encuentran comúnmente estas condiciones severas en el caso de prendas de vestir que contienen goma, cuando se las somete a frecuentes lavados o limpieza en seco.

10 En consecuencia, una de las finalidades de la presente invención es proveer resistentes al envejecimiento y composiciones polímeras que son resistentes al envejecimiento oxidativo. Otra finalidad de la presente invención es proveer procedimientos para preparar resistentes
15 al envejecimiento y composiciones polímeras resistentes al envejecimiento, y compuestos intermediarios que son apropiados para preparar dichas composiciones. Otra finalidad de la presente invención es proveer composiciones polímeras que son altamente resistentes al envejecimiento oxidativo a temperaturas elevadas, aún después de
20 repetidas exposiciones a soluciones detergentes acuosas o fluidos para limpieza en seco. Otra finalidad de la presente invención es proveer polímeros que poseen anti-oxidantes químicamente unidos a los mismos.

25 De acuerdo con la presente invención, se prepara composiciones polímeras resistentes al envejecimiento polimerizando ciertos compuestos que contienen nitrógeno, ya sea solos o con uno o más comonomeros. Se elige los compuestos amina a los cuales se puede utilizar en esta
30 manera, del grupo que consiste en (A) amidas que tienen -

380726

24 SEP

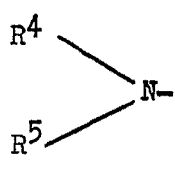


5

10

15

donde R^3 es un radical arilo, se elige R y R^1 del grupo que consiste en hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y radicales alcóxilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, se elige R^2 del grupo que consiste en hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, radicales alcoxilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y un radical que tienen la siguiente fórmula estructural:



20

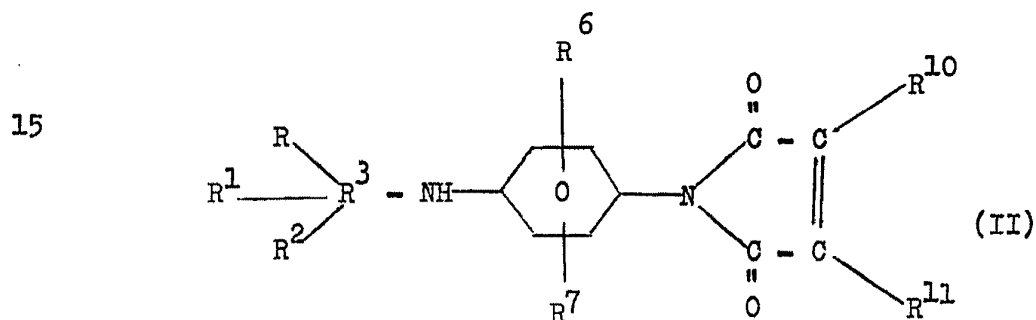
25

30

donde se elige R^4 del grupo que consiste en radicales alquilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono, radicales cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, radicales arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono y radicales aralquilo que tienen 7 a 13 átomos de carbono, y se elige R^5 del grupo que consiste en hidrógeno y radicales alquilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono, y en que R^6 y R^7 son radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, se elige R^8 del grupo que consiste en hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, radicales



arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono, radicales --
 aralquilo que tienen 7 a 13 átomos de carbono, radica--
 les cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, --
 radical carboximetilo y radicales carbalcoximetilo, y --
 5 se elige R⁹ del grupo que consiste en hidrógeno, radica
 les alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, radica--
 les arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono, radica--
 les cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, --
 radical carboxilo y radicales carbalcoxilo, y (B) imi--
 10 das elegidas del grupo que consiste en (1) compuestos --
 que tienen la siguiente fórmula estructural:



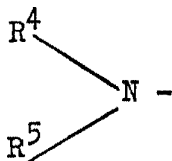
20 donde R, R¹, R², R³, R⁶ y R⁷ están de acuerdo con lo --
 aquí definido para la fórmula estructural (I), y en que
 se elige R¹⁰ y R¹¹ del grupo que consiste en hidrógeno --
 y radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono,
 25 y (2) compuestos que tienen la siguiente fórmula estruc-
 tural:

30



donde R^{17} es un radical alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

En las fórmulas estructurales I, II y III, R^3 es de preferencia un radical fenilo aunque puede ser cualquier otro radical arilo, tal como un radical naftilo. Cuando R^2 es un radical que tiene la fórmula estructural:



R^2 se encuentra de preferencia en la posición para. De preferencia se elige R^6 y R^7 del grupo que consiste en hidrógeno y metilo. En la fórmula estructural (I), se elige de preferencia R^8 del grupo que consiste en hidrógeno y metilo. R^{16} y R^{17} , en los radicales carbalcoximetilo y carbalcoxilo preferidos, son de preferencia respectivamente radicales metilo o etilo.

Amidas representativas que se pueden utilizar en la presente invención son las siguientes:

N-(4-anilino)fenil) acrilamida

N-(4-anilino)fenil) metacrilamida

N-(4-anilino)fenil) cinamamida

N-(4-anilino)fenil) crotonamida

N-[4-(4-metilanilino)fenil]acrilamida

N-[4-(4-metilanilino)fenil]metacrilamida

N-[4-(4-metoxianilino)fenil]acrilamida

N-[4-(4-metoxianilino)fenil]metacrilamida

380726



N-[4-(4-metoxianilino)fenil] acrilamida
N-[4-(4-etoxianilino)fenil] metacrilamida
N-[4-(4-N,N-dimetilaminoanilino)fenil] acrilamida

5

Acido N-(4-anilino)fenil maleámico
Acido N-(4-anilino)fenil itaconámico
Acido N-[4-(4-metil)anilino]fenil maleámico
Acido N-(4-anilino)fenil citraconámico

10

Imidas representativas que se pueden utilizar -
en la presente invención son las siguientes:

15

N-(4-anilino)fenil maleimida
N-(4-anilino)fenil itaconimida
N-(4-anilino)fenil citraconimida
N-[4-(4-metil)anilino]fenil maleimida
N-[4-(4-metoxianilino)fenil] itaconimida
N-[4-(4-metoxianilino)fenil] maleimida
N-[4-(4-metoxianilino)fenil] itaconimida
N-[4-(4-etoxianilino)fenil] maleimida
N-[4-(4-etoxianilino)fenil] itaconimida

20

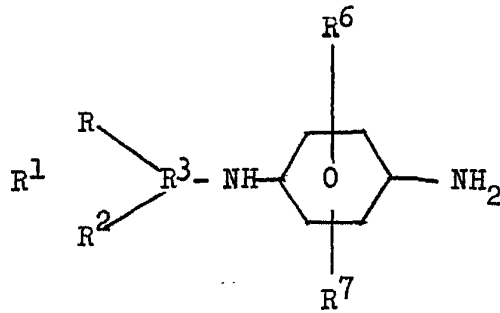
N-[4-(4-etoxianilino)fenil] citraconimida
N-(4-anilino)fenil maleimida
N-[4-(4-N,N-dimetilaminoanilino)fenil] maleimida.

25

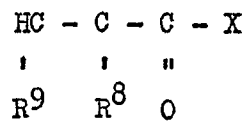
El método para preparar las amidas e imidas no
es crítico para el comportamiento de estos compuestos al
poner en práctica la presente invención.

Se puede preparar las amidas haciendo reaccionar, normalmente en cantidades molares sustancialmente iguales, una amina de la estructura:

30



10 con un haluro de ácido de la estructura:



15 donde R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ están de --
 acuerdo con lo definido aquí más arriba, y en que se eli-
 ge X del grupo que consiste en radicales cloruro y bromu-
 ro, en presencia de un agente absorbente de ácido que pue-
 de ser una sal inorgánica, por ejemplo carbonato de sodio,
 20 o una amina terciaria orgánica, por ejemplo trietilami-
 na. Comúnmente se lleva a cabo la reacción mediante la -
 adición gota a gota de una solución del haluro de ácido -
 en un solvente aprótico a una solución de la amina que --
 contiene, en solución o en suspensión, un compuesto capaz
 25 de reaccionar con el haluro de hidrógeno que se forma du-
 rante la reacción. Se puede emplear un leve exceso de ha-
 luro de ácido. Comúnmente la reacción es exotérmica de -
 modo que la temperatura, durante la reacción, se mantiene
 a un máximo de 50° C mediante un baño de agua con hielo.-
 30 Se agita la mezcla de reacción durante 1 hora o más, des-
 pués de haberse completado la adición de haluro de ácido.

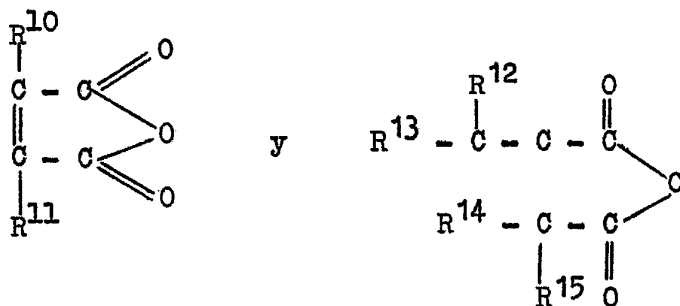
380726



Comúnmente el producto se precipita durante el curso de la reacción. Luego se le separa por filtración, se le seca y purifica de acuerdo con lo necesario.

Se prepara las imidas haciendo reaccionar, normalmente en cantidades molares sustancialmente iguales, una amina de la estructura descrita más arriba en la preparación de amidas con un anhídrido de ácido cíclico elegido del grupo que consiste en compuestos que tienen las siguientes fórmulas estructurales:

10



15

donde R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} y R^{15} están de acuerdo con lo definido más arriba, separando el ácidoámico que se forma, y deshidratando este compuesto con un agente deshidratante tal como anhídrido acético en una subsiguiente reacción. Se lleva a cabo la primera reacción mezclando la solución del anhídrido en un solvente inerte con una solución de la amina, también un solvente inerte. Se puede llevar a cabo la reacción a la temperatura ambiente. Se agita la mezcla de reacción durante varios minutos y es separa por filtración el producto que se ha precipitado, se le lava con solvente y se le seca. Se lleva

30



a cabo la segunda etapa calentando una mezcla del ácido
ámico intermediario con acetato de sodio y un considera--
ble exceso de anhídrido acético entre 60 y 80° C durante
un breve periodo de tiempo y vertiendo entonces en agua -
5 la mezcla de reacción. Se separa por filtración el pro--
ducto que se precipita, se le seca y se le purifica, si -
así fuera conveniente.

Ejemplos de aminas que se pueden utilizar para
preparar amidas e imidas son los siguientes:

10 4-aminodifenilamina
4-amino-4'-metil-difenilamina
4-amino-4'-metoxi-difenilamina
4-amino-4'-etoxi-difenilamina
4-amino-4'-(N,N-dimetilamino) difenilamina
15 4-amino-4'-isopropil-difenilamina.

Ejemplos de haluros de ácido que se pueden uti-
lizar para preparar amidas son los siguientes:

Cloruro de acrililoilo
Cloruro de metacrililoilo
20 Cloruro de crotonilo
Cloruro de cinamoilo
Bromuro de acrililoilo

Ejemplos de anhídridos ácido cíclicos que se --
25 pueden utilizar para preparar imidas, son anhídrido maléi-
co, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico.

Ejemplos de agentes deshidratantes que se pueden
utilizar para preparar imidas son anhídrido acético y an-
hídrido propiónico.

30 Se puede polimerizar las amidas e imidas mencio

380720

13 JUN



nadas más arriba, mediante técnicas conocidas de polimerización con radicales libres, mediante uno o más comonómeros que se sabe que polimerizan en sistemas de polimerización iniciada con radicales libres. Se puede llevar a cabo las polimerizaciones en sistemas del tipo en emulsión, en suspensión, en cuerpo o en solución. Pueden -- ser necesarios ciertos ajustes en la formulación y/o condiciones de polimerización, para obtener un régimen satisfactorio de formación de polímero, de acuerdo con la cantidad de resistentes al envejecimiento, de tipo monómero, que se incluye y los otros monómeros involucrados. Estos ajustes, cuando son necesarios, sirven para contrarrestar el efecto inhibitor del resistente al envejecimiento, de tipo monómero, y asegurar su solubilidad en el sistema. También pueden ser necesarios solventes para obtener una solubilidad apropiada de los monómeros entre sí como así también para solubilizar otros ingredientes cuando resulte necesario. En un sistema de polimerización en emulsión se puede emplear con ventaja algunos solventes, tales como metil etil cetona o alcohol isopropílico.

Ejemplos de iniciadores de radicales libres -- que resultan útiles para poner en práctica la presente invención, se encuentran los que se conocen como iniciadores "Redox", tales como combinaciones apropiadas de sales de hierro queladas, sulfoxilato de formaldehído sódico e hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno y de paramentano. Se puede usar también otros iniciadores tales como azoisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno u persulfato de potasio,



de acuerdo con el sistema particular de polimerización.

Ejemplos de comonómeros que son útiles para poner en práctica la presente invención, son hidrocarburos saturados polimerizables, tanto sustituidos como no sustituidos, que incluyen monómeros de dieno conjugado, tales como butadieno-1,3; 2-clorobutadieno-1,3; isopreno; piperileno y hexadienos; y monómeros de vinilo y vinilideno tales como estireno, α -metilestireno, divinil benceno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, vinilpiridina, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido metacrílico y ácido acrílico. Se puede emplear mezclas de los resistentes al envejecimiento monómeros y mezclas de los comonómeros. Normalmente la relación en peso de la carga de monómero es aproximadamente 0,10/99,9 a 10/90 ó aun -- 20/80 de resistente al envejecimiento monómero/comonómero. La relación puede ser incluso tan elevada como 30/70, 40/60, ó 50/50. Se prefiere una relación de carga de aproximadamente 0,5/99,5 a 5,0/95. Las relaciones varían de acuerdo con la cantidad de resistente al envejecimiento -- que se desea fijar, y de las relaciones de reactividad -- de los monómeros en el sistema particular de polimerización que se utiliza. Sin embargo, la relación puede ser aún mayor e incluso constituir la totalidad del monómero cargado, o sea que la relación puede ser 100/0.

De preferencia, el sistema de monómero contiene por lo menos 50 partes en peso, por cada 100 partes en peso de monómero en total, de por lo menos un dieno, de -- preferencia un dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno -



380726

o isopreno.

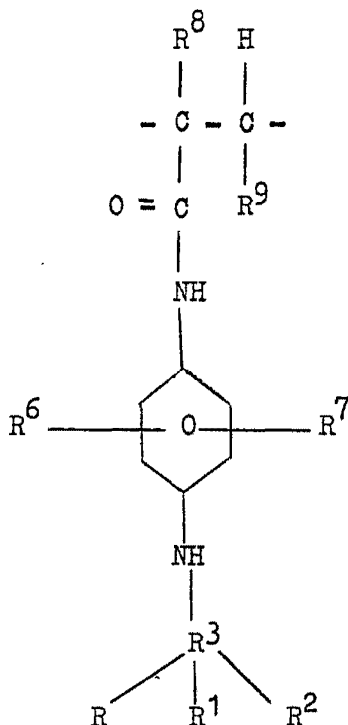
Una de las formas de llevar a la práctica la --
 presente invención involucra el uso de un sistema de monó-
 mero que está compuesto por aproximadamente 50 a 99,9 par-
 tes de por lo menos un monómero de dieno, de preferencia
 5 un dieno conjugado, 0 hasta aproximadamente 49,9 partes --
 de por lo menos un monómero elegido del grupo que consis-
 te en monómeros de vinilo y monómeros de vinilideno, y --
 aproximadamente 0,10 a 5,0 partes en peso de por lo menos
 10 un resistente al envejecimiento monómero, siendo todas --
 las partes en peso por cada 100 partes en peso de monóme-
 ro en total. De preferencia se utiliza por lo menos 0,5
 parte de resistente al envejecimiento monómero. Cuando --
 se utiliza por lo menos 0,5 parte del resistente al enve-
 15 jecimiento monómero, el límite superior para la gama de --
 monómero de dieno es 99,5 partes y el límite superior pa-
 ra la gama de monómero de vinilo y/o monómero de vinilide-
 no es 49,5 partes. El límite superior de la gama del re-
 sistente al envejecimiento monómero puede ser aún mayor --
 20 de 5,0, es decir 10, 20, 30 y aún 50.

Los polímeros resultantes de las polimerizacio-
 nes, con radicales libres, de sistemas monómeros que con-
 tienen los resistentes al envejecimiento monómeros de la
 presente invención, contienen unidades segméricas que tie-
 25 nen las siguientes estructuras. Cuando el resistente al
 envejecimiento monómero tiene una fórmula estructural de
 acuerdo con (I), la unidad segmérica tiene la siguiente --
 fórmula estructural:

30



5



(VI)

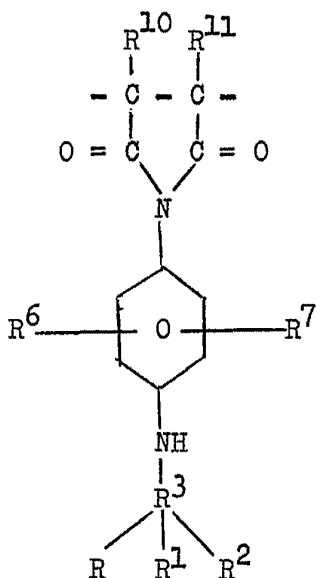
10

15

donde R, R¹, R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ están de acuerdo — con lo definido para la fórmula estructural (I).

Cuando el resistente al envejecimiento monómero tiene una fórmula estructural de acuerdo con (II), la unidad segmérica tiene la siguiente fórmula estructural:

20



(VII)

25

30



fluidos para limpieza en seco. Esta particularidad resulta especialmente significativa cuando se utiliza los polímeros para dorsos espumados para alfombras, y cuando se emplea polímeros en solución o en forma de látex para tratar telas, puesto que estos productos quedan a menurdo expuestos a soluciones detergentes acuosas o fluidos para limpieza en seco.

Una de las ventajas del presente procedimiento es que permite la preparación de polímeros preparados a partir de sistemas de monómeros que contienen monómeros de dieno y que contienen estabilizadores incluidos, sin la formación de gel apreciable, o sea que se puede preparar polímeros que están esencialmente libres de gel. La formación de gel resulta por lo general indeseable en un polímero, debido a que puede causar dificultades de tratamiento y puede afectar directa y/o indirectamente las propiedades físicas del polímero en su forma vulcanizada. Normalmente es deseable un contenido de macro gel menor del 50 %. De preferencia resulta deseable un contenido del gel menor del 10%. Más preferiblemente resulta deseable un contenido de gel inferior al 5%. El gel es la cantidad de polímero que resulta insoluble en un solvente orgánico tal como benceno. Una de las maneras para medir el contenido de gel consiste en disponer aproximadamente 0,20 a 0,30 g del polímero en 100 ml de benceno y permitir que la mezcla repose durante 48 horas. Se filtra entonces la mezcla a través de un alambre tejido de acero inoxidable de 100 mallas que tiene un diámetro del alambre de 1,14 mm. Se hace correr entonces sólidos sobre el filtrado para determinar la cantidad de polímero soluble.

380726

13 JUN



La cantidad de gel es la diferencia entre la cantidad de polímero introducido originalmente en el benceno y la cantidad de polímero soluble. El gel porcentual es 100 veces el peso del gel dividido por el peso de polímero original.

5

Para lograr una protección apropiada contra la degeneración, los polímeros deberán contener aproximadamente 0,10 a 10,0 partes en peso de la forma segmérica de la amida o imida por cada 100 partes en peso del polímero, aunque normalmente resulta satisfactorio aproximadamente 0,50 a 5,0 partes, y prefiriéndose aproximadamente 0,50 a 3,0 partes. Hasta tanto como 20,30, 50 y más partes -- del polímero pueden consistir en la unidad segmérica amida o imida, mientras que el límite inferior puede ser -- 0,50 a 0,10 parte y menos. En efecto, si así fuera conveniente, se puede producir polímeros que contienen 100 % de unidades segméricas amida y/o imida. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de resistente al envejecimiento fijado, se alteran correspondientemente las características físicas del polímero. Cuando se desea producir un polímero que es autoestabilizable y que retiene -- sustancialmente las propiedades físicas del comonomero -- o comonomeros, el polímero deberá normalmente contener no más de aproximadamente 10,0 partes en peso de la unidad -- segmérica amida y/o imida. Estos polímeros son de preferencia sólidos, aunque pueden ser también líquidos. Cuando se desea que el polímero actúe como resistente al envejecimiento polímero al cual se puede mezclar con polímeros no estabilizados, el polímero deberá contener normalmente cantidades mayores del resistente al envejecimiento

10

15

20

25

30



monómero, por ejemplo aproximadamente 10 a 100 partes. -
De preferencia, el resto del polímero está compuesto por
la forma segmérica de por lo menos un monómero de dieno -
conjugado y/o la forma segmérica de por lo menos un monó-
mero de vinilo. De preferencia, los polímeros contienen
5 por lo menos 50% en peso de la forma segmérica de un die-
no, de preferencia un dieno conjugado tal como butadieno
-1,3, o isopreno. Más preferidos son los polímeros que -
contienen aproximadamente 50 a 99,9 partes en peso de la
10 forma segmérica de por lo menos un dieno, de preferencia
un dieno conjugado, 0 hasta aproximadamente 49,9 partes -
en peso de la forma segmérica de por lo menos un monómero
elegido del grupo que consiste en monómeros de vinilo y -
monómeros de vinilideno, y 0,10 a 5,0 partes en peso de -
15 la forma segmérica de por lo menos un resistente al enve-
jecimiento monómero, siendo todas las partes en peso por
cada 100 partes en peso de polímero. De preferencia, el
polímero contiene por lo menos 0,5 parte de la forma seg-
mérica del resistente al envejecimiento monómero. Cuando
20 el polímero contiene por lo menos 0,5 parte de la forma -
segmérica del resistente al envejecimiento monómero, el -
límite superior para la gama de segmero de dieno es de ---
99,5 partes y el límite superior para la gama de segmero
de vinilo y/o segmero de vinilideno es 49,5 partes. El -
25 límite superior para la gama de la forma segmérica del re-
sistente al envejecimiento monómero puede ser aún mayor -
que 5,0, es decir 10, 20, 30 e incluso 50.

Todos los compuestos de amina aquí descritos, -
muchos de los cuales son nuevos compuestos, son capaces -
30 de estabilizar polímeros mediante su simple incorporación

380726

13



a los polímeros por medio de técnicas convencionales, por ejemplo adición a látex de polímero o por adición al polímero sólido en un molino o en un Banbury. Cuando se mezcla un polímero autoestabilizador con otros polímeros, --
5 especialmente cuando el polímero autoestabilizador contiene grandes cantidades de la forma segmérica del resistente al envejecimiento monómero, es necesario considerar -- los problemas de solubilidad involucrados al mezclar polímeros que no son similares.

10 Los polímeros a los cuales se puede proteger -- convenientemente mediante las amidas e imidas aquí descritas, son polímeros vulcanizados y no vulcanizados, susceptibles a la degeneración por oxígeno, tales como goma natural, balata, gutapercha y polímeros sintéticos gomosos
15 que contienen dobles enlaces carbono a carbono. Ejemplos representativos de polímeros sintéticos utilizados para -- poner en práctica la presente invención, son el policloro preno; homopolímeros de un 1,3-dieno conjugado tal como isopreno y butadieno, y en particular poli-isoprenos y --
20 polibutadienos que tienen esencialmente todas sus unidades repetitivas combinadas en una estructura cis-1,4; copolímeros de un 1,3-dieno conjugado tal como isopreno y butadieno, con hasta 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable tal como estireno y acrilonitrilo; goma
25 butílica, que es un producto de polimerización de una proporción principal de una mono-olefina y una proporción pequeña de una multiolefina tal como butadieno o isopreno; poliuretanos que contienen dobles enlaces carbono a carbono; y polímeros y copolímeros de mono-olefinas que con--

30



5 tienen poco a o ninguna no saturación, tales como polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado. Cuando se le agrega en forma libre, se puede utilizar normalmente 0,001 a 10,0% en peso del resistente al envejecimiento, es decir partes en peso que se basan en el peso del polímero, o sea 100 partes en peso del polímero, aunque la cantidad exacta de los resistentes al envejecimiento que se debe utilizar dependerá un poco de la naturaleza del polímero y de la severidad de las condiciones deteriorantes a las cuales se debe exponer el polímero. En polímeros no saturados, como los producidos a partir de dienos conjugados, la cantidad de resistente al envejecimiento que se necesita es mayor que lo necesario para un polímero saturado tal como polietileno. Se ha comprobado que una cantidad antioxidante eficaz de los estabilizadores descritos, en polímeros no saturados gomosos, está por lo general comprendida entre 0,05 y 5,0% en peso, es decir partes en peso en base al peso del polímero, aunque comúnmente se prefiere emplear 0,5 a 3,0% en peso, es decir partes en peso en base al peso del polímero. Se puede usar mezclas de los resistentes al envejecimiento.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la puesta en práctica de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes son en peso.

3D Una de las ventajas que se obtienen al combinar químicamente los resistentes al envejecimiento monómeros con los polímeros mediante técnicas de polimerización con radicales libres, contrariamente a incorporar físicamente el antioxidante, por ejemplo mediante técnicas de adición



al látex del polímero, molienda o tratamiento en Banbu-
- rying, es que el primer método, o sea la combinación quí-
mica, da por resultado un excelente color con respecto al
envejecimiento por calor.

5 Los Ejemplos 1 a 6 ilustran la preparación de -
resistentes al envejecimiento que se pueden utilizar para
estabilizar combinando físicamente los polímeros con los
mismos, o que se pueden emplear como monómeros, en siste-
mas de polimerización con radicales libres, para producir
10 polímeros autoestabilizadores.

EJEMPLO 1

15 Se prepara N-(4-anilino-fenil) acrilamida, agre-
gando una solución de 10 g de cloruro de acrilóilo en 50
ml de benceno a un frasco que contiene 18,4 g de p-amino-
fenilamina, 6 g de carbonato de sodio y 100 ml de benceno.
Se lleva a cabo la adición en 50 min entre 30 y 40° C. -
Se agita la mezcla durante otras 2 hr y se separa por fil-
20 tración el precipitado que se forma, se le lava íntimamen-
te con agua y se le seca. El rendimiento es 15,5 g (65
%), mientras que el punto de fusión del producto es 148-
150°C.

25

EJEMPLO 2

30 Se prepara ácido N-(4-anilino-fenil)maleánico,-
agregando 19,6 g de anhídrido maleico a una solución de -
38,8 g de p-aminodifenilamina en 100 ml de dioxano a la -



temperatura ambiente. Se separa por filtración el precipitado que se forma, y se le seca. El rendimiento es 56 g (99%), mientras que el punto de fusión del producto es 186-187°C.

5

EJEMPLO 3

Se prepara N-(4-anilino-fenil) maleimida, calentando una mezcla de 25 g de ácido N-(4-anilino-fenil) maléámico, 5,4 g de acetato de sodio y 90 g de anhídrido acético durante 10 min a 70°C. Se vierte entonces la mezcla en agua y se separa por filtración el precipitado que se forma, se le lava con agua y se le seca. El rendimiento es 22 g (94%), mientras que el punto de fusión del producto es 145 a 148°C.

10

15

EJEMPLO (4

Se prepara N-(4-anilino-fenil) cinamida agregando gota a gota una solución de 16,6 g de cloruro de cinamoilo en 50 ml de benceno a una mezcla de 18,4 g de p-aminodifenilamina, 6 g de carbonato de sodio y 200 ml de benceno. Se completa la adición en 1 hr entre 22 y 31°C, y se agita la mezcla de reacción durante otras 2 horas. Se separa por filtración el sólido que se precipita durante la reacción, se le lava íntimamente con agua, se le vuelve a filtrar y se le seca.

20

25

30

El rendimiento es 30 g (95%), mientras que el punto de fusión del producto es 165 a 170°C.

380726



EJEMPLO 5

5 Se prepara N-(4-anilino-fenil) crotonamida, agre-
gando gota a gota una solución de 10,5 g de cloruro de --
crotonilo en 150 ml de benceno a una mezcla de 18,4 g de
10 p-aminodifenilamina, 6 g de carbonato de sodio y 100 ml -
de benceno. Se completa la adición en 45 min entre 22 y
40° C. Se separa por filtración el sólido que se precipi-
ta durante la reacción, se le lava íntimamente con agua,-
se le vuelve a filtrar y se le seca. Con el producto se
15 forma entonces una lechada en benceno, se filtra y se se-
ca.

El rendimiento es 10,5 g (42%), mientras que --
el punto de fusión del producto es 125-127°C.

15

EJEMPLO 6

20 Se prepara ácido N-(4-anilino-fenil) itaconámico
vertiendo una solución de 22,4 g de anhídrido itacónico -
en 100 ml de benceno en una solución de 36,8 g de p-amino
difenilamina en 100 ml de dioxano. Se agita la mezcla du-
rante 30 min y se separa entonces por filtración el preci-
pitado que se ha formado, se le lava con benceno y se le
25 seca.

El rendimiento es 35,5 g (60%), mientras que el
punto de fusión del producto es 164 a 167°C.

Los siguientes Ejemplos 7 a 12 ilustran la prepa-
ración de polímeros que contienen resistentes al envejeci-
miento amida o imida, como parte de la cadena del políme-
ro.
30

EJEMPLO 7

Se lleva a cabo la siguiente polimerización en una botella de 113 g equipada con una tapa a rosca que -
5 contiene una junta de Teflon. A una solución de 0,8 g -
de dodecil bencen sulfonato de sodio, 0,026 g de la sal
de sodio de ácido naftalen sulfónico condensado, 0,08 g
de fosfato tripotásico y 38 ml de agua, se agrega 1 g --
de N-(4-anilino-fenil) maleimida. A esta mezcla se agre-
10 ga 6 gotas de dodecil mercaptano terciario, 5 g de acri-
lonitrilo y 15 g de butadieno. Se agrega entonces 3,5 -
ml de una solución que contiene 0,008 g de una solución
acuosa al 34% de una mezcla de 90/10 de sal tetrasódica -
de ácido etilen diamino tetra-acético y sal monosódica -
15 de N,N-di(α -hidroxietil) glicina, que en lo que sigue -
de denominará agente quelante, 0,008 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y -
0,006 g de sulfoxilato de formaldehído sódico disuelto -
en agua, seguido por la adición de 0,24 ml de una solu-
ción que contiene 0,012 g de hidroperóxido de p-mentano
20 disuelto en benceno. Se revuelca entonces la botella en
un baño de polimerización a 25° C durante 18 hr. La con-
versión es 20 %. se coagula el polímero agregando látex
a 250 ml de alcohol isopropílico. Se le lava entonces -
íntimamente con agua y se le deja secar.

25

EJEMPLO 8

Se sigue el mismo procedimiento que el descri-
to en el Ejemplo 7, con la excepción de que se sustituye
30

380726



la N-(4-anilino~~fenil~~) maleimida por 1 g de N-(4-anilino~~fenil~~) acrilamida. La conversión es 84,5%.

5 Se extrae durante 48 hr en metanol los políme-
ros secos de los Ejemplos 7 y 8 en un aparato del tipo - -
Soxhlet para separar cualquier resistente al envejecimien-
to monómero libre, se seca nuevamente y se disuelve enton-
ces en benceno. Se vierte las soluciones bencénicas en -
bandejas de aluminio y se deja evaporar el solvente. Se
10 dispone las películas resultantes en un aparato de absor-
ción de oxígeno. Se determina la cantidad de oxígeno ---
absorbido en un intervalo particular de tiempo y se la in-
dica en la siguiente Tabla I. El procedimiento de ensayo
está descrito más en detalle en INDUSTRIAL AND ENGINEERING
CHEMISTRY, Vol. 43, página 456 (1951) e INDUSTRIAL AND EN-
15 GINEERING CHEMISTRY, Vol. 45, página 392 (1953).

Se prepara y trata también un polímero de acuer-
do con lo descrito en los Ejemplos 7 y 8, con la excep- -
ción de que no se emplea amida ni imida en la formulación
de polimerización. Se reúne también datos de absorción -
de oxígeno para este polímero y se los indica en la Tabla
20 I.

Además, se ensaya tanto la N-(4-anilino~~fenil~~) -
acrilamida como la N-(4-anilino~~fenil~~) maleimida, como an-
tioxidantes convencionales en SBR 1006. Se disuelve en -
25 benceno el polímero SBR (1006) y se agrega las soluciones
bencénicas, de los precedentes resistentes al envejeci- -
miento, a porciones de las soluciones de SBR de modo de -
proveer 1,00 parte de los resistentes al envejecimiento por
cada 100 partes de polímero gomoso. Se emplea las solu-
30 ciones bencénicas para formar películas y se las ensaya -



en un aparato de absorción de oxígeno de acuerdo con lo -
descrito más arriba.

5

T A B L A I

Antioxidante	Horas hasta 1% de oxígeno no absorbido	
	Incluido a 90°C	SBR-1006 a 100°C
Nada (1)	1	-
N-(4-anilino-fenil) acrilamida ⁽²⁾	520	500
N-(4-anilino-fenil) maleimida ⁽³⁾	440	500

10

15

(1) (75/25) Butadieno/acrilonitrilo

(2) (75/25/5) Butadieno(acrilonitrilo/acrilamida)

(3) (75/25/5) Butadieno/acrilonitrilo/maleimida

20

EJEMPLOS 9 y 10

25

En la siguiente manera se lleva a cabo las copolimerizaciones de los Ejemplos 9 y 10.

Se carga las cantidades de ingredientes, que se enumeran a continuación, en botellas de 113 g provistas de tapas a rosca, de acuerdo con el Ejemplo 7.

30

380726

13



	<u>Ejemplo 9</u>	<u>Ejemplo 10</u>	
	(partes)	(partes)	
5	Isopreno	20	19
	Acrilonitrilo	-	1
	Metil etil cetona	3	-
	Metanol	3	6
	Cloruro de amonio	0,002	-
	N-(4-anilino fenil)maleimida	0,2"	-
10	N-(4-anilino fenil) acrilamida	-	0,2
	HCl	-	(4)
	70% H ₂ O ₂	0,08	0,08

(4) 0,1 equivalente molar de HCl agregado por mol de N-(4-anilino fenil)acrilamida

15

20

25

30

Se cierra herméticamente las botellas y se las revuelca en un baño de agua a 80°C durante 17 hr, después de lo cual se las retira del baño y se las enfría en un refrigerador. En cada botella se dispone otra 0,08 parte de H₂O₂ al 70 %. Después de revolcarlas durante otras 17 hr en el baño de agua a 80°C, se enfría nuevamente las botellas en un refrigerador. Se evapora hasta sequedad una pequeña alícuota de cada una para determinar la conversión. La conversión para el Ejemplo 9 es 30% y la conversión para el Ejemplo 10 es 38,3%.

Al polímero líquido de cada polimerización se le aísla y purifica mediante el siguiente procedimiento. Se vierte los contenidos de cada una de las botellas de polimerización en vasos separados que contienen 200 ml de



metanol. Se agita íntimamente las mezclas y se deja sedimentar los polímeros líquidos. De cada una se decanta el suero sobrenadante y se disuelve el polímero en 50 ml de benceno. Nuevamente se precipita cada polímero líquido agregando 200 ml de metanol y se decanta el líquido sobrenadante. Se redisuelve cada polímero y se le precipita con metanol una totalidad de tres veces. En un horno a presión reducida, a 50°C, se secan los polímeros líquidos viscosos lechosos. Se disuelve 3 g de cada polímero líquido en 25 ml de benceno y se agrega 0,2 g de toluendiisocianato. Se vierte entonces la mitad de la solución en cada una de dos bandejas de aluminio cuyo peso se determina. Se deja reposar las bandejas bajo una cubierta a la temperatura ambiente hasta que se ha evaporado el benceno y se las dispone entonces en un horno a 55°C durante 72 hr. A las películas así curadas se las dispone entonces en el aparato de absorción de oxígeno y se las ensaya en la misma manera que a los polímeros de los Ejemplos 7 y 8. En la Tabla II se indica los resultados.

T A B L A II

<u>Ejemplo</u>	<u>Antioxidante</u>	<u>Horas hasta 1% de oxígeno no absorbido a 90°C</u>
9	N-(4-anilino-fenil) maleimida (5)	107
10	N-(4-anilino-fenil) acrilamida (6)	103

380726



- (5) - (100/1) isopreno/maleimida
 (6) - (95/5/1) isopreno/acrilonitrilo/acrilamida

5 Se prepara un polímero de poli-isopreno esencialmente en la misma manera que el polímero del Ejemplo 9. El polímero absorbe 1% de oxígeno en 1,75 horas a 90° C.

10

EJEMPLO 11

Se emplea la siguiente formulación para preparar un terpolímero de butadieno/estireno/acrilamida.

15

	<u>Partes</u>
Butadieno	75
Estireno	25
20 N-(4-anilino)fenil) acrilamida	2,5
Dodecil mercaptano terciario	0,24
Mezcla 50/50 de un jabón de potasio de un ácido de colofonio desproporcionado y un jabón de sodio de un ácido graso	4,5
Fosfato tripotásico	0,25
25 S _g l de sodio de ácido naftaleno sulfónico condensado	0,08
Agua	200
Na ₂ S ₂ O ₄	0,056
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,015
30 Agente quelante	0,070

380726

10

Partes

Sulfoxilato de formaldehído sódico	0,050
Hidroperóxido de paramentano	0,12

5

Se carga estos ingredientes en una botella de 113 g equipada con una tapa a rosca y una junta de cierre autohermético de manera de poder retirar alícuotas mediante una aguja hipodérmica, en una cantidad igual a $\frac{1}{5}$ del peso de la formulación, gramos. Se utiliza el siguiente procedimiento. Se disuelve la N-(4-anilino-fenil) acrilamida en metil etil cetona para producir una solución al 4%. Se disuelve el jabón, K_3PO_4 y la sal de sodio de ácido naftalen sulfónico condensado, en 75 % de agua y se dispone en la botella. Se agrega la mitad del estireno que contiene el dodecil mercaptano terciario y la solución de la acrilamida. Se agrega el butadieno con un leve exceso y se deja descargar el exceso de modo de eliminar el aire de la botella antes de proceder al cierre hermético. En el resto del agua se disuelve el agente quelante $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2S_2O_4$ y el sulfoxilato de formaldehído sódico, y se lo agrega a la botella mediante una jeringa hipodérmica. Se coloca entonces la botella en un baño de agua a $5^{\circ}C$ y se la revuelca durante aproximadamente $\frac{1}{2}$ hr. Mediante la jeringa hipodérmica se agrega entonces el resto del estireno que contiene el hidroperóxido de paramentano y se revuelca las botellas durante 65 hr a $5^{\circ}C$. Se comprueba que la conversión final es 65%.

30

Se obtiene el polímero, bajo la forma de una miga de tamaño pequeño de partícula, vertiendo los conte-

380726 13



5 nidos de la botella lentamente en 600 ml de metanol. --
Puesto que el líquido sobrenadante es turbio, se agrega --
10 ml de H_2SO_4 1,0N para hacerlo ácido. Esto proporciona
una miga de color azul claro en un líquido sobrenadante --
claro. Se decanta el líquido y se le reemplaza con 800 --
ml de alcohol isopropílico acidificado para separar los --
monómeros no polimerizados y otros ingredientes que no --
son goma. Se lava la miga una vez más con metanol y se --
la seca en un horno a presión reducida. ..

10

EJEMPLO 12

15 En la misma manera que el polímero del Ejemplo
11 se prepara un copolímero de butadieno/acrilonitrilo --
(67/33) que contiene N-(4-anilino-fenil) acrilamida, con --
la excepción de que se disuelve el dodecil mercaptano ter-
ciario y el hidroperóxido de para-metano en porciones de
20 acrilonitrilo, y se aumenta la cantidad de hidroperóxido
de para-metano a 0,6 parte por cada 100 de la mezcla bu-
tadieno/acrilonitrilo. Se carga suficiente cantidad de --
la solución de acrilamida al 4% en metil etil cetona de --
modo de suministrar 1,88 partes de la acrilamida por cada
100 partes de la mezcla butadieno/acrilonitrilo. Se lle-
25 va a cabo esta polimerización a 20° C durante 4,5 hr, des-
pués de lo cual se alcanza una conversión del 70%. Se --
recupera el polímero en la manera descrita en el Ejemplo
11.

30 Se extrae los productos de ambos Ejemplos 11 y
12 en la misma manera que los polímeros de los Ejemplos --



7 y 8. Se ensaya entonces los polímeros purificados de los Ejemplos 11 y 12 en un equipo de absorción de oxígeno en la misma manera que los polímeros de los Ejemplos 7, - 8, 9 y 10. En la Tabla III se indican los resultados.

5

T A B L A III

Ejemplo	Antioxidante	% de oxígeno absor- bido a 100°C	Hr
11	N-(anilino-fenil)acrilamida ⁽⁷⁾	0,6	330
12	N-(anilino-fenil)acrilamida ⁽⁸⁾	0,78	358
15	(7) (75/25/2,5) butadieno/estireno/acrilamida		
	(8) (67/33/1,88) butadieno/acrilonitrilo/acri- lamida		

Si se lleva a cabo las polimerizaciones de los Ejemplos 11 y 12 en ausencia de la acrilamida mencionada más arriba, será de esperar que los polímeros absorberan 1% de oxígeno en menos de 5 hr a 100°C.

Se lleva a cabo una polimerización similar a la del Ejemplo 11, con la excepción de que se carga solamente 1,25 partes de 4-(anilino-fenil)acrilamida. El polí-
mero extraído absorbe 1% de oxígeno a 100°C en 323 hr.

Se ensaya también N-(4-anilino-fenil)cinamami-
da, N-(4-anilino-fenil)crotanamida, ácido N-(4-anilino-fenil)itaconámico y ácido N-(4-anilino-fenil)maleámico ---
como antioxidantes convencionales en SBR 1006 al nivel de

38072619 JUN 1961



1,0 parte, en la misma manera que la N-(4-anilino-fenil) -
acrilamida y N-(4-anilino-fenil) maleimida según se descri-
bió más arriba. Los resultados están indicados en la Ta-
bla IV.

5

T A B L A IV

10	Antioxidante	Horas hasta 1% de oxí- geno absorbido a 100°C
	N-(4-anilino-fenil) cinamamida	560
	N-(4-anilino-fenil) crotonamida	640
	Acido N-(4-anilino-fenil) itaconámico	532
15	Acido N-(4-anilino-fenil) maleámico	644

20

25

30

Estos datos demuestran que las amidas e imidas
aquí descritas son capaces de proveer composiciones polí-
meras resistentes al envejecimiento ya sea polimerizando
la amida y/o imida en un sistema de polimerización con ra-
dicales libres juntamente con comonomeros, o bien incorpo-
rando las amidas y/o imidas a los polímeros mediante téc-
nicas convencionales. Es decir, los resistentes al enve-
jecimiento proveen protección ya sea que se encuentren en
condición libre o fijada. Cualquiera de los resistentes
al envejecimiento monómeros, los comonomeros o los políme-
ros, descritos más arriba, pueden sustituir a sus contra-
partes en los ejemplos prácticos precedentes de modo de -
proveer composiciones polímeras resistentes al envejeci-



miento. Además, se puede emplear también sistemas de polimerización con radicales libres distintos de los sistemas en emulsión y en solución, por ejemplo sistemas en -- suspensión con radicales libres. Si así fuera conveniente, el sistema de monómero puede consistir por entero en el o los monómeros de resistente al envejecimiento. Naturalmente, los regímenes de polimerización y las cantidades de monómero fijado varían, de acuerdo con los monómeros usados. Además, el tamaño del reactor y el grado de agitación pueden afectar los regímenes de polimerización. Sin embargo, lo que posean una experiencia normal en la técnica podrán determinar las condiciones óptimas en base a los descritos más arriba, mediante experimentación de rutina.

Los polímeros autoestabilizadores pueden ser líquidos o sólidos, según ya se mencionó más arriba. Los pesos moleculares término medio ilustrativos están comprendidos entre 20.000 o incluso tan poco como 5000 hasta 100.000 y aún 200.000.

Las composiciones polímeras resistentes a el envejecimiento, a las cuales se prepara fijando químicamente los resistentes al envejecimiento o incorporándolos físicamente a los polímeros, son resistentes al envejecimiento ya sea que se encuentren en forma vulcanizada o no vulcanizada. Se las puede utilizar, de acuerdo con el polímero particular involucrado, en productos tales como cubiertas, productos de goma industrial, tales como correas de transmisión y mangueras, y artículos moldeados. Cuando la composición polímera contiene el resistente al envejecimiento como parte integral de la cadena del polí-

380726a JUN 1969



5 mero, resulta especialmente útil en aplicaciones en las -
cuales un producto se encuentra frecuentemente expuesto -
a soluciones detergentes acuosas o a fluidos para limpie-
za en seco, por ejemplo dorsos espumados para alfombras -
y en telas tratadas con polímero.

10 Aunque se ha descrito aquí ciertas formas re- -
presentativas de realización y detalles, con la finalidad
de ilustrar la presente invención, resultará evidente pa-
ra los entendidos en esta materia que es posible introdu-
cir en ella diversos cambios y modificaciones sin apartar-
se por ello del principio o alcance de la invención.

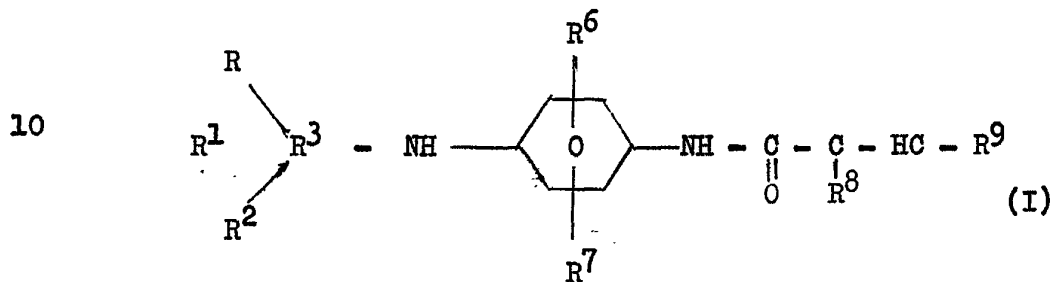
15 Esta solicitud que corresponde a la presentada
en los Estados Unidos de América, el 23 de junio de 1.969,
bajo el número 835.741, y el 23 de marzo de 1.970, bajo -
el número 22091, se acoge a los beneficios del artículo -
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20
- R E I V I N D I C A C I O N E S -
=====

25
30 Los puntos de Invención, propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención, en España, por veinte años, son los si-
tes:



1.- Un procedimiento para preparar una composición polímera resistente al envejecimiento, caracterizado por polimerizar, en un sistema de polimerización -- con radicales libres, un sistema de monómero que contiene (A) amidas que poseen la siguiente fórmula estructural



15 donde R^3 es un radical arilo, se elige R y R^1 del grupo que consiste en hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y radicales alcoxilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, se elige R^2 del grupo que consiste en hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 4 -

20 átomos de carbono, radicales alcoxilo que tienen 1 a 4 - átomos de carbono y un radicales que tiene la siguiente fórmula estructural:



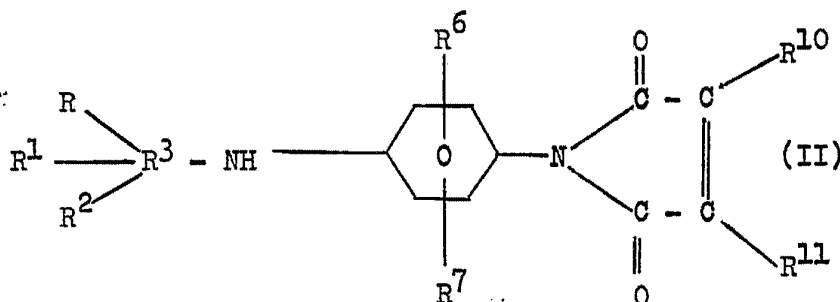
30 donde se elige R^4 del grupo que consiste en radicales alquilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono, radicales ci--

380726



5 cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, radica-
 les arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono y radicales
 aralquilo que tienen 7 a 13 átomos de carbono, y se eli-
 ge R⁵ del grupo que consiste en hidrógeno y radicales al-
 quilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono, y en que R⁶ y
 R⁷ son radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de car-
 bono, se elige R⁸ del grupo que consiste en hidrógeno, -
 radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, ra-
 dicales arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono, radi-
 cales aralquilo que tienen 7 a 13 átomos de carbono, ra-
 dicales cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono,
 radical carboximetilo y radicales carbalcometilo, y se -
 elige R⁹ del grupo que consiste en hidrógeno, radicales
 alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, radicales --
 arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono, radicales ci-
 cloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, radical
 carboxilo y radicales carbalcoxilo, (B) imidas que tie-
 nen la siguiente fórmula estructural:

20



25

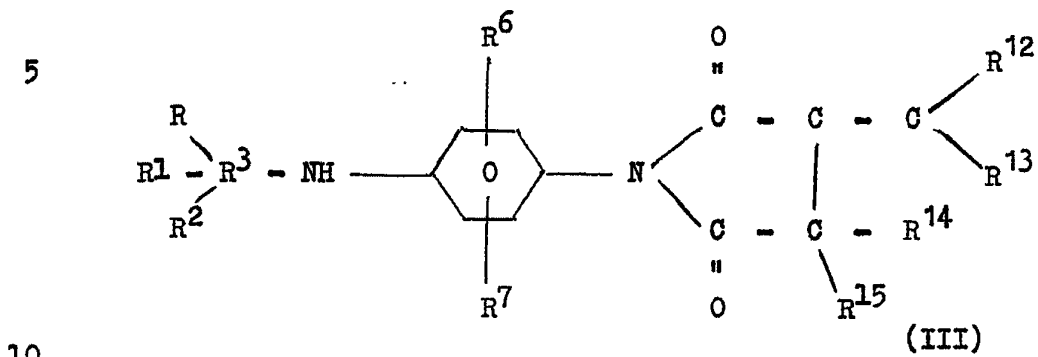
donde R, R¹, R², R³, R⁶ y R⁷ están de acuerdo con lo de-
 finido en la fórmula estructural (I) y en que se elige R¹⁰
 y R¹¹ del grupo que consiste en hidrógeno y radicales al-

30

Handwritten signature or initials.



quilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono o (C) imidas que tienen la siguiente fórmula estructural:



donde R, R¹, R², R³, R⁶ y R⁷ están de acuerdo con lo definido para la fórmula estructural (I), y en que se elige R¹², R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ del grupo que consiste en hidrógeno y radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el sistema de monómero contiene 0,10 a 10,0 partes en peso de por lo menos un monómero de acuerdo con la reivindicación 1 por cada 100 partes en peso de monómero en total.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el sistema de monómero contiene por lo menos 50 partes en peso de por lo menos un monómero de dieno por cada 100 partes en peso de monómero en total.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el sistema de monómero está compuesto por 50 a 99,9 partes de por lo menos un monómero de dieno, 0 a 49,9 partes de por lo menos un compuesto elegido del grupo que consiste en monómeros de vinilo y monómeros de vinilideno, y 0,10 a 5,0 partes en peso de por lo me-

38072613 JUN



nos un resistente al envejecimiento monómero, siendo todas las partes en peso por cada 100 partes en peso de monómero en total.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en que el monómero de dieno conjugado es 1,3 butadieno.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en que el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado.

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en que el monómero de dieno conjugado es 1,3 butadieno.

9.- Un procedimiento para preparar una composición polímera resistente al envejecimiento.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN. 1970

P.A.

Alberto de ~~Alvarez~~
Por Poderes

12-6-70
RMM