



SECCION TECNICA
ACIO
CO81
Sub. F

PATENTE DE INVENCION

=====
Case 33-A.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UNA
COMPOSICION MONOMERA DE DIENOS CONJUGADOS.

383 234

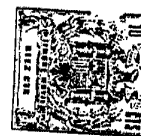
Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en: 1200 Firestone Parkway, Akron 17, Ohio 44317, EE.UU. de A.

=====
Fundamento de la invención

Campo de la invención.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la polimerización de dienos usando
5. una composición catalítica que comprende un compuesto

383234



de hidrocarburo sódico y un terc-alcóxido de potasio.

Arte anterior relacionado

- La polimerización de dienos conjugados puede efectuarse mediante una serie de métodos. Sin embargo, existen varias desventajas en los diversos métodos actualmente conocidos, incluyendo unas propiedades indeseables ó incontrolables en los productos, tales como falta de control del peso molecular, de la distribución de pesos moleculares y de la procesabilidad de los polímeros. Por ejemplo, el sistema catalítico denominado "Alfin", que ha sido estudiado intensamente, produce polibutadienos de un peso molecular de 5.000.000 aproximadamente ó más aún, que son difíciles de elaborar para uso comercial. Este sistema catalítico comprende generalmente alil-sodio, isopropóxido sódico y cloruro sódico. Existe una serie de referencias en la literatura que describen el proceso Alfin, siendo típico de las el artículo publicado en la revista Rubber Age, Vol. 94, octubre de 1963, páginas 87-92.
- 5.
- 10.
- 15.

- Este sistema catalítico Alfin efectúa una formación muy rápida de un polímero de peso molecular muy elevado, de 5.000.000 aproximadamente, con un 75 % aproximadamente del polímero en la configuración trans-1,4. En contraste, la polimerización mediante un alquil-sodio, tal como amil-sodio, produce una reacción de polimerización mucho más lenta, para dar un polímero que tiene hasta un 70 % de configuración 1,2, pero con un peso molecular demasiado bajo para las propiedades deseadas.
- 20.
- 25.

- Los polibutadienos preparados mediante el uso de n-butil-litio en n-hexano tienen aproximadamente del 8 al 10 % de configuración 1,2, del 53 al 54 % de configuración
- 30.



- trans-1,4 y del 35 al 37 % de configuración cis-1,4, cuyos polímeros no tienen suficiente configuración 1,2 para las propiedades deseadas. Usando modificadores ó disolventes polares, tales como éteres, aminas, etc., puede incrementarse el contenido en vinilo hasta el 50-70 %. Sin embargo, la distribución de pesos moleculares en tales casos es tan estrecha que proporciona una deficiente procesabilidad. Además, los modificadores polares actúan como terminadores de cadenas é impiden unos productos polímeros activos que pudieran acoplarse ó post-tratarse de otra manera para mejorar la procesabilidad. Esta es muy importante para la producción comercial de neumáticos de caucho. Entre otras desventajas, la deficiente procesabilidad tiene por resultado una deficiente adherencia a los rellenos, proporcionando por lo tanto un pobre refuerzo.
- 5.
- 10.
- 15.

Unas temperaturas de transición vítrea elevadas en los polímeros de butadieno indican y acompañan generalmente a una buena tracción en húmedo. Los polímeros de butadieno en emulsión tienen temperaturas de transición vítrea bajas y una deficiente tracción en húmedo cuando se aplican a la fabricación de neumáticos.

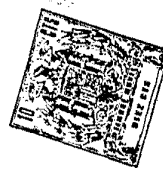
20.

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora que se producen polímeros dienicos conjugados de peso molecular controlable, amplia distribución de pesos moleculares, buena procesabilidad, elevadas temperaturas de transición vítrea y buena tracción en húmedo, mediante el uso de un sistema catalítico que comprende la combinación de (1) un alquil- ó aril-sodio y (2) un terco-alcóxido potásico. Puede hallarse presente en el sistema

25.

30.



catalítico un tercer componente, concretamente un haluro sodico, dependiendo del método usado en la preparación del alquil- ó aril-sodio.

5. La porción hidrocarburo del componente de hidrocarburo sódico tiene de 1 a 10 átomos de carbono y aún cuando pueden usarse grupos mayores, ello no tiene ninguna ventaja particular. La porción hidrocarburo es alquilo o arilo, incluyendo alcarilo o aralquilo, y el sodio puede fijarse a un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

10. Estos pueden prepararse mediante la reacción de sodio metálico con el correspondiente hidrocarburo. En los casos en que se desee preparar el hidrocarburo sódico libre del subproducto haluro sódico, ello puede hacerse preparándolo en un líquido que sea disolvente del hidrocarburo sódico pero no del haluro sódico, tal como éter dietílico,

15. tetrahidrofurano ú otro éter. Luego, una vez separada la sal de la solución por decantación o filtración, se añade un hidrocarburo de ebullición superior y se separa el éter por destilación, usando presión reducida para mantener baja la temperatura.

20. En el alcóxido potásico, es importante que el oxígeno del mismo esté fijado a un átomo de carbono terciario. La porción hidrocarburo de este alcóxido tiene ventajosamente de 4 a 10 átomos de carbono. Aunque pueden usarse grupos mayores aún, ello tampoco supone ninguna ventaja y los resultantes compuestos son más lentos en su actividad.

25. El t-alcóxido potásico se prepara mediante la reacción de potasio metálico con un alcohol terciario. Este se prepara ventajosamente de manera separada y se usa un exceso de potasio para asegurar que no quede ningún alcohol sin

30.



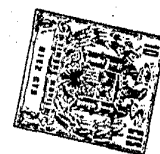
reaccionar que ulteriormente pudiera hacerlo con el sodio ó hidrocarburo sódico tras la mezcla de alcóxido potásico con él. Algunos t-alcóxidos potásicos, tales como el t-butóxido, son comercialmente obtenibles.

5. En esta combinación de catalizadores, el sistema es de máxima actividad cuando hay dos moles del terc-alcóxido potásico por mol del hidrocarburo sódico. Si hay una relación de un mol por mol, el catalizador es inadecuado y si hay un considerable exceso del alcóxido sobre la relación molar 2-1, el catalizador es mucho menos efectivo en comparación con la relación óptima 2-1. Sin embargo, al disminuir o aumentar la relación respecto a este valor óptimo, se produce cierta actividad, puesto que habrá por lo menos una porción del hidrocarburo sódico asociada a dos moles del alcóxido. Por consiguiente, es deseable mantenerse dentro del nivel de 1,5-2,5 moles de alcóxido potásico por mol de hidrocarburo sódico.
- 10.
- 15.

Si se halla presente un haluro sódico, generalmente será en la proporción depositada por la reacción de sodio con el halohidrocarburo, mediante la cual se forma el hidrocarburo sódico, de manera que generalmente hay un mol de haluro sódico por mol de hidrocarburo sódico. El haluro es generalmente el cloruro ó bromuro, puesto que éstos son más económicos que el fluoruro y el yoduro.

20. El catalizador puede prepararse a temperatura ambiente, pero preferiblemente a 0°C ó menos aún.

25. La eficacia del t-alcóxido como componente activo en el presente sistema catalítico es sorprendente, particularmente en vista de las enseñanzas contrarias al uso de t-alcóxidos en el sistema catalítico Alfin, expuestas en el
- 30.



- último párrafo de la página 637 del libro de Robert W. Lenz sobre "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Interscience Publishers, Nueva York (1969), donde se afirma, en una exposición de los sistemas catalíticos Alfin, que "Se forman catalizadores inactivos con alcóxidos de n-propanol, t-pentanol, alcohol alílico y otros alcoholes no secundarios....." (subrayados añadidos).
- 5.

Típicos compuestos de hidrocarburos sódicos que pueden usarse, incluyen compuestos en los que la porción hidrocaburo es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-amilo, sec-amilo, t-amilo, n-hexilo, sec-hexilo, t-hexilo, n-octilo, 1,1,5-trimetil-pentilo, n-decilo, 1-metil-2,4-dietilpentilo, fenilo, toliilo, etilfenilo, naftilo, metilnaftilo, bencilo, fenetilo, etc.

10.

Típicos alcóxidos potásicos que son adecuados, incluyen aquéllos en los que las porciones hidrocarburos son t-butilo, t-amilo (ó 1,1-dimetil-propilo), 1,1,4-trimetil-pentilo, 1-metil-1, 4-dietil-pentilo, cumilo, 1-metil-1-fenil-propilo, etc.

15.

El catalizador se usa en una proporción de 0,1 a 2 milimoles por 100 g de monómero. La temperatura de polimerización es ventajosamente no superior a 40°C y preferiblemente no superior a 30°C. Aunque pueden usarse superiores temperaturas, incluso tan elevadas como de 70°C, el rendimiento y el peso molecular disminuyen al rebasar las temperaturas los 40°C.

20.

25.

Los polibutadienos producidos a temperaturas de 40°C ó menores, tienen pesos moleculares tan elevados como de 1.000.000 y generalmente de 100.000 a 500.000. Se producen fácilmente unos rendimientos tan elevados como del 98

30.



- al 99 %. La configuración 1,2 en el polímero es por lo menos del 35 % y generalmente del orden del 35 al 50 %. Se ha observado que una deseable tracción en húmedo ó resistencia al deslizamiento requieren por lo menos un 35 % de configuración 1,2 en los polímeros. En contraste, correspondientes polímeros en emulsión, que tienen temperaturas de transición vítreas bajas (-55 a -59°C), presentan también deficientes propiedades de tracción en húmedo. Estos polímeros tienen del 20 al 25 % de configuración 1,2 y del 75 al 80 % de configuración trans-1,4.

5. La polimerización se efectúa ventajosamente en presencia de un diluyente inerte para facilitar la manipulación del polímero y proporcionar un mejor control de la temperatura. Los hidrocarburos normalmente líquidos son preferidos para este fin, tales como benceno, tolueno, hidrocarburos alifáticos saturados, preferiblemente de la variedad de cadena recta, tales como n-hexano, n-heptano, etc. Sin embargo, cuando se disponen los medios para una disipación del calor externo y para un control de la temperatura, puede omitirse el disolvente.

10. La polimerización se efectúa ventajosamente en un recipiente a presión para evitar pérdida de monómero y disolvente, particularmente si han de usarse temperaturas iguales ó superiores al punto de ebullición de aquéllos. Ventajosamente, la temperatura de polimerización no será superior a 40°C, puesto que unas temperaturas superiores proporcionan unos rendimientos en polímero progresivamente menores, un inferior peso molecular y un menor contenido en vinilo, con el incremento de la temperatura.

15. Los dienos conjugados que pueden polimerizarse de



acuerdo con esta invención, incluyen al 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 2-fenil-1,3-butadieno, piperileno, etc.

Versiones específicas de la invención

5. La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que sólo tienen una finalidad ilustrativa y no han de considerarse como limitativos del ámbito de la invención ó de la manera en que ésta puede practicarse. Salvo indicación en contrario, las partes y porcentajes se indican en peso.

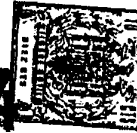
10. Ejemplo I

A un matraz de tres cuellos, equipado con un agitador de aire a elevada velocidad, una entrada para gas de nitrógeno, un condensador de reflujo de hielo seco y un baño externo (mantenido a -10°C), se añaden 800 ml de hexano seco y luego 53 ml de una dispersión al 40 % de sodio en aceite mineral (que contiene 20,6 g de sodio metálico). Esta suspensión se enfría a -10°C y se añaden lentamente 38,9 g de cloruro de n-butilo seco con agitación a elevada velocidad. Después de la adición del cloruro n-butílico, se agita continuamente la mezcla de reacción durante unos 60 minutos. Al cabo de este tiempo, se añaden 89,6 g de t-butóxido potásico. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos más a -10°C , se eleva luego la temperatura gradualmente al valor ambiente y se transfiere la suspensión a una botella en la que se mantiene una atmósfera de nitrógeno mientras se deja envejecer la mezcla durante una a dos semanas.

25. Ejemplo II

Invirtiendo el orden de adición de los reactivos del ejemplo I, es posible evitar el período de envejecimiento requerido en dicho ejemplo, permitiendo así el uso del

30.



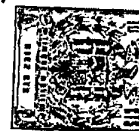
- sistema catalítico inmediatamente después de su preparación. Esta se efectúa añadiendo los 89,6 g de t-butoxido potásico a la suspensión de sodio - aceite mineral - hexano, antes de la adición del cloruro n-butílico. Después de añadirse
5. el KOtBu, se agita la mezcla y luego se añade gradualmente el cloruro n-butílico, continuándose la agitación durante unos 60 minutos después de completarse la adición del cloruro n-butílico.
- Entonces el catalizador queda dispuesto para su uso sin ningún envejecimiento.
- 10.

Ejemplo III

- A un reactor libre de humedad, que ha sido regado con nitrógeno seco, se añaden 1584 g de una solución de hexano que contiene 365,9 g de butadieno. Se agita la solución durante unos 10 minutos a 30°C y se añaden 5,592 milimoles de catalizador, preparado como se describe en los
15. ejemplos I ó II, con una jeringa hipodérmica, bajo una presión de 3,5 kg/cm² de nitrógeno, a 30°C. Inmediatamente se cierra el sistema y se pone en rotación la botella en un baño de polimerización mantenido a 30°C. Al cabo de unas 4
20. horas, se obtiene un polímero rojizo. Este se recoge vertiendo la mezcla en una gran cantidad de metanol y 20 ml de un antioxidante, tal como p-fenilendiamina. Se seca el polímero y se obtiene un rendimiento en el mismo de 365,3 g
25. ó el 98 % del valor teórico. El peso molecular del polímero es aproximadamente de 500.000.

Ejemplo IV

- Se repite el procedimiento del ejemplo III una serie de veces, usando en un caso un catalizador Alfin preparado de acuerdo con el procedimiento descrito por Hansley y
- 30.



- Greenberg en el Rubber Journal, 146, 46 (1964), y en los otros casos se repite idénticamente el procedimiento del ejemplo III, usando en uno de dichos casos la misma temperatura, concretamente 30°C, y en los otros una temperatura de 50 y 70°C, respectivamente. Las demás condiciones y resultados se indican más adelante en la tabla I. Como se observará, el peso molecular del polímero catalizado por el procedimiento Alfin, indicado por la elevada viscosidad en solución diluida, es muy superior al del polímero producido con el sistema catalítico de esta invención. Se observará asimismo que, en tanto que el catalizador Alfin produce un polímero dotado de un 20 % de configuración 1,2, los polímeros producidos por el sistema catalítico de esta invención varían entre el 37,8 % y el 47,7 % de esta configuración.
- Se observará igualmente que las temperaturas superiores causan una reducción en el peso molecular, evidenciada por la viscosidad en solución diluida, reduciéndose algo el porcentaje de microestructura 1,2. Los rendimientos resultan también reducidos a las temperaturas superiores y por consiguiente es generalmente deseable usar temperaturas no superiores a unos 40°C.

TABLA I

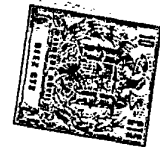
Catalizador	Temperatura °C.	Milimoles catalizador/ g./Monómero.	VSD	% Gel	I.R.		
					cis- 1,4 %	trans- 1,4 %	1,2 %
Alfin	30	1,8/60 g.	13,5	0	10	70	20
nBuNa'KOtBu	30	0,932/60 g.	2,27	0,64	11,4	40,9	47,7
nBuNa'KOtBu	50	0,932/60 g.	1,46	0	17,4	44,2	38,5
nBuNa KOtBu	70	0,932/60 g.	1,56	0	11,4	50,8	37,8



383234

Ejemplo V

- Se efectúan ensayos comparativos sobre un polibutadieno preparado de acuerdo con el ejemplo III y un polibutadieno catalizado con butil-litio, de un tipo usado comercialmente para la producción de neumáticos. El polímero producido de acuerdo con esta invención muestra una viscosidad volumétrica aproximadamente triple a la del polibutadieno catalizado con butil-litio de tipo comercial. Sin embargo, el nuevo polímero muestra sólo unas mediciones de viscosidad inherente ligeramente superiores a las del tipo comercial. Esta información, junto con las respectivas determinaciones de la distribución de pesos moleculares, demuestra que los polímeros de esta invención están altamente ramificados. Además, las características generales de procesabilidad de este polímero son superiores a las correspondientes características del tipo comercial comparado. Cuando se mezclan los respectivos polímeros en una fórmula oleosa standard y se ensayan con dispositivos de tracción standard de laboratorio, el nuevo polímero de esta invención registra aproximadamente un 21 % de mejora sobre el tipo comercial en las superficies de coeficientes de fricción medio y elevado. La composición dotada del nuevo polímero presenta un ritmo de curado más rápido, que tiene por resultado un módulo y una resistencia a la tracción ligeramente superiores y una temperatura de rodamiento inferior, respecto al tipo comercial. La fórmula usada para la composición de ensayo es: 100 partes de polímero, 70 de negro ISAF, 43 de aceite, 2,5 de ZnO, 2,0 de ácido esteárico, 1,0 de Santoflex 13, 1,7 de azufre y 1,4 de Cyolix B. Esta fórmula se cura durante 30 minutos a 149°C y dá los siguientes resul-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



383234

tados de ensayo:

		<u>Tipo comercial</u>	<u>Nuevo polimero</u>
Indice de resistencia al desli- zamiento en húmedo, Stanley-London:			
5.	Superficie CF 0,09	100	100
	Superficie CF 0,39	91	113
	Superficie CF 0,54	89	109
Indice del módulo de doblamiento de Young (curado durante 30 minu- tos a 149°C):			
10.	a 700 kg/cm ²	-71	-46

Ejemplo VI

Se repiten los procedimientos de los ejemplos I a III con resultados similares, usando proporciones equivalentes de otros alquilos ó arilos sódicos, preparados a partir de los siguientes haluros alquílicos: (a) bromuro n-butílico; (b) fluoruro t-amílico; (c) cloro-n-pentano; (d) 2-cloro-2,5-dimetilhexano; (e) 2-yodo-n-hexano; (f) cloruro de cumilo; (g) 2-bromo-2-feniletano; (h) alfa-cloronaftaleno; (i) clorobenceno; (j) beta-cloro-alfa-metilnaftaleno.

Ejemplo VII

Se repiten los procedimientos de los ejemplos I a III con resultados similares, usando, en lugar del t-butóxido potásico, pesos equivalentes, respectivamente, de: (a) t-amilóxido potásico; (b) 2-oxi-2,5-dimetilhexano potásico; (c) cumilóxido potásico.

Ejemplo VIII

Se repiten los procedimientos de los ejemplos I a III una serie de veces, usando, en lugar del butadieno, un peso equivalente, respectivamente, de: (a) isopreno; (b) clo-

383234



5. ropreno; (c) piperileno; (d) 2-fenil-1,3-butadieno; (e) mezcla 75-25 de butadieno y estireno; (f) mezcla 70-30 de butadieno y vinil-tolueno; (g) mezcla 80-20 de butadieno y n-buteno-1; (h) mezcla 70-30 de butadieno e isopreno; (i) mezcla 75-25 de isopreno y n-hexeno-1.

Ejemplo IX

10. Se repiten los procedimientos de los ejemplos I a III con resultados similares, usando, en lugar del hexano, una proporción equivalente, respectivamente, de: benceno, tolueno, n-octano, ciclohexano y metilciclohexano.

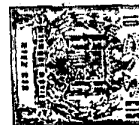
Ejemplo X

15. Se repiten los procedimientos de los ejemplos I y II usando una proporción igual de éter dietílico seco en lugar del n-hexano. Después de completarse la agitación final y de dejarse llegar la solución a la temperatura ambiente, se separa el cloruro sódico precipitado de la solución etérea mediante filtración. Luego se añaden 800 ml de benceno seco y se separa el éter mediante aplicación gradual y cuidadosa de presión reducida. Se recupera el éter en una trampa de hielo seco. Cuando se ha recuperado la proporción inicial de éter, se interrumpe la destilación. Las resultantes suspensiones de catalizador se usan con resultados similares en los procedimientos de los ejemplos III, VI, VII y VIII.

Ejemplo XI

25. Se repiten los procedimientos de los ejemplos I, II y III dos veces cada uno, usando en una serie de los respectivos procedimientos n-butóxido potásico y en la otra serie sec-butóxido potásico, en lugar del terc-butóxido. Ninguna de las polimerizaciones resultantes es tan eficaz como la del ejemplo III en la producción de un polibutadieno fé-
- 30.

383234



cilmente elaborado, del tipo producido en dicho ejemplo III.

- Aunque los homopolimeros de butadieno son preferibles en la práctica de esta invención, también pueden usarse copolimeros de butadieno cuando los comonomeros comunican propiedades deseables y no afectan perjudicialmente a las propiedades del polímero. Los comonomeros son preferiblemente olefinas, tales como buteno-1, n-buteno-2, isobutileno, n-penteno-1, n-penteno-2 y similares, incluyendo asimismo compuestos vinil-arilícos ó isopropenil-arilícos ó derivados de ellos que tengan alquilo, aralquilo, cicloalquilo ó cloro fijados al núcleo aromático y preferiblemente que no tengan más de 20 átomos de carbono. Típicos de estos comonomeros aromáticos son el estireno, alfa-metil-estireno, vinil-tolueno, isopropenil-tolueno, etil-estireno, p-ciclohexil-estireno, o-, m- y p-Cl-estireno, vinil-naftaleno, vinil-metil-naftaleno, vinil-butil-naftaleno, vinil-ciclohexil-naftaleno, isopropenil-naftaleno, isopropenil-isopropil-naftaleno, 1-vinil-4-cloronaftaleno, 1-isopropenil-5-cloronaftaleno, vinil-difenilo, vinil-difeniletano, 4-vinil-4'-metil-difenilo, 4-vinil-4'-clorodifenilo y similares. Preferiblemente, tales comonomeros no tendrán más de 12 átomos de carbono. Cuando han de emplearse tales comonomeros, deberá usarse generalmente un 1 % por lo menos, y preferiblemente un 5 % en peso por lo menos, pudiéndose emplear hasta un 60 % y preferiblemente no más del 30 %.

Al hacer referencia anteriormente a milimoles de catalizador, ello corresponde a los milimoles de hidrocarburo sódico, puesto que el catalizador se considera, ó al menos se calcula, como un complejo del alcóxido potásico y el hidrocarburo sódico.



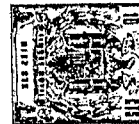
5. La "viscosidad en solución diluída" a que se ha hecho referencia anteriormente, se define como la viscosidad inherente determinada a 25°C sobre una solución al 0,4 % del polímero en tolueno. Se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el porcentaje de concentración de la solución, es decir, es la viscosidad inherente medida a una concentración del 0,4 %.

10. Aunque se han descrito con detalle ciertos aspectos de esta invención respecto a varias versiones de la misma, resultará por supuesto evidente que pueden efectuarse otras modificaciones dentro del espíritu y ámbito de aquélla, no pretendiéndose limitar la misma a los exactos detalles anteriormente mostrados, salvo en el sentido definido en las siguientes reivindicaciones.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 29 de agosto de 1969, bajo el número Ser. nº 854.272, acogiéndose 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: Procedimiento para la polimerización de una composición monómera de dienos conjugados; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la polimerización de una



- composición monómera de dienos conjugados, conteniendo dicha composición como mínimo un 70 % de dieno conjugado, caracterizado porque comprende mantener dicha composición monómera a una temperatura no superior a 40°C en íntimo contacto con una composición catalítica consistente esencialmente en (a) un hidrocarburo de sodio que tiene de 1 a 10 átomos de carbono seleccionado del grupo consistente en alquil-sodio y aril-sodio; y (b) un terc-alcóxido de potasio de no más de 10 átomos de carbono, siendo la concentración de dicha composición catalítica de 0,1 a 2 milimoles de catalizador por 100 g de dicha composición monómera y estando presente dicho terc-alcóxido de potasio en dicha composición catalítica en una relación de 1,5 a 2,5 moles por mol de alquil- ó aril-sodio, efectuándose dicha polimerización durante un periodo de 1 hora por lo menos.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de polimerización no es superior a 30°C.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho alquil-sodio es n-butil-sodio.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho terc-alcóxido de potasio es terc-butoxido de potasio.
25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha polimerización se efectúa durante 10 horas por lo menos.
- 30.
- h.*

383234



7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de
terc-alcóxido de potasio a alquil- ó aril-sodio es de 2
aproximadamente.

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque la composición
monómera se disuelve en un hidrocarburo líquido que tiene
un punto de ebullición no superior a 110°C.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
racterizado porque la polimerización se conduce en solu-
ción en n-hexano.

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque la composición
catalítica está presente en una concentración de 0,3 - 1,0
milimoles por 100 g de dicho monómero.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque la composición
monómera está presente en una concentración de 10 - 25 %
en peso.

20. 12.- Procedimiento para la polimerización de una
composición monómera de dienos conjugados; tal y como que-
da sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

29 ENE 1973

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmados L. Gasto Fernández