

383235



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION
Case 33-B

Memoria Descriptiva

sobre:

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

=====

Solicitante. THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron 17, Ohio, 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 una composición catalítica que comprende un compuesto de hidrocarburo potásico y un terc-alcóxido sódico.

5.



Arte anterior relacionado

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

Este sistema catalítico Alfin efectúa una formación muy rápida de un polímero de elevadísimo peso molecular, del orden de unos 5.000.000, 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 deseadas propiedades.

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 configura-

383235

- 3 -

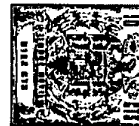


- ción trans-1,4 y del 35 al 37% de configuración cis-1,4, cuyos polímeros no presentan una suficiente configuración 1,2 para las deseadas propiedades. Usando modificadores o disolventes polares, tales como éteres, aminas, tec., puede incrementarse el contenido en vinilo hasta el 50 al 70%. Sin embargo, en tales casos la distribución de pesos moleculares es tan estrecha que sólo permite una deficiente capacidad de elaboración. Además, los modificadores polares actúan como terminadores de cadenas e impiden unos productos polímeros activos que puedan unirse o tratarse ulteriormente de otra manera para mejorar su capacidad de elaboración. Esta capacidad es muy importante para la producción comercial de neumáticos de caucho. Entre otras desventajas, la deficiente capacidad de elaboración tiene por resultado una deficiente adherencia a los rellenos y por lo tanto produce un deficiente refuerzo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Unas elevadas temperaturas de transición vítrea en los polímeros de butadieno indican y acompañan generalmente a una buena tracción en condiciones de humedad. Los polímeros de emulsión de butadieno tienen bajas temperaturas de transición vítrea y presentan una deficiente tracción en condiciones húmedas cuando se transforman en neumáticos.
- 20.

25. Resumen de la invención

- De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora que los polímeros diénicos conjugados de peso molecular controlable, de amplia distribución de pesos moleculares, de buena capacidad de elaboración, de elevadas temperaturas de transición vítrea y de buena tracción
- 30.



en condiciones húmedas se producen mediante el uso de un sistema catalítico que comprende la combinación de (1) un alquil- ó aril-potasio y (2) un terc-alcóxido sódico. Puede encontrarse presente en el sistema catalítico un

5. tercer componente, concretamente un haluro potásico, dependiendo del método usado en la preparación del alquil- ó arilo-potásico.

La porción hidrocarburo del componente hidrocarburo potásico tiene de 1 a 10 átomos de carbono y aún

10. cuando pueden usarse grupos mayores, no existe ninguna ventaja particular en ello, La porción hidrocarburo es alquilo o arilo, incluyendo alcarilo o aralquilo, y el potasio puede fijarse a un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

Estos pueden prepararse mediante la reacción de

15. potasio metálico con el correspondiente halohidrocarburo. En los casos en que se desee preparar el hidrocarburo potásico libre del subproducto haluro potásico, ello puede hacerse preparándolo en un líquido que sea disolvente del hidrocarburo potásico, pero no del haluro potásico, tal como éter dietílico, tetrahidrofurano u otro éter. Luego, una vez separada la sal de la solución mediante decantación o filtración, se añade un hidrocarburo de superior ebullición y se separa el éter por destilación,

20. usando presión reducida para mantener baja la temperatura.

En el alcóxido sódico, es importante que el oxígeno del mismo se fije a un átomo de carbono terciario. La porción hidrocarburo de este alcóxido tiene ventajosamente de 4 a 10 átomos de carbono. Aunque pueden usarse

25. grupos mayores aún, no existe en ello tampoco ninguna

30.

383235



- 5 -

ventaja adicional y los resultantes compuestos son más lentos en su actividad.

5. El t-alcóxido sódico se prepara mediante la reacción de sodio metálico con un alcohol terciario. Este se prepara ventajosamente y de manera separada y se usa un exceso de sodio para asegurar que no quede ningún alcohol sin reaccionar que luego pudiera hacerlo con el potasio o hidrocarburo potásico tras la mezcla del alcóxido sódico con el mismo. Algunos t-alcóxidos sódicos, tales como t-butóxido, son comercialmente obtenibles.
10. En esta combinación de catalizadores, el sistema es más activo cuando hay dos moles de terc-alcóxido sódico por mol del hidrocarburo potásico. Si hay una relación de mol por mol, el catalizador resulta inadecuado y si hay considerable exceso del alcóxido sobre la relación molar 2-1, el catalizador es muchos menos efectivo en comparación con la relación óptima 2-1. Sin embargo, al disminuir o aumentar la relación respecto a este nivel óptimo, se produce cierta actividad, puesto que
15. habrá por lo menos una porción del hidrocarburo potásico asociada a dos moles del alcóxido. Por consiguiente, es deseable mantenerse dentro de las proporciones de 1, 5-2,5 moles de alcóxido sódico por mol de hidrocarburo potásico.
20. Si se halla presente un haluro potásico, generalmente lo estará en la medida depositada por la reacción de potasio con el halohidrocarburo mediante la cual se forma el hidrocarburo potásico, de manera que generalmente hay un mol de haluro potásico por mol de hidrocarburo potásico. El haluro es generalmente el cloruro o bromuro,
- 25.
- 30.



puesto que éstos son más económicos que el fluoruro y el yoduro.

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

5. La eficiencia del terc-alcóxido como componente activo en el presente sistema catalítico es sorprendente particularmente a la vista de las enseñanzas contra el uso de terc-alcóxidos en el sistema catalítico Alfin, ofrecidas en el último párrafo de la página 537 del libro de Robert W. Lenz sobre "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Interscience Publishers, Nueva York (1. 969), en el que se indica, en una explicación de los sistemas catalíticos Alfin, que los "catalizadores inactivos se forman con alcóxidos de n-propanol, t-pentanol, alcohol alílico y otros alcoholes no secundarios..." (Subrayado añadido).
- 10.
- 15.

Compuestos de hidrocarburos potásicos típicos que pueden usarse incluyen compuestos en los que la porción hidrocarburo es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, m-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, metilnaftaílo, bencilo, fenetilo, etc.

- 20.
25. Alcóxidos sódicos típicos que son adecuados incluyen aquellos 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-fenilpropilo, etc.

30. El catalizador se usa en una proporción de 0,1 a

383235



- 7 -

2 milimoles por 100 g de monómero. La temperatura de polimerización no será ventajosamente superior a 125°C y preferiblemente no superior a 70°C. Aunque pueden usarse temperaturas superiores, incluso tan elevadas como de 125°C, sin afectar al peso molecular, el porcentaje de configuración 1,2 disminuye progresivamente al exceder la temperatura de 70°C.

Los polibutadienos producidos a temperaturas de 125°C o inferiores tienen pesos moleculares tan elevados como de 1.000.000 y generalmente de 100.000 a 500.000. Fácilmente se producen unos rendimientos tan elevados como del 98 al 99%. La configuración 1,2 en el polímero es por lo menos del 35% y generalmente del orden del 35 al 50% cuando la temperatura no excede de 70°C.

Se ha observado que las deseables propiedades de tracción en condiciones de humedad o de resistencia al deslizamiento requieren por lo menos un 35% de configuración 1, 2 en los polímeros. En contraste, los correspondientes polímeros de emulsión, que tienen unas temperaturas de tracción vítrea bajas (-55 a -59°C), también presentan unas deficientes propiedades de tracción en condiciones de humedad. Estos polímeros tienen del 20 al 25% de configuración 1,2 y del 75 al 80% de configuración trans-1,4.

La polimerización se efectúa ventajosamente en presencia de un diluyente inerte para facilitar la manipulación del polímero y para proporcionar un mejor control de la temperatura. Son preferibles los hidrocarburos normalmente líquidos para este fin, tales como benceno, tolueno, hidrocarburos alifáticos saturados, preferible-



mente de la variedad de cadena recta, tales como n-hexano, n-heptano, etc. Sin embargo, cuando se disponen los medios para obtener una disipación del calor externo y un control de la temperatura, puede omitirse el disolvente.

5. La polimerización se realiza ventajosamente en un recipiente a presión para evitar pérdida de monómero y disolvente, particularmente si han de usarse temperaturas iguales o superiores al punto de ebullición de uno u otro.
10. Ventajosamente, la temperatura de polimerización no será superior a 125°C y preferiblemente no superior a 70°C, puesto que unas temperaturas superiores determinan un contenido progresivamente inferior en vinilo con el incremento de aquellas.
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.
20. Aunque en la práctica de esta invención son preferibles los homopolímeros de butadieno, también pueden usarse copolímeros de butadieno cuando los comonómeros comunican propiedades deseables y no afectan a las propiedades del polímero. Los comonómeros son preferiblemente olefinas, tales como buteno-1, n-buteno-2, isobutileno, n-penteno-1, n-penteno-2 y similares, incluyendo también compuestos vinil-arílicos o isopropenil-arílicos o derivados de ellos que tengan alquilo, aralquilo, cicloalquilo o cloro fijado al núcleo aromático y preferiblemente que no tengan más de 20 átomos de carbono. Típicos de estos comonómeros aromáticos son el estireno, alfametil-estireno, vinil-tolueno, isopropenil-tolueno, etil-estireno, p-ciclohe
- 25.
- 30.

383235



- 9 -

- xil-estireno, o-, m- y p-Cl-estirenos, 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-difeniletilo, 4-vinil-4'-metil-difenilo, 4-vinil-4'-clorodifenilo y similares. Preferiblemente tales comonomeros no tendran más de 12 átomos de carbono. Cuando han de usarse dichos comonomeros, deberá emplearse por lo menos un 1%, y preferiblemente un 5% en peso por lo menos, pudiendo usarse hasta un 60% y preferiblemente no más del 30%.

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

- La "viscosidad en solución diluída" a la que se hace 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%.

Versiones específicas de la invención

- La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que tienen meramente una finalidad ilustrativa y no han de considerarse como limitativos del ambito de de la invención o de la manera que esta puede ponerse en práctica. Salvo especifica indicación en contrario, las partes y porcentajes se exponen en peso.

Ejemplo I

- En un matraz de tres cuellos provisto de un agitador de aire a elevada velocidad, una entrada para gas nitrógeno, un condensador de reflujo de hielo seco y un baño externo (mantenido a -10°C), se añaden 300ml de hexano seco y luego 121,2 ml de una dispersión al 30% de potasio en aceite mineral (que contiene 31,8 g de potasio metálico). Esta suspensión se enfría a -10°C y se añaden 42,0 g de cloruro n-butílico, seco lentamente 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 76,8 g de t-butóxido sódico. Se agita la mezcla resultante durante 30 minutos adicionales a -10°C , se eleva luego gradualmente la temperatura 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.

Ejemplo II

- Invirtiendo el orden de adición de los reactivos del ejemplo I, es posible evitar el periodo de envejecimiento requerido en dicho ejemplo y permitir así el uso del sistema catalítico inmediatamente después de su preparación. Esto se efectúa añadiendo los 76,8 g de t-butóxido sódico a la suspensión de potasio-aceite mineral-hexano antes de la adición del cloruro n-butílico. Después de añadirse el NaOtBu , 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 citado cloruro. El catalizador se encuentra entonces dispuesto para su uso sin ningún envejecimiento.

30.

Ejemplo III

383235



- 11 -

- En un reactor libre de humedad, que ha sido regado con nitrógeno seco, se añaden 1.584 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 añade 0,768 milimol de catalizador preparado como se describe en los ejemplos I ó II, con una jeringa hipodérmica, bajo 3,5 Kg/cm² de presión 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 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 una producción del mismo de 365,3 g ó del 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 Greenberg en Rubber Journal, 146, 42 (1964) y en los otros casos se repite idénticamente el procedimiento del ejemplo III, en un caso usando la misma temperatura, concretamente 30°C, y en los otros una temperaturas de 50, 70 y 100°C, respectivamente. Las demás condiciones y los resultados se indican a continuación en la tabla I. Como se observará, el peso molecular del polímero catalizado por el sistema Alfin, indicado por la elevada viscosidad en solución diluída, es muy superior al del polímero producido por el sistema catalítico de esta invención. Se observará asimismo que, mientras el catalizador Alfin produce un polímero que tiene un 20% de configuración



- 1,2, los polímeros producidos por el sistema catalizador de esta invención oscilan entre el 34,3 y el 52,0% de esta configuración. Se observará igualmente que las superiores temperaturas causan una reducción en el porcentaje de microestructura 1,2. Por consiguiente, es generalmente deseable usar temperaturas no superiores a 70°C.
- 5.

Tabla I

Catalizador	Temp. °C.	Milimoles cataliza- dor/gramos 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
nBuK·NatBu	30	0.126/60 g.	2.68	0	6.6	41.4	52.0
nBuK·NatBu	50	0.126/60 g.	4.31	0	13.2	49.4	37.5
nBuK·NatBu	70	0.126/60 g.	2.36	0	12.3	52.1	35.6
nBuK·NatBu	100	0.126/60 g.	2.10	0	11.5	54.2	34.3

Ejemplo V

10. 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 casi triple a la del polibutadieno de tipo comercial catalizado con butil-litio. Sin embargo, el nuevo polímero muestra sólo una viscosidad inherente ligeramente superior a la del tipo comercial. Esta información, junto con las respectivas determinaciones sobre distribu-
- 15.

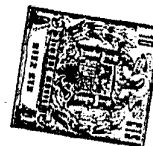
383235

- 13 -



- ción de pesos moleculares, muestra que los polímeros de esta invención están altamente ramificados. Además, las características globales de capacidad de elaboración de este polímero son mejores que 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 los coeficientes medio y elevado de las superficies de fricción. La composición con el nuevo polímero presenta un ritmo de curado más rápido, lo que tiene por resultado un módulo y una resistencia a la tracción ligeramente superiores y una temperatura de rodamiento inferior a los del tipo comercial. La fórmula usada para la composición de ensayo es la siguiente: 100 partes de polímero, 70 de ISAF Black, 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 Cyclix B. Esta fórmula se cura durante 30 minutos a 149°C y proporciona los siguientes resultados de ensayo:
- 5.
- 10.
- 115.
- 20.

	<u>Tipo co-</u> <u>mercial</u>	<u>Nuevo</u> <u>polímero</u>
Indice de resistencia al deslizamiento en condiciones húmedas Stanley-London		
Superficie CF 0,09	100	100
Superficie CF 0,39	91	112
Superficie CF 0,54	89	110
Indice Young del módulo de doblamiento (curado durante 30 minutos a 149°C)		
A 700 Kg/cm ² a 149°C	-71	-50

Ejemplo VI

Se repiten los procedimientos de los ejemplos I a III con resultados similares, usando cantidades equivalentes de otros alquilos o arilos potásicos, preparados a partir de los siguientes haluros hidrocarburos:

5. (a) bromuro n-butílico
(b) fluoruro de t-amilo
(c) 2-cloro-n-pentano
(d) 2-cloro-2,5-dimetilhexano
(e) 2-yodo-n-hexano
10. (f) cloruro de cumilo
(g) 2-bromo-2-feniletano
(h) alfa-cloronaftaleno
(i) clorobenceno
(j) beta-cloro-alfa-metilnaftaleno.

Ejemplo VII

15. Se repiten los procedimientos de los ejemplos I a III con resultados similares, usando, en lugar del t-butóxido sódico, pesos equivalentes, respectivamente, de:

- (a) t-amilóxido sódico
(b) 2-oxi-2,5-dimetilhexano sódico
20. (c) cumilóxido sódico.

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
25. (b) cloropreno
(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
30. (g) mezcla 80-22 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

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

Ejemplo X

10. Se repiten los procedimientos de los ejemplos I y II usando una cantidad igual de éter dietílico seco en lugar del n-hexano. Después de completarse la agitación final y de dejar que la solución quede a temperatura ambiente, se separa el cloruro potásico precipitado de la solución etérea mediante filtración. Seguidamente 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 cantidad inicial de éter, se interrumpe la destilación. Las resultantes suspensiones catalíticas se usan con resultados similares en los procedimientos de los ejemplos III, VI, VII, y VIII.

Ejemplo XI

20. Se repiten dos veces cada uno de los procedimientos de los ejemplos I, II y III, usando en una serie de los respectivos procedimientos n-butóxido sódico y en la otra serie sec.-butóxido sódico, en lugar del butóxido terciario. Ninguna de las resultantes polimerizaciones es efectiva como la del ejemplo III en cuanto a producir un polibutadieno de fácil elaboración, del tipo producido en el ejemplo últimamente citado.

Ejemplo XII

30. Se repite el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el producto en suspensión se agita dos veces con un volumen igual de éter dietílico para extraer

383235



- 16 -

- el n-butilo potásico y el t-butóxido sódico. El cloruro potásico permanece insoluble, se deja asentar y se decanta la solución del mismo, filtrándose si fuese necesario. Luego se coloca la solución etérea en un sistema a presión reducida con 800 ml de benceno seco y se reduce gradualmente la presión para vaporizar el éter, que se recoge en una trampa de hielo seco. Cuando se recoge la cantidad original de éter, se interrumpe la destilación y se usa la suspensión bencénica de catalizador con resultados similares en los procedimientos de los ejemplos III, VI, VII y VIII.

- 5.
- 10.
- 15.
- Aunque se han descrito detalladamente ciertos aspectos de esta invención con relación a varias versiones de la misma, resultará evidente por supuesto que pueden efectuarse otras modificaciones dentro del espíritu y ámbito de la invención, no pretendiéndose limitar esta a los exactos detalles mostrados anteriormente, salvo en el sentido en que sean definidos en las siguientes reivindicaciones.

NOTA

- 20.
- 25.
- 30.
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificación de detalle en cuanto no alteren sus principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el número y fecha siguiente: 854.274 de 29 de agosto de 1.969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que lo constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de In-

M
|

383235



- 17 -

vención por 20 años sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN MONÓMERA DE DIENOS CONJUGADOS; caracterizándose por lo siguiente.

5. 1ª. 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 125°C en íntimo contacto con una composición catalítica consistente esencialmente en (a) un hidrocarburo de potasio que tiene de 1 a 10 átomos de carbono seleccionado del grupo consistente en alquil-potasio y aril-potasio, y (b) un terc-alcóxido de sodio de no más de 10 átomos de carbono, siendo la concentración de dicha composición catalítica de 0,1 a 2 milomoles de catalizador por 100 g de dicha composición monómera y estando presente dicho terc-alcóxido de sodio en dicha composición catalítica en una relación de 1,5 a 2,5 moles por mol de alquil- ó aril-potasio, efectuándose dicha polimerización durante un periodo de una hora por lo menos.
10. 2ª. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha temperatura no es superior a 70°C.
15. 3ª. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno.
20. 4ª. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicho alquil-potasio es n-butil-potasio.
25. 5ª. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicho terc-alcóxido de sodio es terc-butóxido de sodio.
- 30.

M



- 6^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicha polimerización se efectúa durante 10 horas por lo menos.
5. 7^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de terc-alcóxido de sodio o alquil-ó aril-potasio es de 2 aproximadamente.
10. 8^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición monómera se disuelve en un hidrocarburo líquido que tiene un punto de ebullición, no superior a 110°C.
- 9^a. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la polimerización se conduce en solución en n-hexano.
15. 10^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición catalítica está presente en una concentración de 0,3-1,0 milimoles por 100 g de dicho monómero.
20. 11^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición monómera está presente en una concentración de 10-25% en peso.
25. 12^a. Procedimiento para la polimerización de una composición monómera de dienos conjugados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 paginas escritas a máquina por una sola cara.

30 JUN. 1973

Madrid,
THE FIRESTONE TIRE &
RUBBER COMPANY

J. GOMEZ ACEBU Y MORENO
D.º.º. Elmerdo L. Goeta Español