

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 445565	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 26 FEB. 1976	

P.- 62.327
Cas 391

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 75/06239			(32) FECHA 27.2.75	(33) PAIS Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIMEROS DE DIENOS CONJUGADOS Y DE COPOLIMEROS DE DIENOS CONJUGADOS"				
(71) SOLICITANTE (ES) "MICHELIN & CIE" (Compagnie Générale des Etablissements Michelin)"				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 63 Clermont-Ferrand, Francia				
(72) INVENTOR (ES) Yves de Zarauz				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ				

**POOR
QUALITY**



26

P.- 62.327

Gas 391

El presente invento concierne a un procedimiento de preparación de polímeros de dienos conjugados o de copolímeros de dienos conjugados, bien sea entre ellos, bien sea con un compuesto vinilaromático.

5

Según la patente británica 1.246.914 es sabido preparar en solución polímeros de dienos conjugados y copolímeros de dienos conjugados, bien sea entre ellos, bien sea con un compuesto vinilaromático con ayuda de compuestos organometálicos de un metal alcalino-térreo de fórmula: $M_1 M_2 R_1 R_2 R_3 R_4$ en la cual M_1 representa calcio, bario o estroncio; M_2 representa zinc o cadmio; y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan un radical hidrocarbonado. Los compuestos obtenidos tienen una viscosidad intrínseca muy pequeña, comprendida entre 0,24 y 0,62.

10

15

Es sabido (véase Chemical Abstracts, volumen 78; 85.514 (1973) y RAPRA nº 23.738 L (1974)) preparar en solución y en medio hidrocarbonado, polímeros o copolímeros de dienos conjugados y/o de compuestos



vinilaromáticos, con ayuda de compuestos organome-
tálicos de un metal alcalinotérreo y de aluminio.
No obstante, los compuestos obtenidos según este pro-
cedimiento, igual que los compuestos arriba menciona-
5 dos, poseen una viscosidad muy pequeña y por esta ra-
zón no poseen propiedades elastómeras suficientes
que permitan su empleo en calidad de componente prin-
cipal de mezclas que sirvan para fabricar neumáticos.
Además, tal procedimiento de fabricación no es apli-
10 cable industrialmente por causa de la muy pequeña
velocidad de reacción de polimerización o de copoli-
merización.

Finalmente, es sabido ampliamente que los
compuestos orgánicos de aluminio poseen una activi-
15 dad catalítica intrínseca extremadamente pequeña,
por no decir nula, y que éstos no son considerados
como iniciadores de polimerización o de copolimeri-
zación de dienos conjugados.

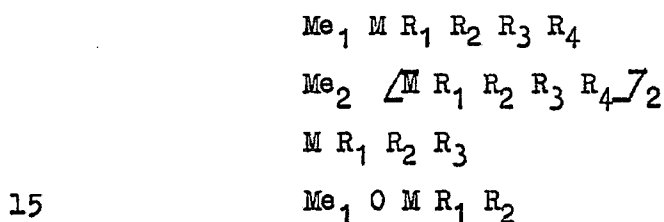
La solicitante acaba de descubrir un nuevo
20 procedimiento que permite obtener a escala indus-
trial, en tiempos relativamente cortos y con un buen
rendimiento, polímeros o copolímeros de dienos con-
jugados y/o de compuestos vinilaromáticos que poseen
una elasticidad similar a la del caucho y que son
25 utilizables en la fabricación de cubiertas de neumá-

26 FEB 1954

ticos.

Por consiguiente, el presente invento tiene como objeto un procedimiento de polimerización o de copolimerización de dienos conjugados y/o de compuestos vinilaromáticos, a temperaturas comprendidas entre 50°C y 120°C, en presencia de un sistema catalítico constituido por el producto de reacción:

a) de un compuesto orgánico de un metal del grupo III A de la clasificación periódica de los elementos de la tabla de Mendeléyev que responde a una de las fórmulas siguientes:



en la cual Me₁ representa un metal alcalino; Me₂ representa un metal alcalino-térreo; M representa un metal del grupo III A; R₁, R₂, R₃ representan un radical alcoholo o aralcoholo; y R₄ representa o bien un radical alcoholo o aralcoholo, o bien un radical XB en que X representa un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; y B representa o bien un radical alcoholo o aralcoholo, o bien un radical M(R₅R₆) en que R₅, R₆ representan un radical alcoholo o aralcoholo;



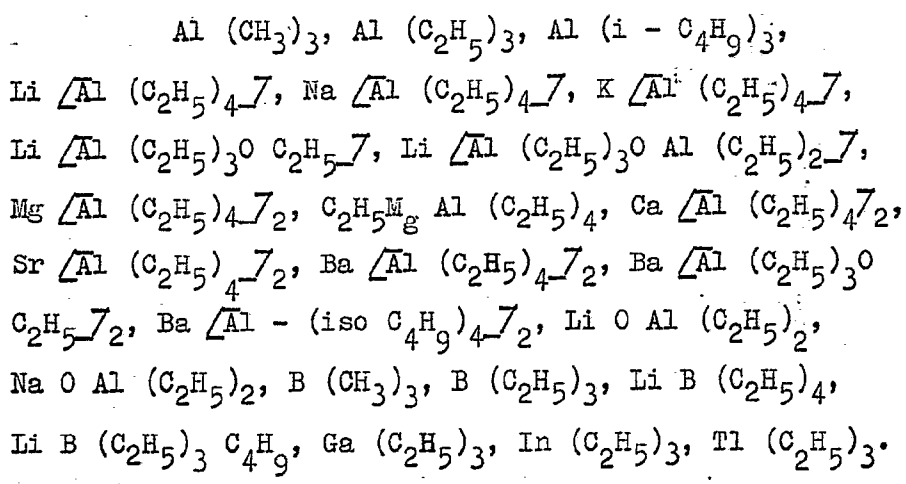
26 FEB

b) con uno o varios compuestos donadores de electrones que contienen uno o varios heteroátomos escogidos entre la clase de los compuestos polares apróticos, la clase de los compuestos polares próti-
5 cos, la clase de los compuestos constituídos por el producto de reacción de compuestos polares próticos con un metal alcalino o alcalinotérreo.

La solicitante ha encontrado de manera sorprendente que el producto de reacción de compuestos
10 que, tomados aisladamente, no son iniciadores de polimerización o de copolimerización de dienos conjugados y/o de los compuestos vinilaromáticos, o que no tienen más que una actividad iniciadora intrínseca extremadamente débil, constituye un sistema cata-
15 lítico iniciador de la polimerización y de la copolimerización de dienos conjugados y/o de compuestos vinilaromáticos, utilizable industrialmente.

Los compuestos orgánicos de un metal del grupo III A que son particularmente convenientes a
20 título de constituyente del sistema catalítico son aquellos en que el metal alcalino es litio, sodio o potasio, y aquellos en los que el metal alcalino-térreo es magnesio, calcio, estroncio, bario. A título de ejemplos, pueden mencionarse los compuestos
25 siguientes:

26 FEB 1954



A título de compuestos polares apróticos
 son especialmente convenientes los éteres y particu-
 larmente los éteres cíclicos, tales como tetrahidro-
 furano, dioxano, así como los tioéteres correspondien-
 tes, las aminas terciarias tales como N,N,N',N'-te-
 trametil-etilen-diamina, las aminas aromáticas y es-
 pecialmente los derivados de piridina y los óxidos
 correspondientes, los compuestos fosforados tales co-
 mo las fosfinas y sus óxidos, los fosfitos, las fos-
 foramidas y especialmente hexametilfosforotriamida,
 las cetonas y particularmente acetona, los nitrilos
 y particularmente acetonitrilo, los aldehidos, los
 ésteres, las amidas, los compuestos nitro-alifáticos
 o aromáticos, los sulfóxidos y especialmente dimetil-
 sulfóxido, las sulfonas y los sulfitos.

A título de compuestos polares próticos
 son especialmente convenientes agua, alcoholes y par-

26 FEB



particularmente metanol, aminas primarias o secundarias, y tioles.

5 A título de compuestos de los productos de reacción de los compuestos polares próticos con un metal alcalino o alcalino-térreo, son particularmente convenientes los alcoholatos y los fenatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, los mercapto- y tio-fenatos alcalinos o alcalino-térreos así como los compuestos éter-alcoholatos y aminoalcoholatos.

10 El compuesto orgánico de un metal del grupo III A y el o los compuestos polares pueden ser introducidos en el medio de reacción o bien separadamente en cualquier orden, o bien en forma previamente formada. De acuerdo con la segunda variante, se "forma previamente" el sistema catalítico mezclando los
15 diversos constituyentes y luego llevando la mezcla a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C durante 5 a 60 minutos.

20 Pueden utilizarse los dos constituyentes del sistema catalítico en proporciones variables, pero es preferible utilizarlos en proporciones tales que la relación molar del o de los compuestos polares al compuesto orgánico del metal del grupo III A esté comprendida entre 0,01 y 100. Para una concen-
25 tración dada de compuesto orgánico del metal del gru-

26



5 po III A, una modificación del valor de la relación molar puede modificar a la vez la viscosidad y la microestructura del producto formado así como la velocidad de reacción de polimerización y de copolimerización. Entre los compuestos orgánicos de un metal del grupo III A, se utilizan de modo preferente los compuestos organo-alumínicos en razón de su ventajoso modo de fabricación, o bien de su amplia disponibilidad en el comercio.

10 En el caso de sistemas catalíticos constituidos por un compuesto orgánico de aluminio que responde a la fórmula $\text{Me}_2 \left[\text{Al R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4 \right]_2$ tal como se define precedentemente y uno o varios compuestos polares de la clase de los compuestos apróticos, para una concentración establecida de compuesto orgánico de aluminio, cuando crece el valor de la relación molar del o de los compuestos polares apróticos al compuesto organo-alumínico, aumentan la velocidad de reacción y la viscosidad del polímero formado sin

15 que sea modificada la microestructura del polímero. Esto es tanto más sorprendente cuanto que la adición de compuestos polares con iniciadores de organolitio conduce a un sistema que no modifica la viscosidad del polímero, pero que modifica su microestructura.

20

25 En el caso de sistemas catalíticos consti-

26 FEB 1976

tuídos por un compuesto orgánico de aluminio que responde a la fórmula $Me_2 (M R_1 R_2 R_3 R_4)_2$ tal como se define precedentemente y un compuesto polar escogido entre los que responden a una de las fórmulas siguiente $R (O CH_2 CH_2)_n O Me_1$, $(R_2)_n CH_2 CH_2 O Me_1$ en las cuales Me_1 representa un metal alcalino, R representa un radical alcoholo y n representa un número entero, pueden obtenerse polímeros y copolímeros que tienen un contenido muy elevado de enca-
10 namientos 1,4-trans (hasta 92%) y muy pequeño de enca-
namientos 1,2 ó 3,4, a saber inferior a 4%, que conservan un carácter elastómero. Los copolímeros de butadieno y de estireno así obtenidos poseen en estado crudo (no vulcanizados) y provistos de mate-
15 riales de carga según las formulaciones usuales, utilizadas en la fabricación de cubiertas de neumáticos, una resistencia al alargamiento análoga a la del caucho natural.

La reacción de polimerización o de copoli-
20 merización se efectúa o bien en un disolvente inerte que puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático o alicíclico tal como pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano, o un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno, o bien en
25 masa.

26 FEB 1976



Se efectúa generalmente la reacción a una temperatura comprendida entre 50 y 120°C, y comprendida preferentemente entre 80 y 100°C bajo una presión que corresponde a la tensión de vapor de los reactivos. El procedimiento del invento puede ser realizado de modo continuo o discontinuo.

El procedimiento no solamente permite alcanzar rendimientos elevados de compuestos macromoleculares por unidad de peso del sistema catalítico, sino que igualmente permite por una parte regular en la medida deseable el peso molecular de los polímeros y de los copolímeros preparados.

El procedimiento permite además conducir a polímeros y copolímeros que pueden dar lugar, en el curso de la reacción, a reacciones de injerto con todos los reactivos susceptibles de reaccionar con polímeros "vivos".

Como ejemplos representativos de dienos conjugados convenientes para la polimerización y la copolimerización, pueden mencionarse: butanieno-1,3, isopreno, 2,3-dimetil-butadieno-1,3, pentadieno-1,3, etil-2-butadieno.

Como ejemplos representativos de compuestos vinilaromáticos pueden mencionarse estireno, orto-, meta-, para-metil-estireno, dimetilestireno y polime-



tilestireno, para-ter-butyl-estireno, vinilnaftale-
nos, metoxiestirenos, halógenoestirenos, divinil-
benceno.

5 Los productos obtenidos por el procedimien-
to de preparación que emplea el sistema catalítico
conforme al invento, además de una amplia distribu-
ción del peso molecular y una viscosidad intrínseca
elevada, a saber suficiente para que los productos
sean utilizables a título de constituyente principal
10 de mezclas que sirvan para la fabricación de cubier-
tas de neumáticos, poseen una microestructura que
puede ser extremadamente variable. En efecto, el
contenido de los encadenamientos 1,4-trans puede es-
tar comprendido entre 20 y 90% y el contenido de
15 los encadenamientos 1,2 puede estar comprendido en-
tre 1 y 60%. Asimismo, estos productos tienen una
aptitud muy buena para ser trabajados mecánicamen-
te en útiles.

El invento será comprendido perfectamente
20 con ayuda de los ejemplos que seguidamente descri-
ben, a título de ilustración, modos particulares
de realización del mismo. En todos los ejemplos,
las viscosidades inherentes son establecidas a 25°C
en solución con 1 g/litro en tolueno, las concentra-
25 ciones de catalizadores son expresadas en micromoles



5 por 100 g de monómeros, y las reacciones de polimerización y de copolimerización son detenidas, cuando el grado de conversión llega a 80%, por adición de metanol en cantidades convenientes (1%). Los porcentajes de trans-1,4 y de 1,2 son expresados con relación a la porción polibutadiénica mientras que el porcentaje de estireno es expresado con relación a la cantidad total de polímero obtenido.

10 Ejemplo 1: En un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado, se introducen 2 litros de heptano en calidad de disolvente, a continuación 205 g de butadieno y 69 g de estireno, y se eleva la temperatura a 80°C. Luego se añade sucesivamente
15 el sistema catalítico constituido por Ba $\overline{\text{Al}}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\overline{\text{Zn}}$ y tetrahidrofurano (THF) en cantidades variables. Cuando se ha alcanzado el grado de conversión, la reacción es bloqueada y el copolímero es recuperado.

20 Los resultados están consignados en la tabla siguiente.

25

TABLA I

Sistema catalítico		THF	Tiempo de reaccion	Copolímeros		% trans-1,4	% estir-1,2 reno incorp 15
Ensayo N°	Ba/Al(C ₂ H ₅) ₄ /2			Viscosidades inherentes	Configuraciones estereas.		
T	1820	0	40 h	0,8	85	3	15
1	1100	1100	8 h 30	1,6	81	3	15
2	1100	2200	6 h	2,1	80	3	16
3	1100	4400	4 h	2,45	80	4	16





26 FEB 1976

Se comprueba que la duración de la reacción es de cinco a diez veces más corta y que cuando aumenta el valor de la relación THF/Ba $\left[\text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2$ aumentan la velocidad de reacción y la viscosidad del copolímero mientras que permanece inalterada la microestructura del copolímero.

Ejemplo 2: Se realizan cuatro ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 1 con sistemas catalíticos diferentes. Los resultados están consignados en la tabla II siguiente.

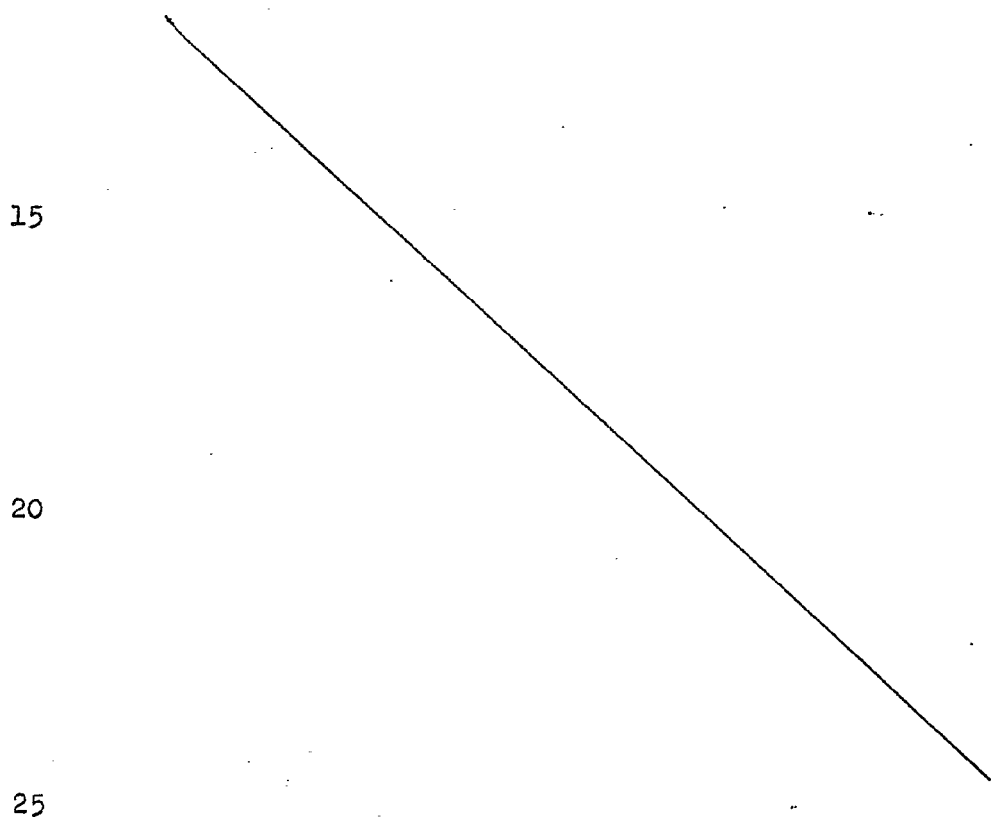


TABLA II

Ensayo N ^o	Sistema catalítico Me ₂ Al(C ₂ H ₅) ₄ Z	THF	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Copolímeros Configuración estérea	% trans. 1,4	% 1,2	% estireno incorp.
1	CaZAl(C ₂ H ₅) ₄ Z	640	1920	3 h	1,3	73	7	10
2	SrZAl(C ₂ H ₅) ₄ Z	1100	3500	2 h	20	73	7	12
3	BaZAl(C ₂ H ₅) ₄ Z	1100	3300	4 h	30	80	4	16
4	BaZAl(isoC ₄ H ₉) ₄ Z	860	2580	2 h	1	74	5	15

26





Ejemplo 3: Se realizan tres ensayos. En una botella Steinie de 250 ml bajo presión de nitrógeno rectificado, se introducen 100 ml de heptano en calidad de disolvente y 13,6 g de butadieno. Luego se añade el sistema catalítico constituido por $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$ y metanol. La botella es colocada en una cuba regulada termostáticamente a 80°C, en donde es agitada.

Al final de la reacción se recupera el polibutadieno según un procedimiento usual. Los resultados están consignados en la tabla III siguiente:

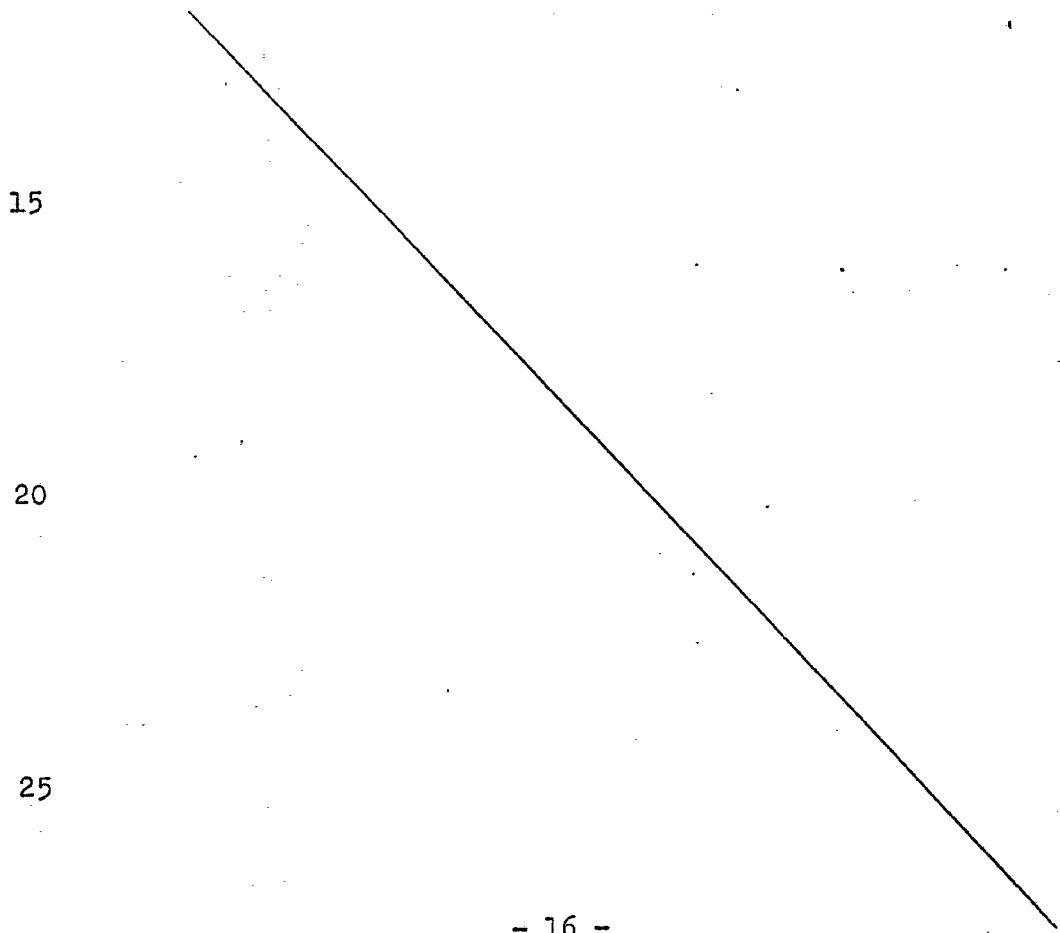


TABLA III

Ensayo	Sistema catalítico Ba/Al (C ₂ H ₅) ₄ /2	Metanol	Tiempo de reacción	Polibutadieno Viscosidades inherentes	Configuración estérea
1	1100	74	7 h	1,64	% trans- 1,4 86 1,2 3
2	1100	222	6 h	1,59	84 3
3	1100	444	5 h	1,50	81 3

26 FEB



26



Ejemplo 4: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplea un sistema catalítico constituido por $\text{Ba}\sqrt{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4} \cdot \frac{7}{2}$ y agua. Los resultados están consignados en la tabla IV siguiente:

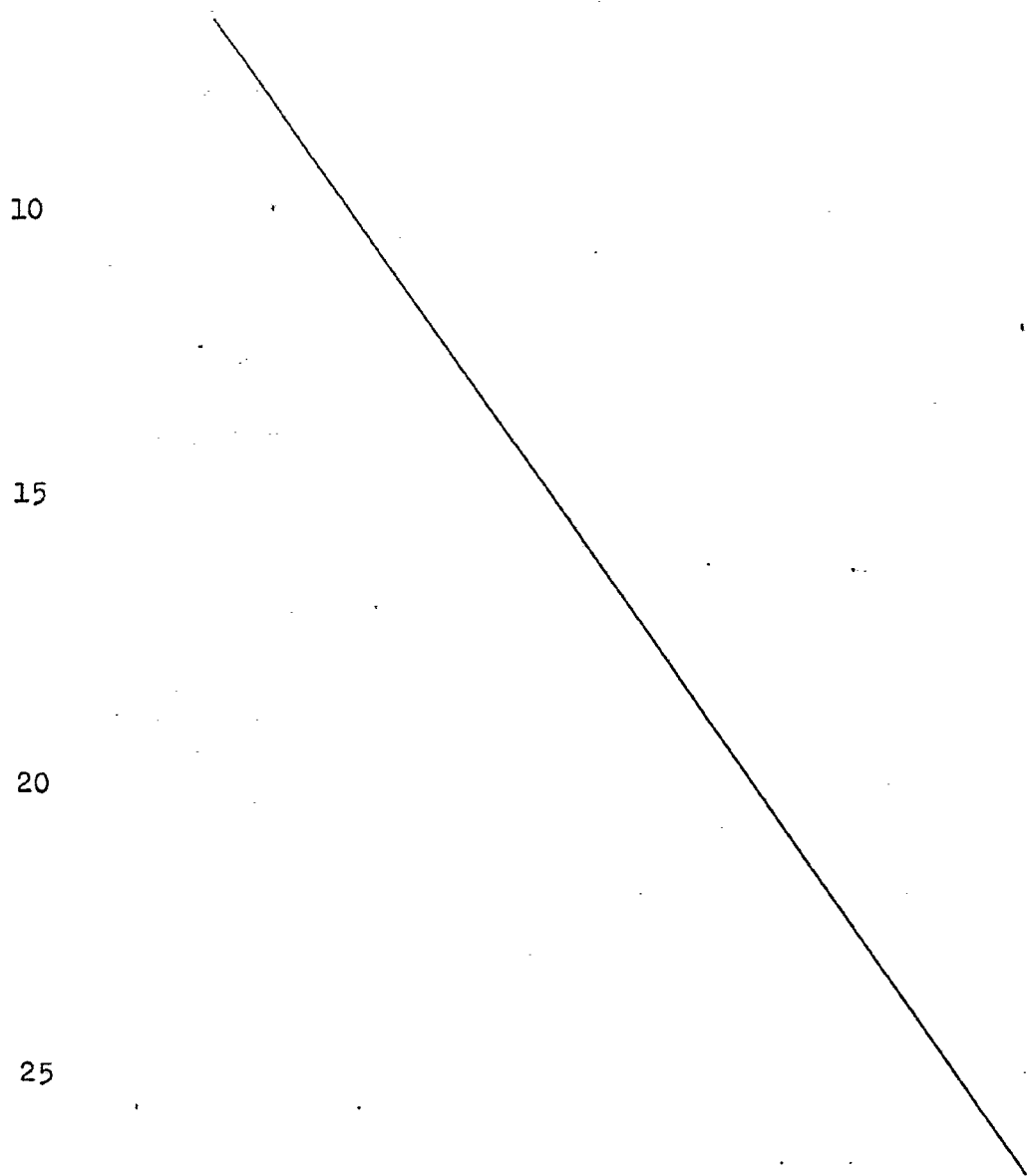


TABLA IV

Sistema catalítico Ensayo Ba/Al (C ₂ H ₅) ₄ 2	H ₂ O	Tiempo de reacción	Polibutadieno Viscosidades inherentes	Configuración estérea	% trans 1,4	% 1,2
1	440	17 h	1,55		87	2





26 FEB 1975

Ejemplo 5: Se realizan tres ensayos llevando a cabo la reacción en un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado. Se introducen 2 litros de heptano en calidad de disolvente, y luego 191 g de butadieno y 82 g de estireno. Se eleva la temperatura a 80°C y se añade el sistema catalítico constituido por $Ba\sqrt{Al(C_2H_5)_4}_2$ e isopropilato de litio. Al final de la reacción, se recupera el copolímero según un procedimiento usual. Los resultados están consignados en la tabla V siguiente:

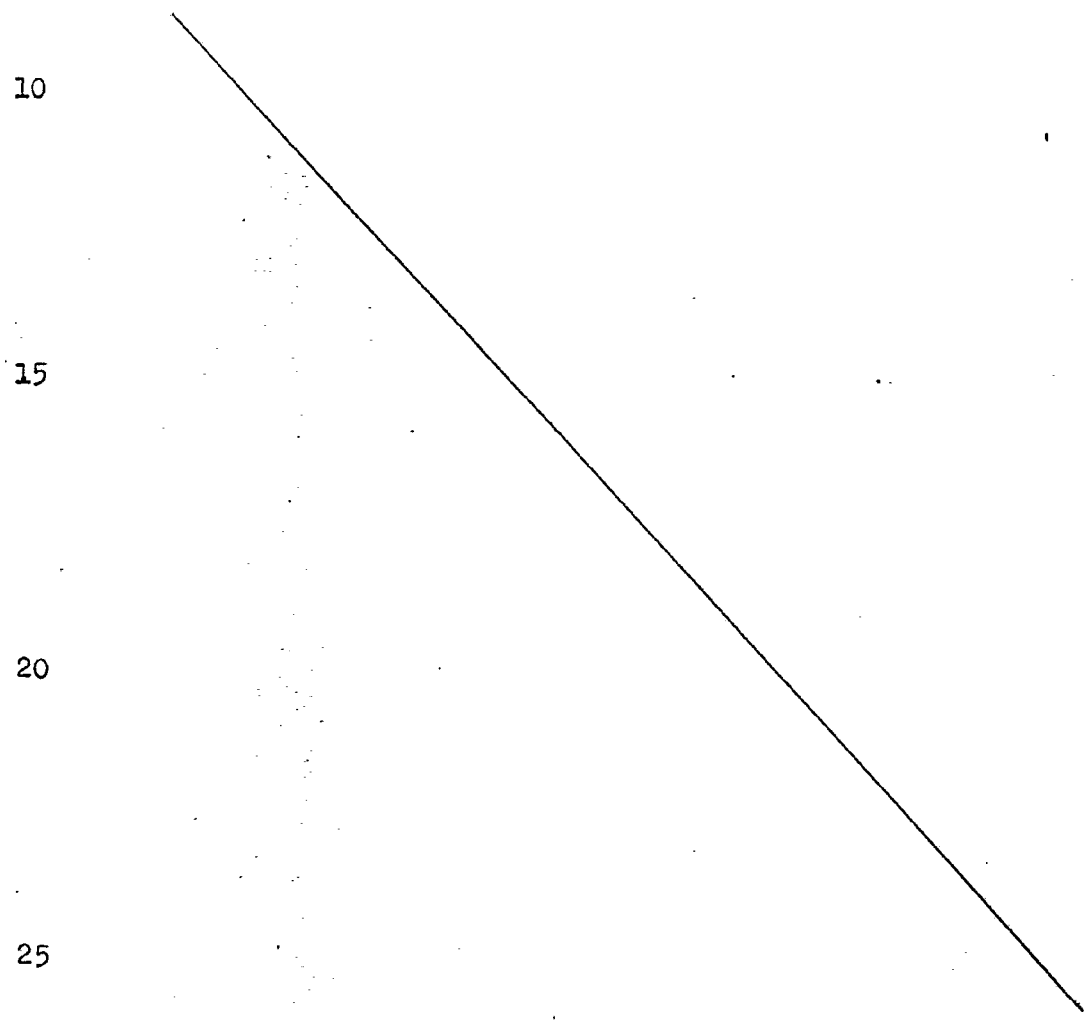


TABLA V

Sistema catalítico Ensayo Ba/Al(C ₂ H ₅) ₄ 2	Isopro- pilato de litio	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Copolímeros Configuración estérea	
				% trans 1,4	% estireno 1,2 incorp. 21
1	340	4 h	3	83	4
2	380	4 h	2,6	83	3
3	550	4 h	1,7	81	4

26 FEB



26



Ejemplo 6: Se realizan dos ensayos. En un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado, se introducen 2 litros de disolvente (heptano), y luego 205 g de butadieno y 69 g de estireno. Se lleva la temperatura a 80°C y luego se añaden sucesivamente los componentes del sistema catalítico, N, N, N', N'-tetrametil-etilen-diamina (TMED) y Ba $\left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2$. Los resultados están consignados en la tabla VI siguiente:

10

15

20

25

TABLA VI

Ensayo Nº	Sistema catalítico Be/Al (C ₂ H ₅) ₄ / 2	TMED	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Copolímeros Configuración estérea	% trans 1,4	% 1,2	% estireno incorp.
1	2440	1220	5 h 45	0,8		84	4	15
2	2440	2440	5 h	1,5		81	4	16

26





Ejemplo 7: En un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado, se introducen 2 litros de heptano, 205 g de butadieno y 69 g de estireno, luego se lleva la temperatura a 80°C y se añaden sucesivamente: metil-4-piridina o γ -picolina y $\text{Ba}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4/2$. Los resultados están consignados en la tabla VII siguiente:

TABLA VII

Sistema catalítico $\text{Ba}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4/2$ γ -picolina	Tiempo de reacción	Copolímeros			
		Viscosidad inherente	Configuración estereore		
			% trans 1,4	% 1,2	% esti reno. incorp.
1100	1100	1 h 40	1,30	60	7 18

Ejemplo 8: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 utilizando el siguiente sistema catalítico: $\text{Ba}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4/2$, acetonitrilo. Los resultados están consignados en la tabla VIII siguiente:



TABLA VIII

Ensayo	Sistema catalítico $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$	Aceto- nitrilo	Tiempo de reac- ción	Polibutadieno		
				Viscosidad inherente	Configuración es- térea	
					% trans- 1,4	% 1,2
1	1100	74	3 h 45	1,6	77	3
2	1100	222	3 h 15	1,7	75	4

Ejemplo 9: Se realizan tres ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplean acetona y $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$ en calidad de sistema catalítico. Los resultados están consignados en la tabla IX siguiente:

TABLA IX

Ensayo	Sistema catalítico $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$	Ace- tona	Tiempo de reac- ción	Polibutadieno		
				Viscosidad inherente	Configuración esté- rea	
					% trans 1,4	% 1,2
1	1100	74	7 h	1,6	82	3
2	1100	222	6 h 30	1,8	78	3
3	1100	444	5 h 30	2,0	75	4

26 FEB 1978

Ejemplo 10: Se repite el modo de trabajo del Ejemplo 3 utilizando condiciones similares, salvo que se emplean tiodiisobutilo y $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$ a título de sistema catalítico. Los resultados están consignados en la tabla X siguiente:

TABLA X

Sistema catalítico $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$	Tiodiisobutilo	Tiempo de reacción	Polibutadieno Viscosidad inherente	Configuración estérea	
				% trans 1,4	% 1,2
1100	222	22 h	1,50	85	2

Ejemplo 11: Se realizan tres ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplean hexametilfosforotriamida (HMPT) y $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$ en calidad de sistema catalítico. Los resultados están consignados en la tabla XI siguiente:

TABLA XI

Ensayo N°	Sistema catalítico $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$	HMPT	Tiempo de reacción	Polibutadieno Viscosidad inherente	Configuración es-térea.	
					% trans- 1,4	% 1,2
1	1100	222	3 h	1,55	82	2
2	1100	444	2 h 15	1,68	80	3
3	1100	888	2 h	2,48	78	3



Ejemplo 12: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplea un sistema catalítico constituido por $Ba/Al(C_2H_5)_3OR/2$, siendo OR el radical nonilfenato, e isopropilato de litio. Los resultados están consignados en la tabla XII siguiente:

TABLA XII

Sistema catalítico Ensayo $Ba/Al(C_2H_5)_3OR/2$	Isopropilato de litio	Tiempo de reac- ción	Polibutadieno Viscosidad inherente	Configuración es- térea		
				% trans- 1,4	% 1,2	
1	1450	2900	18 h	1,15	76	4
2	1450	5800	17 h	1,33	78	4

En las mismas condiciones, la utilización de $Ba/Al(C_2H_5)_3OR/2$ por sí sólo no conduce a ningún vestigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas.

Ejemplo 13: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplean, en calidad de sistema catalítico, $Li:Al(C_2H_5)_4$ e isopropilato de litio. Los resultados están consignados en la tabla XIII siguiente:



TABLA XIII

Ensayo	Sistema catalítico		Tiempo de reacción	Polibutadieno		
	Li Al(C ₂ H ₅) ₄	Isopropilato de litio		Viscosidad inherente	Configuración estérea	
					% trans-1,4	% 1,2
1	1450	725	3 h 30	1,22	60	8
2	1450	1450	3 h 30	1,24	60	8

En las mismas condiciones, la utilización o bien de Li Al (C₂H₅)₄ sólo o bien de isopropilato de litio sólo, no conduce a ningún vestigio de polímero ni siquiera tras 48 horas de reacción.

Ejemplo 14: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 y utilizando, como componentes del sistema catalítico: Li Al(C₂H₅)₄, isopropilato de litio y nonilfenato de bario. Los resultados están consignados en la tabla XIV siguiente:

TABLA XIV

Ensayo	Sistema catalítico		Tiempo de reacción	Polibutadieno		
	Li Al(C ₂ H ₅) ₄	Nonilfenato de bario		Isopropilato de litio	Viscosidad inherente	Configuración estérea
					% trans-1,4	% 1,2
1450	725	2900	1 h 30	2,3	79	4

26 FEB 1976



Con relación al ejemplo precedente, la adición de nonilfenato de bario tiene como efecto orientar la microestructura.

Ejemplo 15: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 utilizando el sistema catalítico siguiente: $\text{Li Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, ter-amilato de sodio. Los resultados están consignados en la tabla XV siguiente:

TABLA XV

Sistema catalítico $\text{Li Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Ter-amilato de sodio	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Polibutadieno	
				Configuración 1,4	Configuración 1,2
1450	2900	14 h	3,30	34	36

Ejemplo 16: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3, salvo que se emplea un sistema catalítico constituido por: $\text{Na Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ y ter-amilato de potasio (ROK). Los resultados están consignados en la tabla XVI siguiente:

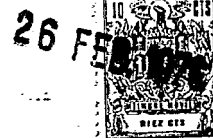


TABLA XVI

Ensayo	Sistema catalítico		Tiempo de reacción	Polibutadieno		
	Na Al(C ₂ H ₅) ₄	ROK		Viscosidad inherente	Configuración éster-rea	
					% trans-1,4	% 1,2
1	1450	725	5 h	3,12	37	38
2	1450	1450	5 h	2,55	40	36

En las mismas condiciones, la utilización de Na Al(C₂H₅)₄ por sí solo no conduce a ningún vestigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas.

Ejemplo 17: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3, salvo que se emplea un sistema catalítico constituido por K Al(C₂H₅)₄ y ter-amilato de potasio (ROK). Los resultados están consignados en la tabla XVII siguiente:

TABLA XVII

Ensayo	Sistema catalítico		Tiempo de reacción	Polibutadieno		
	K Al(C ₂ H ₅) ₄	ROK		Viscosidad inherente	Configuración éster-rea	
					% trans-1,4	% 1,2
1	1450	360	4 h 30	1,37	50	26

En las mismas condiciones, la utilización de K Al(C₂H₅)₄ por sí solo no conduce a ningún ves-



tigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas.

Ejemplo 18: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3 utilizando el siste-

ma catalítico siguiente: $\text{Li Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{O} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$,

y nonilfenato de bario. Los resultados están consignados en la tabla XVIII siguiente.

TABLA XVIII

Sistema catalítico	Nonilfenato de bario	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Configuración estérea
$\text{Li Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{O} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$				
1450	725	10 h	1,6	% trans-1,4 80 % 1,2 4

En las mismas condiciones, la utilización

de $\text{Li Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{O} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ por sí sólo no conduce

a ningún vestigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas.

Ejemplo 19: Se realiza un ensayo repitiendo



26

el modo de trabajo del Ejemplo 3 utilizando el sistema catalítico siguiente: $\text{Li O Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y nonilfenato de bario. La reacción de polimerización es detenida cuando el grado de conversión llega a 60%. Los resultados están consignados en la tabla XIX siguiente:

TABLA XIX

Sistema catalítico $\text{Li O Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Nonilfenato de bario	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Polibutadieno	
				Configuración estérea	
				% trans-1,4	% 1,2
2960	740	5 h	1,9	63	6

En las mismas condiciones, la utilización de $\text{Li O Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ por sí sólo no conduce a ningún vestigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas de reacción.

Ejemplo 20: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3, utilizando el sistema catalítico siguiente: $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_7$, e isopropilato de litio. Los resultados están consignados en la tabla XX siguiente:

26 FEB 1957

TABLA XX

Ensa- yo	Sistema catalítico		Isopro- pilato de li- tio	Tiempo de reac- ción	Polibutadieno		
	Li/Al(C ₂ H ₅) ₃ O	Al(C ₂ H ₅) ₂]			Viscosi- dad in- herente	Configuración es- térea.	% trans 1,4
1	1100		370	5 h 30	1,78	58	9
2	1100		1100	5 h 30	1,95	59	9

En las mismas condiciones, la utilización de Li/Al(C₂H₅)₃O Al(C₂H₅)₂] por sí sólo no conduce, ni siquiera tras 48 horas, a ningún vestigio de polímero.

Ejemplo 21: Se realizan dos ensayos repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3, utilizando el sistema catalítico siguiente: Al(C₂H₅)₃, isopropilato de litio y nonilfenato de bario. Los resultados están consignados en la tabla XXI siguiente:

TABLA XXI

Ensa- yo	Sistema catalítico			Tiempo de reac- ción	Polibutadieno		
	Al(C ₂ H ₅) ₃	Isopropi- lato de litio	Nonilfe- nato de bario		Viscosi- dad in- herente	Configuración estérea.	% trans- 1,4
1	2900	3600	360	5 h	1,7	88	3
2	2900	3600	720	5 h	1,35	85	3

26 FEB 1970



En las mismas condiciones, la utilización de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ por sí sólo no conduce a ningún vestigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas.

Ejemplo 22: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 3, salvo que se utiliza el sistema catalítico: $\text{Li B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{C}_4\text{H}_9$ y nonilfenato de bario. Los resultados están consignados en la tabla XXII siguiente:

TABLA XXII

Ensa- yo	Sistema catalítico $\text{Li B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{C}_4\text{H}_9$	Nonil- fenato de ba- rio	Tiempo de reac- ción	Polibutadieno		
				Viscosidad inherente	Configuración és- térea	
					% trans- 1,4	% 1,2 1,4
1	5900	1100	4 h	1,6	83	3

En las mismas condiciones, la utilización de $\text{Li B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{C}_4\text{H}_9$ por sí sólo no conduce a ningún vestigio de polímero, ni siquiera tras 48 horas.

Ejemplo 23: En un reactor, se introduce de modo continuo una mezcla de heptano, butadieno y estireno que tiene una relación ponderal de monóme-

26 FEB 1961



ros/disolvente de 1/5 y de butadieno/estireno de 3.

Se introducen igualmente de modo continuo:

Ba/Al(C₂H₅)₄/Z₂ e isopropilato de litio en una relación molar de 1/10 con un caudal tal que se tengan
5 en el reactor 960 micromoles de Ba/Al(C₂H₅)₄/Z₂ por 100 g de monómeros y un tiempo medio de permanencia en el reactor de 1 hora 30 minutos. La copolimerización se efectúa a 90°C y el porcentaje de conversión alcanzado es de 60%. A la salida del reactor se recupera el copolímero. Este contiene 16% de estireno
10 y posee una viscosidad inherente de 1,64, un contenido de encadenamientos 1,4-trans de 81% y de encadenamientos 1,2 de 3%.

Ejemplo 24: En un reactor bajo presión de
15 nitrógeno rectificado se introducen 2 litros de heptano, 191 g de butadieno y 82 g de estireno y se eleva la temperatura a 80°C. Luego se añaden sucesivamente el sistema catalítico constituido por 460 micromoles de Ba/Al(C₂H₅)₄/Z₂ por 100 g de monómeros y
20 1380 micromoles, por 100 g de monómeros, de isopropilato de litio. Cuando el grado de conversión llega a 80% (2 horas), se recuperan por vía usual 50 cm³ de copolímero, cuya copolimerización se detiene por adición de metanol. Se añade seguidamente al
25 reactor una cantidad de carbonato de difenilo (CDP)



tal que la relación $\frac{GDP}{Ba/Al(C_2H_5)_4/2}$ sea igual a 0,5.

5 El copolímero obtenido es recuperado por un procedimiento clásico. La microestructura del copolímero obtenido antes de injerto y del copolímero injertado es la siguiente: 81% de encadenamientos trans-1,4, 4% de 1,2 y 24% de estireno incorporado.

10 La viscosidad del copolímero no injertado es de 1,7, y la del copolímero injertado es de 2,6.

Ejemplo 25: 1) Preparación del copolímero:

15 En un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado, se introducen 2 litros de heptano, 191 g de butadieno y 82 g de estireno y luego se eleva la temperatura a 80°C. Después se añade sucesivamente el sistema, catalítico constituido por $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$ e isopropilato de litio. Cuando se ha alcanzado el grado de conversión de 80%, la reacción es bloqueada y el copolímero es recuperado de manera habitual.

20 El elastómero obtenido es extendido seguidamente con 37,5 partes de aceite aromático (Exarol MX 140, vendido comercialmente por Compagnie Française de Raffinage) por 100 partes de elastómero seco. Los resultados están consignados en la Tabla XXV A siguiente:

25

26



TABLA XXV A

Sistema catalítico Ba/Al(C ₂ H ₅) ₄ -7/2	Isopropilato de litio	Tiempo de reacción	Configuración estérea				
			Viscosidad inherente antes de extensión	Después de con aceite	% trans	% estireno incorporado.	%
1000	7100	5 h 30	2,67	1,96	84	4	22

2) Mezcla para preparación de caucho: Se utiliza el elastómero antes descrito para producir una mezcla que responde a la fórmula siguiente:

- Elastómero extendido con 37,5 partes de aceite aromático 100
- Acido esteárico 2
- Zn O 3
- Antioxidante \sphericalangle Santoflex 13 : N-(dimetil-1,3-butil)N'-fenil-para-fenilendiamina \sphericalangle 1
- Negro HAF (Philblack O) 50
- Aceite aromático (Sundex 8125, PM 380, densidad 0,995) (vendido comercialmente por Sun Oil) 5
- Santocure (n-ciclohexil-mercaptobenzotiazol-sulfenamida) 1
- Azufre 1,8

Se prepara la misma mezcla con un copolímero de butadieno-estireno (SBR 1712) comercial, en calidad de testigo. Las dos mezclas son vulcanizadas luego durante 60 minutos a 144°C.

26 FEB 1970

Las propiedades mecánicas obtenidas están consignadas en la tabla XXV B siguiente:

TABLA XXV B

Propiedades	Testigo (SBR 1712)	SBR del ensayo
Módulo con 100% de alargamiento (kg/cm ²)	16	14,9
Módulo con 300% de alargamiento (kg/cm ²)	67,5	58
Pérdida por histéresis a 60°C	29	24,6
Índice de coeficiente de frotamiento a 20°C (SRT)	100	84
Índice de rotura Scott		
- alargamiento en la rotura en %	570	540
- fuerza de rotura, kg/cm ²	231	222
- dureza Shore A	62	60

SBR 1712 es un copolímero de butadieno-estireno con 23,5% de estireno, 15-16% de 1,2, 60% de trans-1,4 y 37,5 partes de aceite aromático.

Se comprueba que el elastómero conforme al invento posee propiedades sensiblemente iguales a las de un copolímero clásico. Es utilizable en calidad de componente principal de una mezcla que sirve para fabricar cubiertas de neumáticos.

Ejemplo 26: Este ejemplo se relaciona con



la preparación de copolímeros de butadieno-estireno; se realizan seis ensayos.

5 La copolimerización se efectúa en un reactor bajo atmósfera inerte (nitrógeno rectificado) a 80°C, en presencia de heptano en calidad de disolvente. La relación en peso de monómeros/disolvente es de 1/5. La reacción es detenida cuando el grado de conversión llega a 80%. Las condiciones de los ensayos y los resultados obtenidos se consignan en la tabla XXVI.

TABLA XXVI

Sistema catalítico Ba (Al(C ₂ H ₅) ₄) ₂ - C ₂ H ₅ (O CH ₂ CH ₂) ₂ O Li	Ensayos					
	1	2	3	4	5	6
Relación molar Li/Ba	1	1	1,5	1,5	2	2
Contenido de estireno inicial (% en peso)	24	32	24	32	24	32
Cantidad de Ba (Al(C ₂ H ₅) ₄) ₂	730	600	910	750	400	1300
Tiempo de reacción, (en minutos)	140'	200'	190'	270'	270'	330'
Copolímeros						
Viscosidad inherente	2,17	2,08	1,86	2,09	2,1	1,90
Contenido de trans-1,4 (%)	85	85	87	87	90	90
Contenido de 1,2 (%)	3	3	3	3	3	3
Contenido de estireno incorporado (% en peso)	15	23	15	23	15	23



5 Con probetas del copolímero del ensayo 5
y de caucho natural (NR), provistas de material de
carga según la formulación del Ejemplo 25, pero no
vulcanizadas, se efectúan mediciones de fuerza-alargamiento (medición de la "resistencia en crudo") a
25°C. Las mediciones de fuerza-alargamiento son rea-
lizadas en probetas "halterias" de 2,5 mm de espesor
y se efectúan con la ayuda de un dinamómetro electróni-
co "Instron" 24 horas después del moldeo y con una
10 velocidad de tracción de 10 cm/minuto. Los resulta-
dos obtenidos están representados en la figura 1 cu-
yas ordenadas representan la fuerza ejercida en
 g/mm^2 y las abscisas representan el alargamiento
(en %). Se comprueba que el copolímero preparado se-
gún el procedimiento perfeccionado posee una resis-
tencia al alargamiento análoga a la del caucho na-
tural.

20 Ejemplo 27: En un reactor, se introduce de
modo continuo una mezcla de tolueno, butadieno y es-
tireno en proporciones tales que la relación ponde-
ral de monómeros/disolvente sea igual a 1/5 y la re-
lación de butadieno/estireno sea igual a 3. Se intro-
duce igualmente de modo continuo $Ba\sqrt{Al}(C_2H_5)_4\sqrt{2}$ y
25 $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2O Li$ en cantidades tales que su rela-

26 FEB 1962



5 ción molar sea de 1/2. El caudal es tal que se tienen
en el reactor 1000 micromoles de $Ba/Al(C_2H_5)_4/2$ por
100 g de monómeros y un tiempo medio de permanencia
en el reactor de 1 hora. La copolimerización se efectúa
a 90°C y el porcentaje de conversión alcanzado
es de 65%. A la salida del reactor se recupera de modo
continuo el copolímero formado. Este contiene 15%
en peso de estireno y posee una viscosidad inherente
de 1,6. El contenido de encadenamientos 1,2 es de 3%
10 y el de encadenamientos 1,4-trans es de 83%.

Ejemplo 28: Se utiliza el sistema catalítico
co $Ba/Al(C_2H_5)_4/2 - (C_2H_5)_2NCH_2CH_2O Li$. En una botella
Steinie de 250 ml bajo presión de nitrógeno
15 rectificado, se introducen 100 ml de heptano en cantidad
de disolvente y 13,6 g de butadieno. Luego se añade
el sistema catalítico, tras de lo cual la botella
es colocada en una cuba regulada termostáticamente
a 80°C, en donde es agitada.

20 Al final de la reacción, cuando el porcentaje
de conversión llega a 80%, el polibutadieno formado
es recuperado según un procedimiento usual. Los
resultados están consignados en la tabla XXVIII.

25

TABLA XXVIII

Ensayo	Sistema catalítico	Tiempo de reaccion (en minutos)	Viscosidad inherente	Poli-butadieno Contenido de trans-1,4%	Contenido de 1,2%
1	Ba/Al (C ₂ H ₅) ₄ / 2 (C ₂ H ₅)NCH ₂ CH ₂ OLI	60'	1,75	85	4

26





26

Ejemplo 29: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 28 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplea un sistema catalítico constituido por $Ba/Al(C_2H_5)_4/2 - C_2H_5(OCH_2CH_2)_2 O Na$. Los resultados están consignados en la tabla XXIX siguiente.

5

10

15

20

25

TABLA XXIX

Ensayo	Sistema catalítico	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2ONa$	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Polibutadieno Contenido de trans-1,4 %	Contenido de 1,2 %
1	100	100	3 h	5	88	3

26



26 FEB 1978



Ejemplo 30: Se realiza un ensayo repitiendo el modo de trabajo del Ejemplo 29 y utilizando condiciones similares, salvo que se emplea un sistema catalítico constituido por $\text{Ba} \left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O Li}$. Los resultados están consignados en la tabla XXX siguiente:

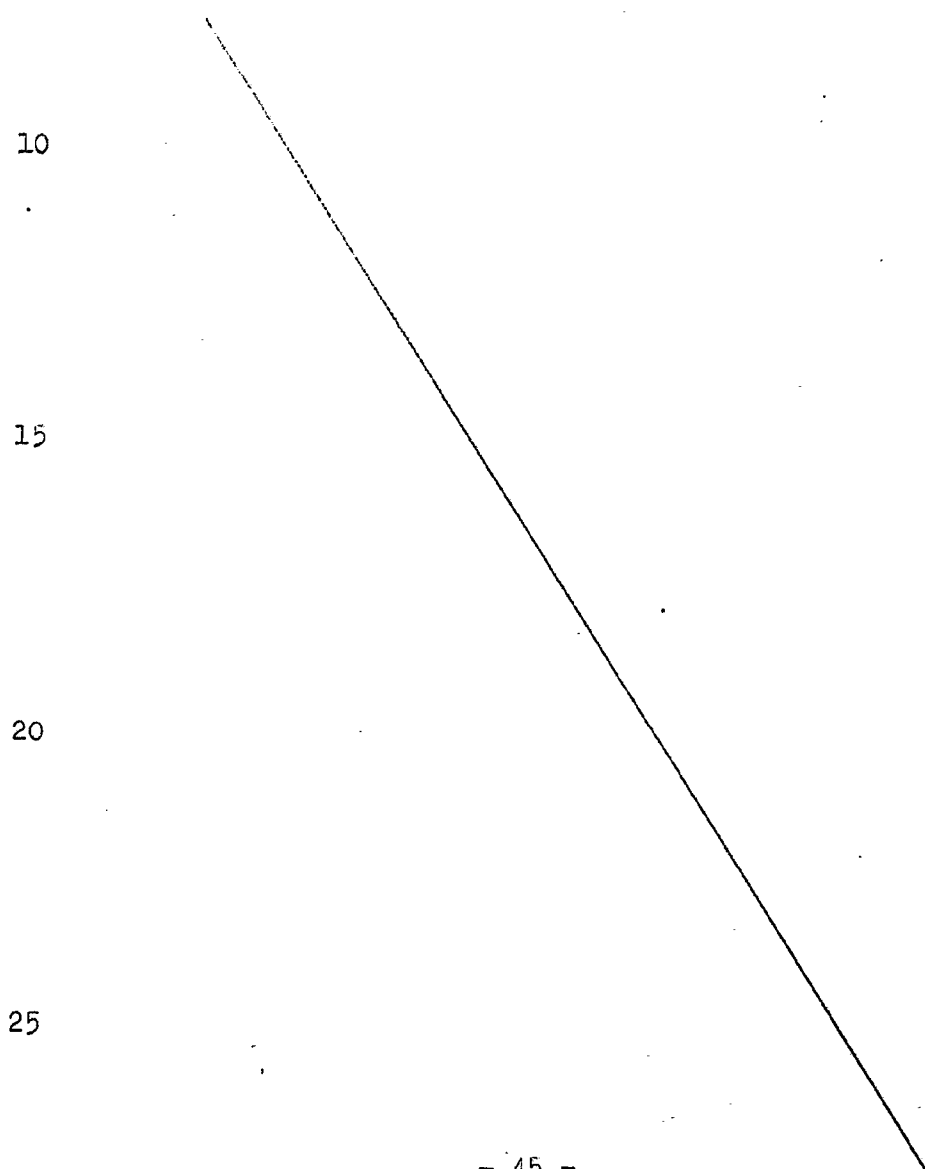


TABLA XXX

Ensayo	Sistema catalítico	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_3Oli$	Tiempo de reacción	Viscosidad inherente	Polibutadieno Contenido de trans- 1,4 %	Contenido de 1,2 %
1	$Ba/Al(E_2H_5)_4/2$	100	60'	2,8	80	4



26 FEB 1978



5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento de preparación de polímeros de dienos conjugados y de copolímeros de dienos conjugados, bien sea entre ellos, bien sea con compuestos vinilaromáticos, caracterizado porque consiste en polimerizar o en copolimerizar los monómeros en solución a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C en presencia de un sistema catalítico constituido por el producto de reacción: a) de un compuesto orgánico de un metal del grupo III A de la clasificación periódica de los elementos de la tabla de Mendeléyev que responde a una - - - - -

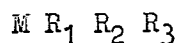
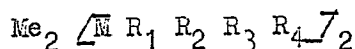
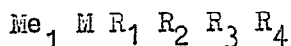
20

25

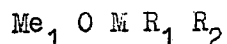
26 FEB 1978



de las fórmulas siguientes:



5



10

15

20

25

en la cual Me_1 representa un metal alcalino; Me_2 representa un metal alcalino-térreo; M representa un metal del grupo III A; R_1 , R_2 , R_3 representan un radical alcoholo o aralcoholo y R_4 representa o bien un radical alcoholo o aralcoholo, o bien un radical XB en que X representa un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno y B representa o bien un radical alcoholo o aralcoholo, o bien un radical $\text{M}(\text{R}_5\text{R}_6)$ en el cual R_5 y R_6 representan un radical alcoholo o aralcoholo; b) con uno o varios compuestos donadores de electrones que contienen uno o varios heteroátomos escogidos entre la clase de los compuestos polares apróticos, la clase de los compuestos polares próticos, la clase de los compuestos constituidos por el producto de reacción de los compuestos polares próticos con un metal alcalino o alcalino-térreo.

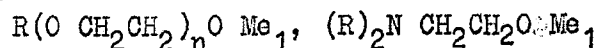
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el o los compuestos donadores de electrones se escogen entre los compuestos del grupo constituido por los éteres, los tioéteres,

26 FEB 1970



5 las aminas terciarias, los compuestos fosforados, las cetonas, los nitrilos, los aldehidos, los ésteres, las amidas, los sulfóxidos, entre los compuestos del grupo constituido por los alcoholes, los tioles, los fenoles, agua, las aminas primarias o secundarias, entre los compuestos del grupo constituido por los productos de reacción de los alcoholes, tioles, fenoles, aminas primarias o secundarias con un metal alcalino o alcalino-térreo, entre los compuestos que responden a una de las fórmulas siguientes:

10



en las cuales Me_1 representa un metal alcalino, R un radical alcohilo y n un número entero.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el o los compuestos donadores de electrones se escogen entre tetrahydrofurano, isopropilato de litio, agua, metanol, acetona, acetonitrilo, hexametilfosforotriamida, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, nonilfenato de bario, alcoholato de litio de etil-diglicol, N,N-dietilamino-2-
20 -etanolato de litio.

25 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque la relación molar del o de los compuestos donadores de electrones al

26 FEB 1957

compuesto orgánico del metal del grupo III A está comprendida entre 0,01 y 100.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto orgánico del metal del grupo III A es un compuesto de aluminio o de boro comprendido en el grupo constituido por:

10 $Ba/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$, $Li Al(C_2H_5)_3O Al(C_2H_5)_2$, $Al(C_2H_5)_3$,
 $Ba/\overline{Al}(i-C_4H_9)_4/2$, $Sr/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$, $Ca/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$,
 $Li/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$, $Na/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$, $K/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$,
 $Li O Al(C_2H_5)_2$, $NaO Al(C_2H_5)_2$, $B(C_2H_5)_3$, $Li B(C_2H_5)_3$
 C_4H_9 .

15 6^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque el sistema catalítico está constituido por el producto de reacción entre $Ba/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$ y tetrahidrofurano o isopropilato de litio o N,N,N',N'-tetrametiletilediamina o hexametilfosforotriamida o alcoholato de litio de etildiglicol o N,N-dietil-amino-2-etanolato de litio.

20 7^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque el sistema catalítico está constituido por el producto de reacción de $Li/\overline{Al}(C_2H_5)_4/2$, nonilfenato de bario e isopropilato de litio.

25 8^a.- Procedimiento según una cualquiera de

26 FEB 1974

las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el sistema catalítico está constituido por el producto de reacción de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, nonilfenato de bario e isopropilato de litio.

5 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el sistema catalítico está constituido por el producto de reacción de $\text{Li O Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y nonilfenato de bario.

10 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el sistema catalítico está constituido por el producto de reacción de $\text{Li B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{ C}_4\text{H}_9$ y nonilfenato de bario.

15 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el dieno conjugado es butadieno y porque el compuesto vinilaromático es estireno.

20 12ª.- Procedimiento de preparación de polímeros de dienos conjugados y de copolímeros de dienos conjugados.

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

25



26 FEB. 1976

Esta Memoria consta de cincuenta y dos ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 FEB. 1976

P.A. Alberto de Elizalde
Por Poder

20.2.76/RTA.-

Handwritten signature