



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN INICIADOR MULTIFUN-
CIONAL DE POLIMERIZACION".

Int. Cl. C. 8 F

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Fecha depósito : 7 de Septiembre de 1.971.

Serial número : 178.401.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana .



La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de polimerización que emplea iniciadores de polimerización de multilitio. En otro aspecto, la presente invención se refiere a iniciadores mejorados de polimerización de multilitio para sistemas de polimerización que emplean agentes de distribución al azar de alcóxido de metal órganocalcalino. En otro aspecto más, la invención se refiere a copolímeros de bajo contenido de vinilo.

Los compuestos de órganolitio pueden ser usados como iniciadores para la polimerización de dienos conjugados, solos o con monómeros copolimerizables como los hidrocarburos aromáticos sustituidos en el vinilo. A menudo, para algunos usos, es deseable producir copolímeros al azar de un dieno conjugado y un monómero copolimerizable.

Un método para la producción de copolímeros al azar implica la incorporación de un compuesto polar, como un éter, al diluyente de hidrocarburo usado en el proceso de copolimerización. Sin embargo, tales agentes de distribución al azar tienden también a aumentar el contenido de vinilo en la insaturación de polímero derivada del monómero de dieno conjugado.

Para muchos fines, como por ejemplo en la fabricación de cubiertas de neumáticos, se prefiere producir copolímeros al azar de bajo contenido de insaturación de vinilo. Esto puede hacerse usando como agente de distribución al azar un alcóxido de metal órganocalcalino, como por ejemplo un alcóxido de potasio, más bien que un éter.

Sin embargo, los intentos de preparar copolímeros al azar de bajo contenido de vinilo con agentes de distribución al azar de metal órganocalcalino cuando se usan iniciadores multifuncionales de órganolitio han fracasado debido a resultantes inde-



35 seables "viscosidades de cemento", es decir elevadas viscosidades de las soluciones de copolímero-disolvente de hidrocarburo, que se oponen seriamente a los esfuerzos para emplear agentes de acoplamiento de polímero al final de la fase de polimerización.

Las elevadas viscosidades de cemento pueden ser reducidas mediante la adición de una pequeña cantidad de un éter al procedimiento de reacción de polimerización. Sin embargo, el éter aumenta indeseablemente el contenido de vinilo del copolímero al azar. Además, todas las relaciones de reactivo sin saturar : litio hasta aquí empleadas en la producción de iniciadores multifuncionales de litio se han traducido en la formación de gel al acoplar el polímero al final de la reacción de polimerización.

45 En un sistema de polimerización para la producción de copolímeros al azar de un dieno conjugado polimerizable y de un monómero copolimerizable con aquél, empleando un iniciador multifuncional de litio y usando un agente de distribución al azar de alcóxido de metal órganocalcalino, la mejora según la presente invención es la de poderse obtener copolímeros al azar de bajo contenido de vinilo mediante el uso de iniciadores multifuncionales de litio con relaciones muy bajas de reactivo sin saturar : litio.

55 Además, según la invención, estos iniciadores multifuncionales de litio producen también copolímeros que pueden ser acoplados esencialmente sin formación de gel. Así, los iniciadores multifuncionales de litio y el procedimiento de polimerización producen esencialmente copolímeros al azar, acoplados esencialmente sin la formación de gel y de bajo contenido de vinilo.

60 Al preparar los iniciadores multifuncionales de litio,



se pone en contacto un compuesto de órganomonolitio con un reactivo sin saturar que puede ser un compuesto aromático de polivinilo o de poliisopropenilo, un polivinilsilano o una polivinilfosfina. Facultativamente, puede adicionalmente emplearse un monómero solubilizante. Debería emplearse una relación molar de

65 reactivo sin saturar : compuesto de órganomonolitio de menos de aproximadamente 0,1:1, y preferiblemente de menos de aproximadamente 0,08:1, con un campo ampliamente comprendido entre 0,01:1 y 0,1:1, y preferiblemente entre 0,03:1 y 0,1:1. La cantidad de

70 monómero solubilizante facultativo usado variará según el reactivo sin saturar y el compuesto de órganomonolitio empleados, la reacción molar recíproca de estos últimos materiales y la temperatura y el tiempo de la reacción de formación. Los iniciadores solubles pueden ser preparados con cantidades pequeñas de monó-

75 mero solubilizante, como, por ejemplo, menos de 2 gramos milimoles de monómero solubilizante por gramo milimol de compuesto de órganomonolitio. Naturalmente, en otros casos, pueden emplearse mayores cantidades, cuando ello sea necesario para obtener la solubilización.

80 Una mezcla de reactivos sin saturar puede ser empleada con un compuesto de órganomonolitio, o dos o más compuestos de órganomonolitio pueden ser empleados en combinación con uno o más reactivos sin saturar, y, facultativamente, con uno o más monómeros solubilizantes.

85 Los distintos materiales, que comprenden preferiblemente un diluyente de hidrocarburo, pueden ser cargados todos inicialmente y dejados reaccionar durante un intervalo determinado. Asimismo, el compuesto de órganomonolitio y el monómero de solubilización, pueden ser tratados primero, introduciéndose luego y

90 dejándose reaccionar el reactivo sin saturar. También, el compues



to de órganomonolitio y el reactivo sin saturar pueden ser hechos reaccionar inicialmente entre sí, y luego con el monómero de solubilización.

95 El diluyente de hidrocarburo debería ser inerte en las condiciones de reacción empleadas. El mismo puede ser un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, que contiene generalmente de 4 a 20 átomos de carbono por molécula, como por ejemplo n-butano, n-hexano, n-eicosano, 2-octeno, 3-hexeno, 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano, ciclodecano, cicloocteno, 100 benceno, tolueno y/o los xilenos.

Condiciones que se dan a título de ejemplos comprenden tiempos de reacción que van de 5 segundos a 48 horas y temperaturas de contacto comprendidas entre -50° C. y +125° C., aun cuando, si se desea, pueden emplearse temperaturas más bajas o 105 más altas, según el diluyente y la presión empleada, que se corrientemente la suficiente para mantener los reactivos esencialmente en fase líquida.

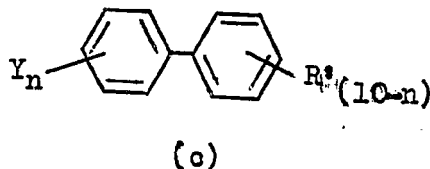
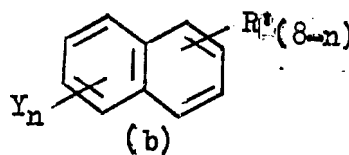
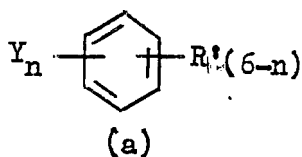
Los compuestos de órganomonolitio útiles en la preparación de los iniciadores multifuncionales de litio de la presente invención pueden ser representados con la fórmula RLi . R indica un radical de hidrocarburo, que puede ser alifático, cicloalifático, aromático o una combinación de los mismos, como alcarilo o aralquilo. El grupo R contiene corrientemente de 2 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de compuestos de órganomonolitio comprenden el etillitio, n-propillitio, isopropillitio, n-butillitio, 115 butillitio secundario, octillitio terciario, n-decillitio, n-eicosillitio, fenillitio, 2-naftillitio, 4-butilfenillitio, 4-tolillitio, 4-fenilbutillitio, ciclohexillitio, 3,5-di-n-heptilciclohexillitio y 4-ciclopentilbutillitio. Los compuestos preferidos en la actualidad son aquellos en los cuales el grupo alqui 120



lo contiene de 3 a 10 átomos de carbono, particularmente n-butillitio y butillitio secundario.

De los reactivos sin saturar los compuestos aromáticos de polivinilo o de poliisopropenilo pueden ser uno o más compuestos representados por las fórmulas generales :

125



6

- 130 donde cada Y es un grupo de vinilo o isopropenilo, cada R¹ es hidrógeno o un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y el total de los sustituyentes de alquilo contiene no más de 12 átomos de carbono aproximadamente, y n es 2 o 3. Los sustituyentes en las anteriores fórmulas (b) y (c) pueden ser cualquier anillo o en
- 135 ambos. Los ejemplos de adecuados compuestos aromáticos de polivinilo o de poliisopropenilo comprenden el divinilbenceno, 1,2,4-trivinilbenceno, 1,3-divinilnaftaleno, 1,8-divinilnaftaleno, 1,3,5-trivinilnaftaleno, 2,4-divinilbifenilo, 3,5,4'-trivinilbifenilo, 1,2-divinil-3,4-dimetilbenceno, 1,5,6-trivinil-3,7-dietil
- 140 naftaleno, 1,3-divinil-4,5,8-tributilnaftaleno, 2,2'-divinil-4-etil-4'-propildifenil y diisopropenilbenceno.

Los hidrocarburos aromáticos de divinilo que contienen hasta 26 átomos de carbono son preferidos en la actualidad, particularmente el divinilbenceno en su isómero orto, meta o para.



145 El divinilbenceno del comercio, que es una mezcla de isómeros, es satisfactorio.

Los compuestos de polivinilsilano empleados según la presente invención pueden estar representados por la fórmula R''_4Si , en la cual R'' es hidrocarburo y es un radical de vinilo, alifático saturado, cicloalifático saturado, o aromático, o una combinación de los mismos, siendo vinilo cuando menos dos de los radicales de R'' y conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono cada uno de los radicales R'' restantes. Son ejemplos de compuestos de polivinilsilano el tetravinilsilano, metiltrivinilsilano, dietildivinilsilano, n-hexiltrivinilsilano, di-n-dodecildivinilsilano, ciclohexiltrivinilsilano, difenildivinilsilano, feniltrivinilsilano, metilfenildivilsilano, benciltrivinilsilano, ciclohexilfenildivinilsilano, dodecilciclopentildivinilsilano y 2-butiltrivinilsilano.

160 Los compuestos de polivinilfosfina empleados según la presente invención pueden estar representados por la fórmula R''_3P , en la cual R'' es como se define anteriormente. Son ejemplos de compuestos de polivinilfosfina la trivinilfosfina, la metildivinilfosfina, la dodecildivinilfosfina, la fenildivinilfosfina, la ciclooctivildivinilfosfina, la (5-fenil-1-hexil)divinilfosfina, la (4-fenilciclohexil)divinilfosfina, la (3-ciclopentilfenil)divinilfosfina, la (2-etilfenil)divinilfosfina, la (3-metilciclohexil)divinilfosfina, la (3-ciclohexil-2-butil)divinilfosfina, la (3,5-di-n-propilfenil)divinilfosfina y la 3-octildivinilfosfina.

El monómero solubilizante facultativo puede ser un dieno conjugado polimerizable o un compuesto aromático polimerizable sustituido en el monovinilo, o una mezcla de los mismos. Estos compuestos polimerizables ejercen una acción solubilizante sobre el producto de reacción del reactivo sin saturar y del



180 compuesto de órganolitio. El dieno conjugado polimerizable contiene generalmente de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y el compuesto aromático polimerizable sustituido en el monovinilo contiene de 8 a 20 átomos de carbono por molécula. Estos monómeros solubilizantes pueden ser cualesquiera de los descritos a continuación como monómeros polimerizables.

185 Son preferidos en la actualidad por su disponibilidad en el comercio los dienos conjugados que contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula. Los comonómeros pueden ser cualesquiera que sean copolimerizables con un dieno conjugado. Actualmente, se prefieren los hidrocarburos aromáticos de monovinilo que contienen de 8 a 20 átomos de carbono por molécula, incluidos el estireno y los alquilestirenos como el 3-metilestireno, 4-n-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno; otros monómeros de hidrocarburo aromáticos sustituidos en el monovinilo comprenden 190 el 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno, 3-etil-2-vinilnaftaleno y 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno.

195 Al preparar los copolímeros, se prefiere actualmente tener en el sistema de polimerización una mayor cantidad de dieno conjugado y una menor cantidad de compuesto aromático sustituido en el monovinilo. Las condiciones de reacción para la producción de los copolímeros deseados son las conocidas en la especialidad.

200 Las polimerizaciones pueden ser conducidas en presencia de un adecuado diluyente o mezcla de diluyentes, elegidos entre los hidrocarburos del tipo parafínico, incluido el cicloparafínico o el aromático, como los que tienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula aproximadamente, incluidos el benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, n-hexano e isooctano. Las temperaturas de polimerización empleadas, que se indican a título de ejemplo, 205



comprenden un amplio campo de temperatura comprendido entre aproximadamente -73° y $+149^{\circ}$ C. Cualquier presión conveniente, como la necesaria para mantener los reactivos esencialmente en estado líquido, puede ser empleada.

210 Los iniciadores multifuncionales de litio son añadidos corrientemente a un sistema de polimerización en forma de dispersión o solución de 0,0,2N a 0,4N en un diluyente adecuado. Los iniciadores multifuncionales de litio de la presente invención pueden ser empleados en cualquier amplio campo de concentración conocido en la especialidad para la polimerización de
215 monómeros polimerizables. Los iniciadores pueden ser añadidos al sistema de polimerización inicialmente, o por incrementos durante la polimerización, o de manera continua durante la polimerización. No parece haber cantidad crítica alguna del iniciador multifuncional empleado.

220 El procedimiento de polimerización emplea un agente de distribución al azar para producir el copolímero al azar deseado. El agente de distribución al azar puede ser una sal de metal alcalino de un alcohol mono- o polihídrico, o de un ácido
225 mono- o policarboxílico. Tales agentes de distribución al azar están indicados en la Patente USA 3.294.768 (1966). En la actualidad, se prefieren las sales de metal alcalino de los alcoholes y entre éstas las sales de potasio, particularmente las sales de potasio de alcohol terciario-amílico.

230 En general, las sales de metal alcalino de alcoholes mono- o polihídricos pueden ser representadas por la fórmula general $R^{III}(ZM)_m$. En la fórmula R^{III} puede ser un radical alifático, cicloalifático o aromático, o una combinación de los mismos, como alcarilo o aralquilo. Corrientemente, el radical R^m contiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente por molécula.
235



M es un metal alcalino y puede ser sodio, potasio, rubidio o cesio. Z es oxígeno o azufre. El entero m está comprendido entre 1 y 3.

240 Unos ejemplos específicos de compuestos representados por la fórmula general anterior comprenden las sales de sodio, de potasio, de rubidio o de cesio de alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol terciobutílico, alcohol terciamílico, alcohol eicosílico, alcohol alílico, 1,5,9-trihidroxitridecano, 1,6-dihidroxioctano, alcohol bencílico, fenol, catecol, 2-naftol, etanol, 245 tiol, 1-butanotiol, bencenotiol (tiofenol), 1,12-dodecanoditíol, 1,10-decanoditíol y 1,4-bencenoditíol.

La cantidad empleada de agentes de distribución al azar puede ser expresada en una relación entre los equivalentes de litio contenidos en el iniciador multifuncional de litio empleados y los equivalentes de metal alcalino contenidos en el 250 agente de distribución al azar de alcóxido, y puede estar comprendida entre 0,5:1 y 50:1, y más concretamente entre 3:1 y 30:1. A medida que baja la relación, se reduce preferiblemente la relación entre el reactivo sin saturar y el compuesto de organomonolitio en la preparación de los iniciadores de multilitio de la presente invención para preparar los polímeros deseados acoplados 255 de bajo contenido de vinilo y libres de gel.

Una vez concluido el grado deseado de polimerización de los monómeros polimerizables, los copolímeros al azar así preparados son acoplados o terminados con un agente de tratamiento que 260 tiene dos o más puntos de reacción, es decir, puntos capaces de reaccionar con los fragmentos de molécula de polímero-litio. Estos reactivos acoplan cuando menos dos molécula de polímero con cada molécula de reactivo, resultando así un polímero lineal acoplado, o, cuando el reactivo tiene más de dos puntos reactivos, 265



un polímero acoplado ramificado. El grado del acoplamiento depende del tipo del reactivo y también de la cantidad empleada.

270 Los agentes polifuncionales de tratamiento empleados comprenden los que son bien conocidos en la especialidad. Son ejemplos los poliepóxidos, poliisocianatos, polimidinas, polialdehidos, policetonas, polianhídridos, poliésteres y polihaluros. Los agentes polifuncionales de tratamiento están descritos en la Patente USA 3.281.383.

275 Entre los agentes polifuncionales de tratamiento preferidos en la actualidad se encuentran los polihaluros, particularmente por polihaluros de silicio, como el tetracloruro de silicio, el tribromoxilano o cualquiera de los compuestos equivalentes de silicio sustituidos en el yodo o en el flúor.

280 Los agentes polifuncionales de tratamiento más corrientemente usados son añadidos a la mezcla de reacción de polimerización sin fijar al concluir la polimerización, antes de la adición de cualquier material, como agua, ácido o alcohol, que trataría de inactivar y/o de eliminar los átomos activos de litio presentes en el polímero.

285 La relación de acoplamiento o de ramificación puede ser conducida dentro de un amplio campo de temperatura y de amplias condiciones de tiempo y de presión. Ordinariamente, las temperaturas empleadas van de la temperatura ambiente hasta aproximadamente 121° C., aun cuando la de unos 38° C. proporciona una reacción suficientemente rápida. La cantidad de agente de tratamiento polifuncional usado puede estar comprendida entre 0,1 y 1,5 equivalentes de agente de tratamiento referidos al litio contenido en el iniciador multifuncional de litio del proceso de polimerización, considerándose óptimo 1 equivalente de agente de tratamiento.
290
295



Una vez que se ha obtenido el grado de acoplamiento deseado, puede terminarse el procedimiento de acoplamiento y recuperarse el polímero por métodos conocidos en la especialidad, incluido el tratamiento con materiales que contengan hidrógeno activo, como por ejemplo alcohol, ácido, soluciones acuosas de los mismos y reactivos similares.

E J E M P L O 1

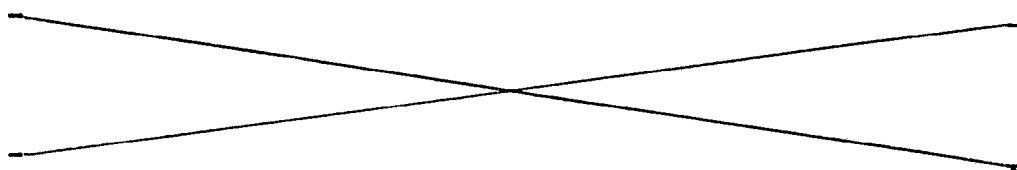
Se empleó la siguiente receta de polimerización en tandas que ilustraban la invención y en tandas de control.

305

Receta de polimerización

	Butadieno	75
	Estireno	25
	Ciclohexano	760
310	Tercio-butóxido de potasio (KOBu)	0 o variable
	Iniciador multifuncional (MFI)	0 o variable
	Tetracloruro de silicio (SiCl ₄)	0 o variable
	Temperatura	70 ^o C.
	Tiempo, minutos	variable

Todas las tandas emplearon n-butillitio y divinilbenzeno (DVB) en la preparación de los iniciadores multifuncionales (MFI). Los polímeros producidos según la anterior receta fueron terminados con un agente de tratamiento polifuncional, tetracloruro de silicio, para producir polímeros acoplados de reducida fluencia en frío y para introducir la ramificación deseada para los fines de un buen tratamiento y del uso final del polímeros Sólo los iniciadores multifuncionales preparados con la muy baja relación molar entre reactivo sin saturar : compuesto de organomonolitio pudieron ser usados sin importante formación de gel durante el acoplamiento. En todas las tandas se empleó una relación de litio-potasio de 13:1. La conversión del monómero fué esencialmente del 100% en todas las tandas.



T A B L A I

Acoplamiento de copolímero de bajo contenido de vinilo preparado con iniciador multifuncional.-

Tanda	Tiempo de acoplamiento, minutos	SiCl4 (c) Mmoles.	Viscosidad inherente (a)	Mooney (b) ML-4	Viscosidad de cemento, cP	
					Antes del acoplamiento	Terminado
		<u>0.10:1 DVB:Li MFI (d) (1.50 Meq. (c) MFI y 0.0845 Mmoles (c) KOBu)</u>				
330	60	0	1.12	10	1030	70
	60	0.275	2.81	129	-	1100
335	90	0	1.14	9.5	920	70
	90	0.275	2.66	117	-	1170
	120	0	1.15	9	900	50
	120	0.275	2.43	90	-	530
340		<u>0.15:1 DVB:Li MFI (1.80 Meq. MFI y 0.1077 Mmole KOBu)</u>				
	60	0	-	5(e)	970	70
	60	0.35	-	≥ 145	-	gel
	90	0	-	5.5	920	50
	90	0.35	-	≥ 128	-	gel

345 (a) Viscosidad inherente determinada por el procedimiento de Pa Patente USA 3.278.508, col. 20, notas a y b.

(b) Método ASTM D-1646-63, viscosidad Mooney ML-4, a 100° C.

(c) Cantidades expresadas en términos de cantidad (mmol o meq) por 100 g. de monómeros.

(d) MFI = iniciador multifuncional.

(e) Siempre que se usa en esta Tabla o en las siguientes, el símbolo "≥" indica que el valor Mooney es por lo menos el valor indicado, con la posibilidad de que la muestra haya resbalado durante la determinación.

13 406405





355 Estos datos de las Tandas 1 a 6 inclusive muestran claramente que sólo pudieron usarse muy bajas relaciones molares de DVB:Li, es decir bajas relaciones de reactivo sin saturar:litio en la preparación de iniciadores multifuncionales de litio sin la producción de gel al acoplarse el polímero, mientras que las más altas relaciones molares de DVB:Li en las Tandas 7 a 10 se tradujeron en la formación de gel.

360

E J E M P L O 2

Según la presente invención, es posible usar agentes de distribución al azar de la especialidad anterior, como por ejemplo éteres, en pequeña cantidad en el sistema de polimerización al azar con alcóxido de metal alcalino para reducir la viscosidad del cemento al final de la reacción de polimerización, facilitando así el acoplamiento. Las elevadas viscosidades del cemento interfieren con una adecuada mezcla del agente de acoplamiento en la mezcla de polimerización, interfiriendo por tanto con un adecuado empleo del agente de acoplamiento o de ramificación. Naturalmente, como se ha dicho, tales aditivos tienden a aumentar la insaturación de vinilo del copolímero al azar. Al propio tiempo el uso de éteres, como por ejemplo tetrahidrofurano, no evita la formación de gel en el polímero acoplado, a menos que se emplee en la polimerización un iniciador de muy baja relación, es decir un iniciador multifuncional preparado con una relación muy baja de compuesto reactivo:organomonolitio sin saturar.

365

370

375

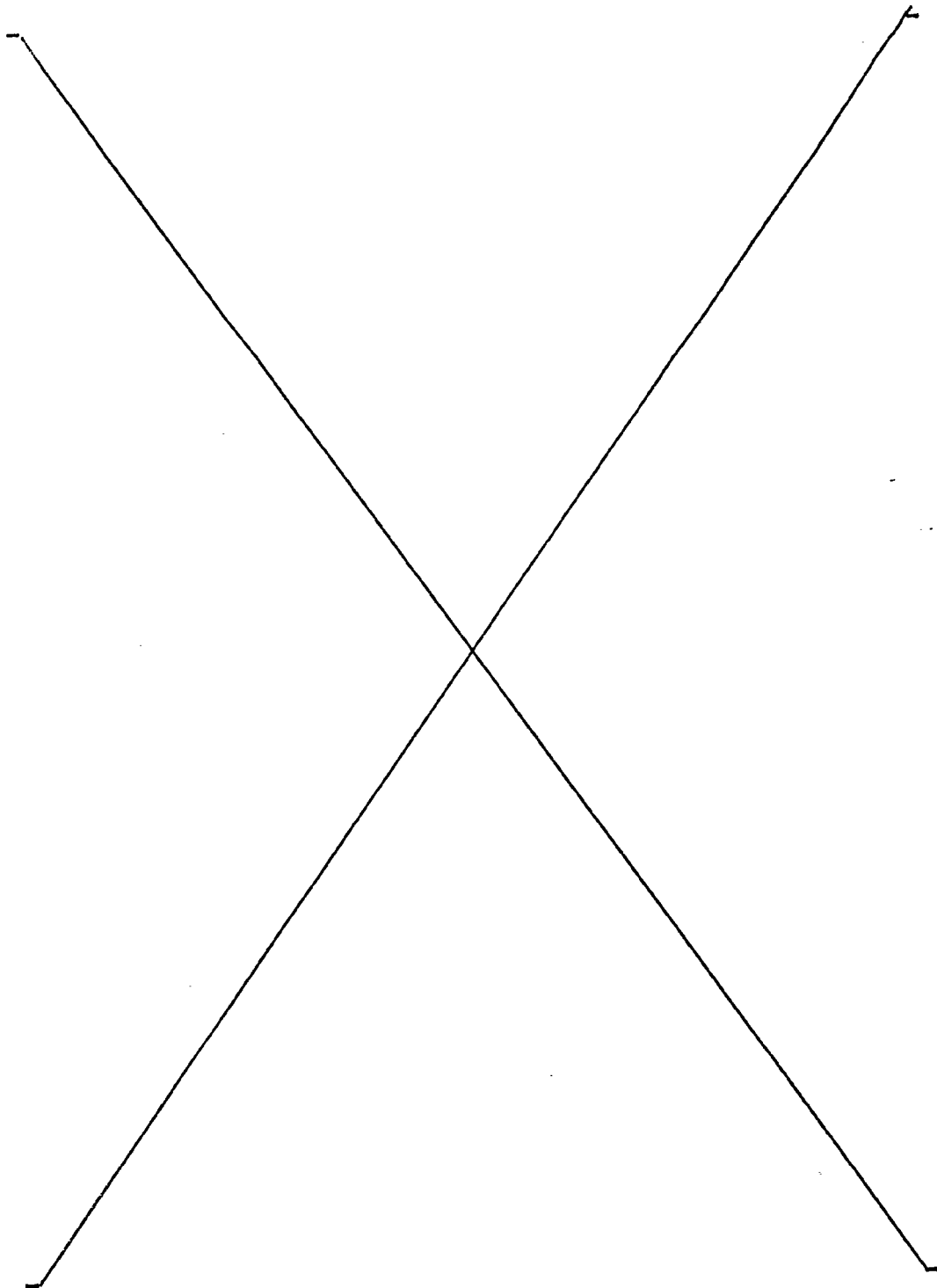
Los datos de la Tabla II siguiente reflejan la relación molar del compuesto de reactivo-organomonolitio sin saturar en la preparación de iniciadores multifuncionales de litio útiles en la preparación de polímeros acoplados sin gel. Todas las tandas emplearon 0,162 partes 2,25 mmoles de tetrahidrofurano por 100 g de monómeros en un procedimiento de copolimerización

380



- 5

385 al azar, usando por lo demás la receta de polimerización descrita en el Ejemplo 1. La conversión de monómero fué en todos los casos elevada, del 98 al 100%. En todas las tandas se usó un tiempo de acoplamiento de 60 minutos.





Estos datos demuestran que el empleo, incluso de pequeñas cantidades, de un éter se traducen en gel a menos que se empleen muy bajas relaciones de DVB:Li en la preparación de los iniciadores multifuncionales de litio.

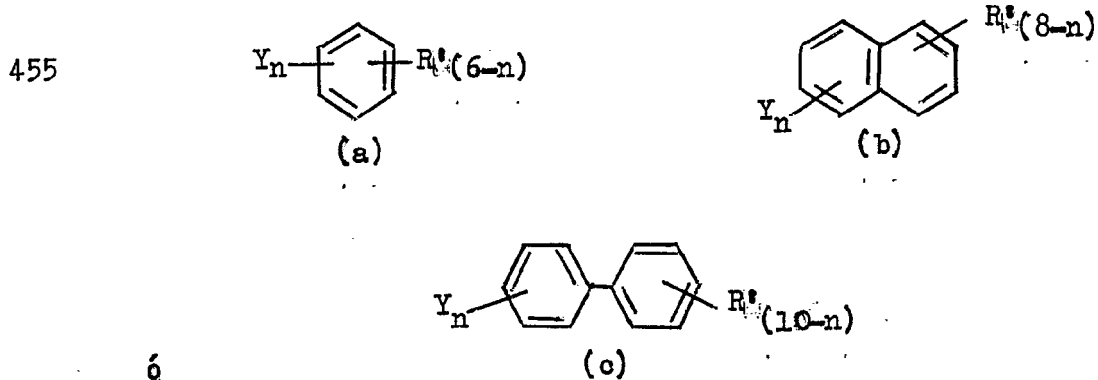
435 Son posibles unas razonables variaciones y modificaciones dentro del alcance de nuestra exposición y sin apartarse de su alcance y de su espíritu.

440 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

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

450 1). Procedimiento de preparación de un iniciador multifuncional de polimerización haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula RLi, donde R representa un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático con 2 a 20 átomos de carbono, con un reactivo sin saturar que es un hidrocarburo aromático de polivinilo o de poliisopropileno de la fórmula



6



460 donde cada Y es un grupo vinilo o isopropenilo, cada R' es hidrógeno o un radical de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, no superando el de 12 el número total de átomos de carbono en los sustituyentes R', y n es 2 ó 3; o con un reactivo sin saturar de la fórmula R''₄ Si o R''₃P, donde R'' representa un radical de vinilo, de hidrocarburo alifático saturado, de hidrocarburo saturado cicloalifático o aromático con 1 a 12 átomos de carbono, siendo vinilo cuando menos dos de los grupos R'', estando caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la relación molar entre el reactivo sin saturar y RLi es inferior a 0,1:1.

470 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicha relación molar está comprendida entre 0,01:1 y 0,1:1.

475 3). Procedimiento según la reivindicación 1) ó 2), caracterizado por el hecho de que dicha relación molar está comprendida entre 0,03:1 y 0,1:1.

4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que dicha relación molar es inferior a 0,08:1.

480 5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la reacción es ejecutada en presencia de un monómero solubilizante elegido en el grupo de los dienos conjugados con 4 a 12 átomos de carbono por molécula y los hidrocarburos aromáticos de monovinilo con 8 a 20 átomos de carbono por molécula.

485 6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la relación, digo, por el hecho de que la reacción es conducida a una temperatura comprendida entre -50° y +125° C.



490 7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de conducirse la reacción en presencia de un diluyente de hidrocarburo elegido en el grupo constituido por los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y atómicos con 4 a 20 átomos de carbono por molécula.

495 8). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el compuesto de litio es litio n-butílico.

9). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el reactivo sin saturar comprende uno o más divinilbencenos.

500 10). Procedimiento en el que interviene un método de copolimerización de un dieno conjugado con 4 a 12 átomos de carbono por molécula con un hidrocarburo aromático de monovinilo con 8 a 20 átomos de carbono por molécula, en presencia de un iniciador multifuncional de organolitio y de un agente de distribución al azar que es una sal de metal alcalino de un alcohol o de un ácido carboxílico o un análogo de azufre de los mismos, teniendo dicha sal la fórmula $R^{III}(ZM)_m$, donde R^{III} es un radical alifático, cicloalifático o aromático correspondiente a la parte orgánica residual de la molécula de sal, conteniendo dicho radical de 1 a 20 átomos de carbono, y M representa sodio, potasio, rubidio o cesio, Z es oxígeno o azufre y m es 1, 2 ó 3; y acoplado el copolímero al azar resultante que contiene litio combinado orgánicamente con un reactivo de acoplamiento polifuncional que reacciona con dicho litio combinado; estando
510
515 caracterizado dicho método por el hecho de que dicho iniciador multifuncional ha sido preparado según cualquiera de las anteriores reivindicaciones.

11). Procedimiento según la reivindicación 10), carac-



520 terizado por el hecho de que dicha sal de metal alcalino es un alcóxido.

12). Procedimiento según la reivindicación 11), caracterizado por el hecho de que el alcóxido es un alcóxido de potasio.

525 13). Procedimiento según la reivindicación 11) ó 12), caracterizado por el hecho de que el alcóxido es un alcóxido de alcohol terciobutílico o terciocamílico.

530 14). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) á 13), caracterizado por el hecho de que la reacción entre el iniciador multifuncional y el agente de distribución al azar es tal que la relación atómica entre el litio y el otro metal alcalino está comprendida entre 0,5:1 y 50:1.

15). Procedimiento según la reivindicación 14) caracterizado por el hecho de que dicha relación atómica está comprendida entre 3:1 y 30:1.

535 16). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) a 15), caracterizado por el hecho de usarse un éter como agente adicional de distribución al azar, en pequeña cantidad con respecto a la cantidad del agente de distribución al azar de compuesto de metal alcalino presente.

540 17). Procedimiento según la reivindicación 16), caracterizado por el hecho de que el éter es tetrahidrofurano.

545 18). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) á 17), caracterizado por el hecho de que la copolimerización y el acoplamiento son conducidos a una temperatura comprendida entre -73 y $+149^{\circ}$ C.

19). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) á 18), caracterizado por el hecho de que el dieno conjugado es 1,3-butadieno.



550 20). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) á 19), caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo aromático de monovinilo es estireno.

555 21). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) á 20), caracterizado por el hecho de que el reactivo polifuncional de acoplamiento es un poliepóxido, un poliisocianato, una poliimina, un polialdehído, una policetona, un polianhídrido, un poliéster o un polihaluro.

22). Procedimiento según la reivindicación 21), caracterizado por el hecho de que el reactivo de acoplamiento es tetracloruro de silicio.

560 23). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN INICIADOR MULTIFUNCIONAL DE POLIMERIZACIÓN".

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

MADRID, 5 de Septiembre de 1.972.

P. A.

Modesto Polo
P. P.