

443196

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 163-Sp.

3.ª CLASE

C08F

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS POLISEGMENTADOS  
CON PROPIEDADES TERMOELASTOMERICAS.

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Ya se conocen los copolímeros en bloque lineales de fórmula idealizada  $S_x-B_y-S_z$  en la que S representa una unidad estructural derivada del estireno, B representa una unidad estructural derivada de un dieno conjugado (butadieno o isopreno) y x, y y z son enteros. Dichos copolímeros se

5

utilizan como elastómeros termoplásticamente procesables (Gummi, Asbest, Kunststoffe, 5, 1973, 387).

5 Los copolímeros en bloque de la fórmula idealizada  $S_x-B_y$  (en donde los símbolos tienen los mismos significados que anteriormente) son también conocidos. Los copolímeros en bloque de este tipo son denominados igualmente como "copolímeros en dibloque". Su valor tecnológico es solamente pequeño. Los mismos se obtienen, inter alia, polimerizando 10 estireno y un dieno conjugado (butadieno o isopreno) en presencia de catalizadores de litio, en forma de "polímeros vivos", es decir polímeros que, después de la adición de otros monómeros, continúan polimerizando en ausencia de catalizador nuevo, a menos que se desactiven previamente.

15 Según DT-AS 1.245.132, los "copolímeros en dibloque vivos" de este tipo, que han sido producidos de cierto modo, es decir polimerizando primero estireno y a continuación el dieno, se pueden convertir, por reacción con divinilbenceno, en polímeros polisegmentados de fórmula  $S_x-B_y-C_z-B_y-S_x$  (C = radical polimerizado del divinilbenceno). Resulta bastante difícil efectuar este proceso debido a que se forman 20 fácilmente geles insolubles mediante reticulación.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de copolímeros polisegmentados con propiedades termoelastoméricas, que se caracteriza por el 25 hecho de que un copolímero en bloque de fórmula idealizada  $S_x-B_y$ , en la cual S representa unidades estructurales derivadas de estireno, B representa unidades estructurales derivadas de un dieno conjugado y x e y son enteros, se trata con un compuesto formador de radicales opcionalmente en un disolvente 30 orgánico inerte.

Mientras que el procedimiento conocido para la producción de polímeros polisegmentados solamente se puede efectuar con "polímeros vivos", se puede utilizar, en el proceso según la invención, cualquier copolímero en dibloque desactivado. El procedimiento conocido requiere un monómero difuncional adicional (divinilbenceno) el cual se incorpora como un bloque adicional en los copolímeros en polibloque. En el proceso según la invención, no se forma ningún bloque adicional de los mencionados. En consecuencia, los productos obtenidos no solo son químicamente diferentes sino que también difieren en cuanto a sus propiedades físicas.

Los copolímeros en dibloque utilizados como material de partida para el proceso según la invención, se pueden obtener de forma conocida mediante polimerización aniónica, catiónica o radicalar.

En el caso de polimerización aniónica, por ejemplo sobre catalizadores de alquil-litio, se pueden someter simultáneamente a polimerización estireno y el dieno conjugado, preferiblemente butadieno. Alternativamente, es posible polimerizar primero el estireno y a continuación el dieno o primeramente el dieno y a continuación el estireno.

Dienos conjugados adecuados son, en particular, los dienos acíclicos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo butadieno, isopreno y piperileno. Se prefieren utilizar butadieno e isopreno.

En el contexto de la invención, los términos estireno y unidades estructurales derivadas del estireno, incluyen también los estirenos sustituidos en el núcleo (por ejemplo, viniltolueno o cloroestireno) y estirenos alquilados en la cadena lateral, por ejemplo alfa-metilestireno.

Ya es conocida la producción de copolímeros en dibloque mediante polimerización aniónica. La polimerización se efectúa preferiblemente en hidrocarburos como disolventes, mientras que como catalizadores se utilizan compuestos de litio, por ejemplo alquil-litio. Uno de los dos monómeros se puede polimerizar primero y añadirse a continuación el segundo tras completarse la polimerización. Sin embargo, es posible también introducir simultáneamente ambos monómeros. En este caso, el dieno se polimeriza primero y forma un bloque de polidieno que contiene solo pequeñas cantidades del estireno. Una vez utilizado el dieno, se polimeriza el estireno y forma un bloque de poliestireno que prácticamente no contiene dieno. La estructura estérica del bloque polidieno se puede influenciar por co-catalizadores, por ejemplo éteres o aminas.

Este procedimiento se traduce inicialmente en la formación de un polímero vivo que se desactiva por la adición de agentes protón-activos, tales como agua, alcohol etílico, ácidos o aminas. El copolímero en dibloque así obtenido se puede aislar y someterse a continuación al proceso según la invención, si bien la solución desactivada obtenida se puede tratar incluso directamente con el formador de radicales.

Formadores de radicales adecuados son los peróxidos, hidroperóxidos o compuestos azóicos que se descomponen en radicales. Es preferible utilizar monoperóxidos orgánicos, tal como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-terc-butilo, permaleato de mono-terc-butilo, peróxido de dicitclohexilo y peróxido de diacetilo, peróxido de acetilciclohexasulfonilo, percarbonato de isopropilo o pér-

5 carbonato de ciclohexilo. Hidroperóxidos adecuados son, en particular, los hidroperóxidos de alquilo tal como hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de cumeno. Son también adecuados los compuestos que contienen dos o más grupos peróxi en la molécula (excepto bis-perésteres), por ejemplo percetales. Compuestos azóicos adecuados son, en particular, los derivados de ácido azodiisobutírico, tal como azodiisobutirodinitrilo, ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácido diisobutírico, amida de ácido azodiisobutírico e hidrazida de ácido azodiisobutírico.

10 La formación de radicales se puede acelerar mediante activación fotoquímica. Esta técnica es de una ventaja particular en aquellos casos en donde se desea efectuar la reacción a temperaturas bajas.

15 Los polímeros en dibloque utilizados preferiblemente contienen estireno y/o alfa-metilestireno como componente duro con una temperatura de transición vítrea superior a 10°C. El componente blando (temperatura de transición vítrea inferior a 0°C) se forma preferiblemente por cauchos diénicos, tales como butadieno o isopreno. El componente diénico está presente preferiblemente con enlaces 1,4 predominantes. Sin embargo, puede contener también hasta 80 % de enlaces 1,2.

25 El peso molecular del bloque estireno puede ascender a un valor entre 1.000 y 500.000, preferiblemente entre 5.000 y 100.000, mientras que el peso molecular del bloque de caucho deberá ser de 10.000 a 1.000.000, con preferencia de 20.000 a 500.000.

30 Los productos obtenidos copulando con formadores de radicales están caracterizados por la unión predominante

de los componentes diénicos de dos o más moléculas dibloque con la estructura  $S_x-B_y$ . Los tribloques  $S_x-B_z-S_x$  se forman en la primera etapa, formándose su bloque medio  $B_z$  a partir de dos bloques  $B_y$  de los componentes de partida.  $B_z$  está ramificado con un elevado grado de probabilidad. La unión de dos bloques de poliestireno es menos probable que la unión de dos o más moléculas a los bloques de butadieno. No fue posible detectar reticulación alguna (reconocible a partir de un incremento en viscosidad) durante la reacción de poliestireno con un peróxido bajo condiciones similares. En adición, un polímero en dibloque, con un bloque de estireno de peso molecular 34.000 (determinado por degradación con  $OsO_4$  y aislamiento del bloque de estireno) se copuló con peróxido. Después de la degradación del polímero copulado con  $OsO_4$ , el peso molecular del poliestireno aislado ascendió a 35.800. La reticulación de las cadenas de poliestireno entre sí ha tenido lugar solo en un grado muy limitado, incluso no ha tenido lugar en absoluto.

La reticulación no se detiene después de la reacción entre dos moléculas. Como puede demostrarse por la cromatografía de permeación de gel, se forma un espectro de distribución muy amplio. En el dibujo adjunto (un cromatograma de permeación de gel), las abscisas representan el volumen de elución y las ordenadas representan la concentración relativa (I = dibloque butadieno/estireno, II = I copulado con peróxido de benzoilo). Esta amplia distribución se la que se responsabiliza de las excelentes propiedades de procesamiento de los productos obtenidos.

Resulta sorprendente que los productos obtenidos muestren excelentes solubilidades en disolventes hidrocarbo-

5 nados. Los productos son solubles incluso en cloroformo y, en cierto grado, incluso en acetato de etilo. La reacción ya conocida de homopolímeros diénicos con peróxidos para mejorar el "flujo en frío", se traduce fácilmente en la formación de productos reticulados. En esta reacción, solo es posible utilizar cantidades de como máximo 1,75 mmoles por 100 partes de peróxido, ya que de otro modo se correría el riesgo de formar productos insolubles (DT-AS 1.189.718; DT-AS 1.246.250).

10 La elevada solubilidad, incluso de fracciones de peso molecular extremadamente alto, en disolventes aromáticos y cloroformo, indica una estructura más esférica de las moléculas. Esto viene indicado también por el número de baja viscosidad de los productos. Esta estructura distingue los  
15 polímeros producidos según la invención tanto de los copolímeros en tribloque del tipo ABA como también de los polímeros obtenidos por reacción de copolímeros en dibloque vivos con divinilbenceno.

20 Disolventes adecuados para utilizarse en el proceso según la invención, incluye cualquier disolvente en el cual sean solubles los copolímeros en dibloque. Es preferible usar los disolventes en los cuales se forman los polímeros en dibloque, por ejemplo hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cíclicos, disolventes aromáticos, éteres, éteres cíclicos o  
25 mezclas de los anteriores. En el caso de que el polímero en dibloque haya sido aislado en forma sólida mediante un proceso determinado, es posible también utilizar otros disolventes para la reacción de copulación, a condición de que los  
30 mismos no eviten la formación de radicales o no intercepten a los radicales.

Los formadores de radicales se añaden preferiblemente en forma de una solución en el mismo disolvente que aquel del dibloque. También se pueden añadir en forma no diluida como sólidos o líquidos.

5 La temperatura de reacción depende del tipo de reticulador usado. En el caso de una reacción cetoquímicamente inducida, son adecuadas las temperaturas de aproximadamente la temperatura ambiente, mientras que en los casos en donde se utilizan formadores de radicales azóicos o de peróxidos, la  
10 temperatura depende de la velocidad de descomposición. En consecuencia, solo es posible acotar temperaturas aproximadas, especialmente en la gama de 30 a 160°C. El procedimiento se puede efectuar en ausencia de disolventes. En este caso, el formador de radicales se añade previamente en solución al copolímero en dibloque y la mezcla se aísla a continuación por los  
15 métodos usuales, o bien se añade en forma concentrada o en forma de una solución concentrada en un mezclador. Mezcladores adecuados son, por ejemplo, los dotados con dos o múltiples cilindros, mezcladores internos o extruders de husillo.

20 La cantidad en la cual se utiliza el reticulador depende del grado requerido de reticulación. Es posible, por ejemplo, usar cantidades de 0,2 a 17 mmoles, con preferencia de 1 a 4 mmoles, por 100 g de caucho. El formador de radicales se puede añadir bien de un golpe o bien en porciones.

25 El tiempo de reacción depende del donador de radicales y de la temperatura de reacción. Dicho tiempo puede ascender a un valor entre 0,5 y 20 horas, aunque es preferible un valor comprendido entre 2 y 8 horas.

30 El procedimiento según la invención se puede efectuar continua o discontinuamente. Realizado de forma continua,

el proceso se puede efectuar en cascadas de reactores o en reactores tubulares.

5                   Tras completarse la reacción, el formador de radicales se encuentra normalmente agotado en un grado elevado. Sin embargo, el iniciador se puede añadir en una cantidad tal que esté todavía presente en una cantidad suficiente tras completarse la reacción. Alternativamente, se pueden añadir cantidades adicionales del iniciador antes de elaborarse la solución.

10                   El polímero se recupera a partir de su solución bien por precipitación con un no disolvente orgánico o bien por coagulación con agua caliente. Antes de esta etapa se puede añadir un estabilizador al polímero.

15                   Los productos obtenidos según la invención, resultan adecuados para la producción de suelas para calzado, mangueras y artículos de caucho industriales.

20                   Los polímeros se pueden procesar en ausencia de aditivos o alternativamente es posible añadir aditivos para caucho convencionales, tales como negro de humo, cargas ligeras, colorantes, pigmentos o aceites de procesado.

                  En los siguientes ejemplos, los porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

25                   Se introducen inicialmente 28 l de tolueno seco en un recipiente de 60 l de capacidad, en ausencia de aire y humedad. Se añaden 3,37 kg de estireno purificado seco y la reacción se inicia con 45 ml de n-butil-litio 2M. La temperatura se mantiene entre 30 y 50°C. Después de 3 horas, se añaden 6,5 kg de butadieno y la mezcla se deja polimerizar du-

rante 15 horas a la misma temperatura. La solución se detiene por adición de metanol y se estabiliza por la adición de di-terc-butil-p-cresol. La conversión asciende al 100 % aproximadamente. El copolímero en dibloque obtenido por precipitación con metanol contiene 33,6 % de estireno en bloque (degradación con  $\text{OsO}_4$ ). Su valor  $[\eta]$  (tolueno, 25°C) asciende a 1,18 dl/g. El peso molecular  $M_n$  de una muestra tomada antes de la adición del butadieno, asciende a 34.000, mientras que el peso molecular del estireno en bloque obtenido después de la degradación asciende a 32.000. El peso molecular calculado del bloque butadieno asciende a 72.000. La conversión asciende a 99 %. El  $M_n$  medido del dibloque es de 109.000.

Se añaden 3,2 g de peróxido de benzoilo (0,2 %, basado en el polímero en dibloque) disueltos en tolueno, a 6,5 kg de la solución polímera obtenida como anteriormente, después de calentar a 108°C. Se inicia un suave reflujo a esta temperatura. Después de 2 horas, la solución se enfría y el producto se aísla por precipitación con metanol. Después del secado, se obtiene un caucho altamente elástico de elevada resistencia. Las láminas obtenidas a partir de este caucho mediante prensado (10 minutos a 170°C) son incoloras y transparentes. El polímero en dibloque, similarmente aislado, es blando, prácticamente inelástico y apenas tiene resistencia. El producto de copulación tiene un valor  $[\eta]$  de 1,44. El caucho es soluble en tolueno, cloroformo y acetato de etilo.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de las láminas producidas en ausencia de aditivos mediante prensado durante 10 minutos a 170°C. Con fines comparativos, se indican los valores correspondientes de un copolímero en blo-

que standard de estireno/butadieno, de calidad comercial (nombre registrado Cariflex TR 4122).

TABLA 1

	Producido según el ejemplo 1	Producto standard de calidad comercial
5		
10		
15		

La dureza del polímero producido según la invención muestra una dependencia de la temperatura mucho más favorable. A 100°C, el producto según la invención tiene todavía una dureza de 32, contra un valor de 9 para el producto standard de calidad comercial que realmente tenía una dureza inicial superior. La elasticidad del producto según la invención es también considerablemente superior y muestra una reducción inferior en el caso de un incremento de temperatura. Los productos son iguales entre sí en cuanto a su comportamiento en la extrusión.

EJEMPLO 2

En la forma descrita en el ejemplo 1, se obtiene un copolímero en dibloque con un contenido en estireno del 13,5 % (degradación con  $OsO_4$ ), a partir de 1,18 kg de estireno, 45 ml de n-butil-litio 2M y 6,5 kg de butadieno; conver-

sión 99 %. El copolímero tiene un valor  $[\eta]$  de 1,30. El bloque de estireno tiene un peso molecular de 13.500 (muestra antes de la adición del butadieno) y 13.500 (a partir del valor  $[\eta]$  del estireno procedente del ensayo de degradación).

5 La reacción con 0,2 %, 0,3 %, y 0,4 % de peróxido de benzoilo, como se describe en el ejemplo 1, proporciona tres cauchos termoplásticos con valores  $[\eta]$  de 1,51, 1,78 y 2,16 respectivamente. El producto producido con 0,4 % de peróxido de benzoilo es soluble en tolueno y en tetracloruro de carbono.

### EJEMPLO 3

15 En la forma descrita en el ejemplo 1, se produce un copolímero en dibloque con un contenido en estireno del 26 % (calculado), a partir de 2,28 kg de estireno, 32,4 ml de n-butil-litio 2M y 6,5 kg de butadieno. El contenido en estireno encontrado asciende a 23,8 % (medido según UV) y a 23,1 % (degradación con  $\text{OsO}_4$ ). El valor  $[\eta]$  (tolueno, 25°C) es de 1,27 dl/g. El bloque de estireno tiene un peso molecular calculado de 35.000, mientras que el bloque de butadieno tiene

20 un peso molecular calculado de 100.000. Según medidas por UV, el contenido en estireno resulta ser de 23,8 % y mediante degradación con  $\text{OsO}_4$  resulta ser de 23,1 %. Valor  $[\eta] = 1,56$  dl/g.

25 La solución obtenida se hace reaccionar, durante 2 horas, a 108°C (temperatura de reflujo) con 0,3 % de peróxido de benzoilo. El producto aislado tiene una viscosidad en número de 2,46 (dl/g). Resulta soluble en tolueno y en cloroformo.

30 En la forma descrita en el ejemplo 1, se obtiene un copolímero en dibloque con un valor  $[\eta]$ , a partir de 1,82

kg de estireno, 36 ml de n-butil-litio 2M y 3,6 kg de butadieno. El contenido en estireno asciende a 31,5 % (por degradación con  $OsO_4$  y medición UV). El peso molecular del bloque de estireno asciende a 35.000. Después del tratamiento durante 2 horas con 0,37 % y 0,45 % de peróxido de benzoilo, el valor  $[\eta]$  asciende a 1,26 y 1,56, respectivamente. Los productos se procesan a 160°C para formar láminas transparentes. El ensayo produce los siguientes resultados: F 4,1 MPa; D 785 %; M 300/500 % 1,3/2,3 MPa; H 202/702/1502 57,46,29/7; E 202/702 58/47 (los significados de las abreviaturas se indican en el ejemplo 1).

EJEMPLO 5

Se obtiene un dibloque en la forma descrita en el ejemplo 1, a partir de 3,12 kg de estireno, 31,2 ml de n-butil-litio 2M y 3,12 kg de butadieno. Su valor  $[\eta]$  asciende a 0,92 dl/g. El contenido en estireno, determinado por degradación, asciende a 46,5 %. El bloque de estireno tiene un peso molecular de 44.000 y el bloque de butadieno tiene un peso molecular de 50.000. La copulación se efectúa en la forma descrita en el ejemplo 1 con 0,4 % y 0,5 % de peróxido de benzoilo. En contraste con el dibloque, los productos son extremadamente tenaces y de elevada resistencia.

Las láminas obtenidas a partir de los mismos, mediante prensado, son ensayadas, con fines comparativos, con Cariflex TR 4122:

	F*)	D	M	H			E	Str.			
				300%	500%	232/70/1002/1202/1502	232/702				
Ejemplo 5	8,7	490	5,6	8,8	92	83	48	23	7	48/39	130
Cariflex 7,5	965	1,6	2,8	75	48	6	2	-	37/30	107	

\*) Los significados de las abreviaturas se indican en el ejemplo 1

El producto muestra módulos considerablemente superiores, extremada dureza junto con alta elasticidad y una resistencia superior a la propagación por desgarramientos (estructura según Pohle.

5

EJEMPLO 6

10

Se polimerizan durante 5 horas, a 22°C, 3,12 kg de estireno en 15,3 litros de tolueno, con 31,2 ml de n-butil-litio 2N. Se añaden luego 2 kg de butadieno. Después de 10 horas, se detiene la polimerización por adición de una pequeña cantidad de metanol y el producto se estabiliza con di-terc-butilmetilfenol. El polímero tiene una viscosidad  $[\eta]$  de 0,68. El contenido en estireno asciende a 58,3 % (degradación con  $O_2$ ). La reacción con 0,6 % de peróxido de benzoilo (basado en el caucho) produce un caucho termoplástico duro. Las láminas producidas a partir del mismo se ensayan, con fines comparativos, con un producto convencional de calidad comercial, indicándose los resultados a continuación:

15

		M		H			E		
F*)	D	300%	500%	23 $\frac{2}{2}$ /70 $\frac{2}{2}$	100 $\frac{2}{2}$ /120 $\frac{2}{2}$	150 $\frac{2}{2}$	23 $\frac{2}{2}$	/70 $\frac{2}{2}$	Str.
Ejemplo 6	9,4	530	5,7	8,9	94	82	68	16	3 46/37 137
20 Cariflex	7,5	965	1,6	2,8	75	48	6	2 -	37/30 107

20

\*) Los significados de las abreviaturas se indican en el ejemplo 1.

EJEMPLO 7

25

Se obtiene un dibloque con un elevado contenido en estireno (56 %) mediante reacción de 3,12 kg de estireno con 52 ml de n-butil-litio 2N, seguido por reacción con 2,5 kg de butadieno. El material es extremadamente frágil, casi igual a la cera. Tiene un valor  $[\eta]$  de 0,69 dl/g.

Después de la reacción durante 2 horas con 0,5 % de peróxido de benzoilo, se obtiene un material duro, flexible, extremadamente tenaz, que muestra una fractura blanca reversible tras el doblado.  $[\eta] = 0,91$ . Las láminas producidas a partir del mismo, dan lugar a los siguientes resultados de ensayo: F 8,8 MPa; D 725%, M 300% = 4,0; H 23<sup>o</sup>/70<sup>o</sup>/100<sup>o</sup>/120<sup>o</sup>/150<sup>o</sup> = 96/88/50/19/3; E 23<sup>o</sup>/70<sup>o</sup> = 46/34; Str. 119 N.

#### EJEMPLO 8

En la forma descrita en el ejemplo 6, se obtiene un polímero con un contenido en estireno del 70 %, a partir de 7 kg de estireno, 70 ml de n-butil-litio 2M y 3 kg de butadieno. Peso molecular del bloque de estireno, 50.000; del bloque de butadieno, 21.400 (calculado). La copulación del producto ( $[\eta] = 0,53$  dl/g) con 0,5 % de peróxido de benzoilo, produce un polímero segmentado con un valor  $[\eta]$  de 0,68 dl/g.

#### EJEMPLO 9

En la forma descrita en el ejemplo 1, se obtiene un polímero en dibloque a partir de 7 kg de estireno, 35 ml de N-butil-litio 2M y 3 kg de butadieno. Peso molecular del bloque de estireno, 100.000; del bloque de butadieno, 43.000. Las láminas de 5 mm de espesor del polímero son aún flexibles.  $[\eta] = 0,94$ .

Se hace reaccionar una solución del dibloque, durante 2 horas, a 108<sup>o</sup>C, con 0,5 % de peróxido de benzoilo. La elaboración proporciona un producto extremadamente duro que solo puede doblarse con dificultad.  $[\eta] = 1,25$  dl/g. Las láminas producidas a partir de los mismos muestran la siguiente dependencia de la temperatura de sus valores de dureza Shore: H 23<sup>o</sup>/70<sup>o</sup>/100<sup>o</sup>/120<sup>o</sup>/150<sup>o</sup> = 93/92/90/30/13 . E 23<sup>o</sup> = 45.

N O T A

5 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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 57 389.5 de 5 de diciembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS POLISEGMENTADOS CON PROPIEDADES TERMOELASTOMERICAS, caracterizándose por lo siguiente:

10

15

1.- Procedimiento para preparar copolímeros polisegmentados con propiedades termoelastoméricas, caracterizado porque comprende tratar un polímero en bloque de fórmula idealizada  $S_x - B_y$  en donde S representa unidades estructurales derivadas de un dieno conjugado y x e y son enteros, con un compuesto formador de radicales, opcionalmente en un disolvente orgánico inerte.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el formador de radicales, usado como un agente reticulante, se emplea en cantidades de 0,2 a 17 milimoles, preferiblemente de 1 a 4 milimoles, por 100 g de caucho.

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los formadores de radicales usados son peróxidos, hidroperóxidos o compuestos azoicos que se descomponen en radicales, preferiblemente monoperóxidos orgánicos,

30

tales como peróxidos de dibenzoilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-terc-butilo, permaleato de mono-terc-butilo, peróxido de dicitlohexilo, peróxido de acetilciclohexilsulfoni  
lo, percarbonato de isopropilo, percarbonato de ciclohexi-  
5 lo e hidroperóxidos de alquilo, tales como hidroperóxido de  
terc-butilo, hidroperóxido de cumeno y percetales y deriva-  
dos de ácido azodiisobutírico, tales como azodiisobutiro-  
dinitrilo, ésteres de alquilo C<sub>1-6</sub> de ácido azodiisobutírico,  
amida de ácido azodiisobutírico e hidrazida de ácido azodiiso-  
10 butírico.

4.- Procedimiento para preparar copolímeros poli-  
segmentados con propiedades term-elastoméricas, tal y como  
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e  
ilustrado en el dibujo adjunto.

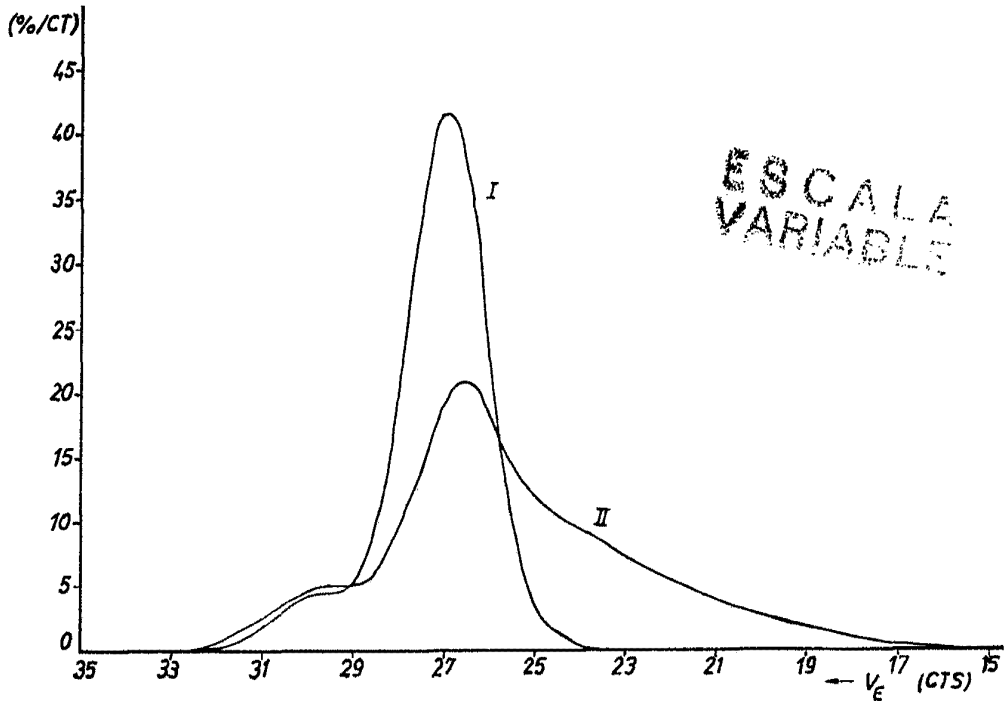
15 Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máqui-  
na por una sola cara.

Madrid, 4 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GARCÍA ABENIO Y LABEJA  
D.º de Financ. y Cont. (Especialidad)





Matrix 10/10/11/1975

*[Handwritten signature]*