

443215

-4 DIC. 1975

P.- 61.596

K 155 SPA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. 631	C08D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO ELASTOMERO"

31.10.75

- 1 -

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un copolímero elastómero, no lineal, al copolímero así preparado y a los artículos producidos a partir de tal copolímero.

5                   Uno de los mayores defectos de los cauchos sintéticos, aniónicamente iniciados, polimerizados en solución, de que se dispone en el comercio, tales como los polímeros de butadieno y los copolímeros de estireno/butadieno, está constituido por las malas propiedades de la mezcla negra no curada. En particular, la pegajosidad y la resistencia en crudo son seriamente deficientes en comparación con, por ejemplo, los copolímeros de estireno/butadieno polimerizados en emulsión, lo cual conduce a dificultades en la transformación o elaboración en fábrica. Por resistencia en crudo se entiende la resistencia del  
10                   caucho o del compuesto del mismo, que no ha sido vulcanizado.  
15

                  Un objeto de la presente invención es proporcionar elastómeros de dienos conjugados, que muestran una resistencia en crudo mejorada, al tiempo que conservan una adecuada aptitud para la transformación, y unas satisfactorias propiedades del  
20                   compuesto vulcanizado.

                  De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero elastómero, no lineal, procedimiento que comprende:  
(a) polimerizar un dieno conjugado en presencia de un polímero  
25                   terminado por monolitio, y un hidrocarburo aromático monoalque-

nílico o monoalquenilidénico, A-Li, en el que A indica un bloque de polímero de un hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 35.000, de tal manera que se forma un copolímero de bloque A-B-Li, en el que el bloque B comprende sustancialmente moléculas de dieno conjugado, polimerizadas, y en el que el bloque A-B tiene un índice de viscosidad límite (LVN) comprendido entre 0,1 y 10 dl/g;

(b) polimerizar un dieno conjugado en presencia de un iniciador de alcohol litio, R-Li, siendo R un grupo alcohol, de tal modo que se forme un bloque de polímero B'-Li que comprende sustancialmente moléculas de dieno conjugado, polimerizadas, teniendo el bloque de polímero B' un índice de viscosidad límite comprendido entre 0,1 y 10 dl/g, y siendo la proporción molar X entre el iniciador R-Li y el compuesto A-Li de 2,5, por lo menos;

(c) copular los bloques de polímero A-B-Li y B'-Li obtenidos mediante las polimerizaciones mencionadas en (a) y (b), con un agente de copulación C, que es por lo menos trifuncional en lo que concierne a su actividad de copulación.

Los productos de la presente invención se proyectan, dentro de límites específicos, en cuanto a su constitución y proporción, de tal modo que se obtengan los resultados deseados, es decir, resistencia en crudo mejorada, pegajosidad generada durante la transformación, alargamiento, así como aptitud para la transformación.

El dieno conjugado para la formación de los bloques de polímero B' y A-B, puede ser isopreno o piperileno, pero preferiblemente, es el butadieno. El hidrocarburo aromático para la formación del bloque de polímero A es, preferiblemente, estireno. El peso molecular del bloque de polímero A está comprendido, adecuadamente, entre 15.000 y 25.000, si el polímero ha de ser utilizado en compuestos no diluidos con aceite, y entre 20.000 y 30.000, si el copolímero ha de ser utilizado en compuestos diluidos con aceite. Los bloques B' y B pueden, y preferiblemente deben, contener también un hidrocarburo aromático monoalquénílico o monoalquenilidénico copolimerizado, en particular estireno en una cantidad pequeña. La cantidad del hidrocarburo aromático así copolimerizado en bloques B' y B, está comprendida, adecuadamente, en el margen de 10 a 30%, con relación al peso de dichos bloques. Los bloques B' y B pueden ser de la misma constitución o de constitución diferente, dentro de los límites generales especificados anteriormente. El índice de viscosidad límite de los bloques A-B y B' está comprendido, preferiblemente, entre 0,2 y 3 dl/g.

El peso molecular del bloque A y el índice de viscosidad límite de los bloques A-B y B' se determinan, después de inactivar los bloques A-Li, A-B-Li y B'-Li, por ejemplo con metanol, y de disolverlos en un disolvente adecuado, por métodos conocidos en la técnica. Así pues, el peso molecular del bloque A puede ser determinado por cromatografía de permeabili-

zación de gel, después de calibrado con poliestireno de peso molecular conocido. El índice de viscosidad límite se determina en tolueno a 30°C. El estireno total del copolímero se determina por análisis infrarrojo.

5 Los bloques de polímero A-B-Li y B'-Li se preparan por polimerización en solución, utilizando los compuestos A-Li y R-Li, respectivamente, como iniciadores. El grupo alcohol R contiene, preferiblemente, de 3 a 9 átomos de carbono, en particular de 3 a 6 átomos de carbono. Se prefieren especial-  
10 mente el isopropil litio y el butilo secundario-litio. El compuesto A-Li, utilizado como el otro iniciador, se puede preparar por polimerización de un hidrocarburo aromático monoalquénflico o monoalquencilidénico en solución, en presencia de un alcohol litio, R-Li, como se ha descrito. Si el peso mole-  
15 cular (peso molecular número medio) deseado del bloque A se designa por  $M_s$ ; la cantidad en moles de iniciador por (R-Li); y el peso en gramos del hidrocarburo aromático monoalquénflico o monoalquencilidénico por (Ar), entonces existe la siguiente función o relación:

20  $M_s = (Ar)/(R-Li)$ . Esta servirá para calcular las cantidades de hidrocarburo aromático y de alcohol litio necesarias para obtener un bloque A-Li del peso molecular deseado.

25 Los monómeros que han de ser polimerizados, el dieno conjugado y, si se desea, el monovinilarileno, se disuelven en un disolvente, substancialmente inerte, tal como alquenos, al-

canos y cicloalcanos. Especies adecuadas de estos incluyen pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización (a) y (b), así como la reacción de copulación (c), se pueden llevar a cabo a 20°C-  
5 150°C, preferiblemente a 45°C-90°C, durante 15 minutos a 8 horas, en una atmósfera inerte, tal como bajo nitrógeno.

La concentración de los monómeros en el reactor no es crítica y se escoge, principalmente, con relación a la viscosidad final, factible en la práctica, de la solución de  
10 elastómero, siendo todavía agitables las soluciones de un contenido de sólidos del 20%,

Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo en presencia de compuestos polares, tales como éteres, aminas y otras bases de Lewis, de tal modo que se obtengan bloques de dieno que tengan un contenido de vinilo aumentado (por ejemplo, de  
15 30 a 60%).

Aunque las polimerizaciones de acuerdo con la invención se pueden llevar a cabo de una manera continua, resulta más ventajoso, por lo general, efectuar éstas de modo discontinuo. Un método preferido para la copolimerización de un dieno conjugado con una cantidad pequeña de un hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico, de tal modo que se preparen los bloques de polímero B y B', ha sido expuesto en la memoria de la patente británica 1.283.327. De acuerdo con  
20 este método, se prepara primeramente una mezcla de partida, a  
25

partir del diluyente y de una parte, preferiblemente menos del 50% en peso, de la cantidad total necesaria de cada uno de los monómeros; subsiguientemente, se inicia la mezcla mediante la adición del iniciador R-Li o A-Li; y se mantiene la proporción de monómero en la mezcla de reacción durante la copolimerización, substancialmente constante, mediante la adición de la parte restante de cada uno de los monómeros. Por "substancialmente constante" se entiende que la proporción en peso de monómero durante la copolimerización, debe aumentar o disminuir en no más de un 20%.

Los dos tipos de polimerizaciones (a) y (b) se pueden llevar a cabo separadamente o en el mismo reactor. A este respecto, existen las siguientes opciones, entre otras:

(1) el dieno conjugado, si se desea en presencia del hidrocarburo aromático monoalquénfílico o monoalquenilidénico, se polimeriza en reactores separados, en presencia de los compuestos A-Li y R-Li, de tal modo que se formen los bloques de polímero A-B-Li y B'-Li, respectivamente. Los bloques B y B' pueden ser de la misma composición o de composición diferente, dentro de los límites especificados anteriormente;

(2) el compuesto A-Li se prepara primeramente en el diluyente, polimerizando el hidrocarburo aromático monoalquénfílico o monoalquenilidénico en presencia de una cantidad p, de iniciador R-Li. Después de completada esta polimeriza-

ción, el dieno conjugado, si se desea el hidrocarburo aromático como comonomero, y una cantidad adicional del mismo iniciador o de un iniciador diferente R-Li, se añade al compuesto A-Li, formado en el diluyente. Las cantidades de iniciador R-Li empleadas son tales que la proporción molar q/p sea de 2,5, por lo menos. En general, esta proporción molar q/p será igual a la proporción X. Este segundo método es el método preferido.

Adecuadamente, la proporción molar X entre R-Li y A-Li está comprendida entre 2,5 y 10. Para su uso en compuestos diluidos con aceite, es decir en compuestos que contienen de 10 a 100 ppc (partes en peso de aceite por cada 100 partes de copolímero elastómero no lineal) de un aceite diluyente, la proporción preferida X o q/p está comprendida entre 2,6 y 4,5. Para el uso de copolímero en compuestos no diluidos con aceite, que contienen menos de 10 ppc de aceite, la proporción preferida X o q/p está comprendida entre 3 y 6.

Si éstas han sido preparadas separadamente, se mezclan las soluciones de los bloques polímeros activos A-B-Li y B'-Li. Si se han preparado de acuerdo con el segundo método preferido, estos bloques se hallan ya, como es natural, disponibles en forma de mezcla. La mezcla se copula poniéndola en contacto con el agente de copulación C.

El tipo preferido de agente de copulación es de un éster tetrafuncional derivado de un ácido dicarboxílico y de un alcohol monovalente. El adipato de dimetilo y el adipato de dietilo son especialmente adecuados para este fin. Usualmente, estos

diésteres se han utilizado en una proporción aproximadamente equivalente, es decir en una proporción molar de bloques (A-B-Li + B'-Li) a diéster comprendida entre 3:1 y 5:1, siendo la proporción equivalente de 4:1.

5                    Se pueden emplear varios otros agentes de copulación polifuncionales, además de, o en lugar de, los diésteres preferidos. Estos incluyen poliepóxidos, poliisocianatos, poliaminas, polialdehidos, polianhidridos, poliésteres y polihalogenuros, tales como tribromobutano, tetracloruro de estaño y tetracloruro de silicio. Otros tipos de agente de copulación útiles son los nitrilos alfa-beta-olefínicamente insaturados en particular el acrilonitrilo; y ciertos halogenuros insaturados, tales como cloruro de vinilo, 1-cloro-1,3-butadieno, para-halógeno estireno y 2-cloro-1-propeno.

10                    Los nitrilos y halogenuros insaturados se usan, generalmente, en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1,5%, con relación a la suma del peso de los bloques A-B-Li y B'-Li, de tal modo que se obtenga una proporción molar de nitrilo o halogenuro respecto de la suma de A-B-Li + B'/Li de 3 a 15, aproximadamente. Se supone que en las condiciones de la reacción de copulación, el nitrilo o halogenuro no saturados forman bloques terminales polifuncionales, de pequeño tamaño, sobre una parte de los bloques A-B o B' . Por intermedio de los grupos nitrilo o átomos de halogenuro colgantes, se adicionan los restantes bloques A-B-Li y B'-Li para formar los co-

15

20

25

polímeros elastómeros no lineales.

Subsiguientemente a la operación de copulación, el producto puede ser hidrogenado, aunque, como es natural, en las aplicaciones que implican una vulcanización con azufre, tal hidrogenación es indeseable.

#### EJEMPLOS.

Las polimerizaciones se realizaron a 75°C en un autoclave de 10 litros cargada con 8 litros de una mezcla de ciclohexano y n-hexano 50/50 en peso/peso. Seguidamente, se añadió una cantidad de estireno indicada en la tabla, y la mezcla se valoró a la temperatura ambiente con una solución al 12% en peso de butil litio secundario (BuLi) en ciclohexano, hasta polimerización incipiente, indicada por un aumento de la temperatura de 0,1°C. De este modo, se eliminaron cualesquiera impurezas presentes en las mezclas disolventes. Después de ello, se aumentó la temperatura hasta 75°C, manteniéndola en este punto, y se añadió una cantidad adicional de la solución que contenía la cantidad de butil litio indicada en la tabla. Al cabo de 15 minutos se había formado el bloque A-Li. Subsiguientemente, se añadió una mezcla inicial de estireno/butadieno, como se indica en la tabla, junto con la cantidad de butil litio indicada. Después de estas adiciones, se añadió una mezcla de alimentación de estireno y butadieno, como se

indica en la tabla, a una velocidad constante, a lo largo de un periodo de 3 horas. Al final de la polimerización se añadió a 75°C, la cantidad de adipato de dietilo (DEAP) indicada. Al cabo de aproximadamente 2 horas, se añadieron 10 g de 2,6-diter-  
 5 -butil-4-metilfenol, después de lo cual se eliminó el disolvente por arrastre con vapor de agua. El polímero obtenido se secó en una estufa a 90°C. Los resultados se desprenden de la tabla siguiente.

En el cálculo de la proporción molar X entre el  
 10 iniciador Bu-Li, añadido después de la formación de A-Li, y el iniciador Bu-Li, utilizado en la formación de A-Li, despreciando el iniciador Bu-Li utilizado para depurar la mezcla disolvente, se supone que la cantidad total de Bu-Li utilizada en la formación de A-Li, se encontrará en forma de bloques A-Li  
 15 activos o vivos.

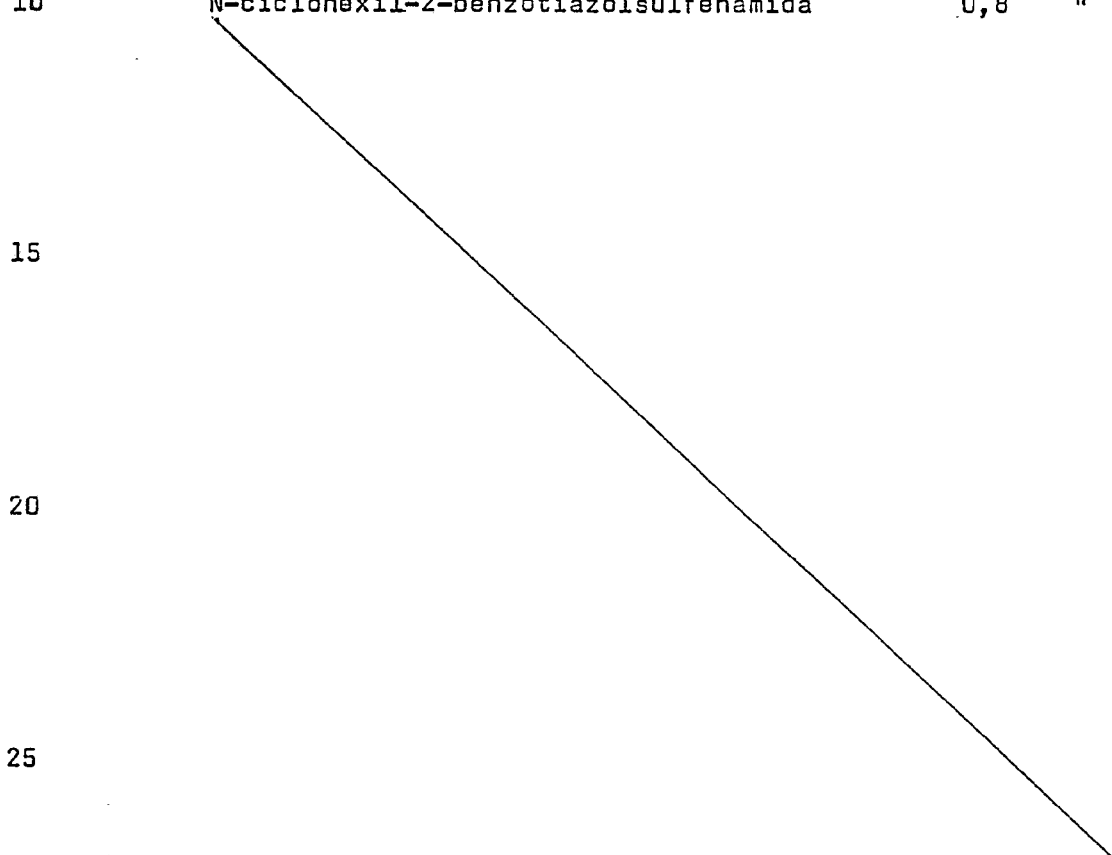
Se prepararon materiales en bruto de acuerdo con la siguiente receta:

		100 partes en peso		
	Copolímero			
	ZnO	5	"	"
20	Acido esteárico	3	"	2
	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina	1,5	"	"
	N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina	1,5	"	"
25	Cera parafínica	1	"	"

Aceite diluyente aromático, "DUTREX" 729/HP	5 partes en peso
Negro de humo ISAF	50 " " "
Azufre	2 " " "
N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida	1 " " "

5                    La misma receta se utilizó para la composición "diluida con aceite", que contenía 37,5 partes en peso de aceite diluyente aromático "DUTREX" 729HP, a excepción de las siguientes modificaciones:

Azufre	1,85 partes en peso
10 N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida	0,8 " " "



TABLA

Experimento	315	317	314	318	303	28U	304	313	280	336	138	E	139	136
Preparación A-Li:			b)								b)	b)		b)
Estireno, g	12	24	36	1,4	36	48	60	35	104	144	-	-	67	-
Bu-Li, milimoles	1,2	2,4	3,6	1,2	2,4	2,4	2,4	1,2	3,6	7,2	-	-	1,75	-
Peso molecular A-Li, x 10 <sup>3</sup>	13	10	12	15	15	20	25	29	29	20	-	-	22,5	-
Polymerización:														
Bu-Li, milimoles	10,8	9,6	8,4	10,8	9,6	9,6	9,6	10,8	8,4	4,8	12	-	5,25a)	7a)
Proporción, X	9	4	2,33	9	4	4	4	9	2,33	0,67	-	-	3	-
Adición inicial de dieno:estireno, g:	31:	31:	31:	31:	31:	31:	31:	31:	31:	31:	30:	-	12:26	12:40
Alimentación de dieno:estireno, total g	118	110	103	110	103	95	87	103	60	35	144	-	800:	800:
Indice de viscosidad límite de (A-B+8'), dl/g	188	176	164	176	164	152	140	165	96	56	230	-	133	200
Copolación:	1,1	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2	1,2	1,2	1,5	1,1	1,0	-	1,8	1,7
Adipato de dietilo, milimoles	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3	3 <sup>a)</sup>
Eficacia del acoplamiento, %	82	80	82	71	78	77	75	77	67	80	75	-	60	65
Copolímero:														
Indice de viscosidad límite del producto, dl/g	1,9	1,8	2,1	1,7	1,9	1,9	2,1	2,1	2,3	2,0	1,7	2,0	2,9	3,0
Viscosidad Mooney														
ML 144 a 100°C	54	55	7150	52	76	80	85	75	7150	-	46	47	44(OE)	48(OE)
a 125°C	48	48	7150	43	56	58	68	64	97	7150	26	-	-	-
Estireno combinado, %	20	20	20	20	20	22	19	19	19	20	23	23,5	16	17
Material en bruto:	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	OE	OE
Resistencia a la tracción, MN/m <sup>2</sup>	0,35	0,35	0,7	0,3	0,55	0,5	0,75	0,4	1,5	-	0,2	0,2	0,45	0,25
Alargamiento a la rotura, %	165	265	535	235	450	510	620	350	860	-	230	450	830	185
Vulcanizado:														
Tiempo de curado, minutos	17	19	21	19	18	21	19	19	20	-	15	30	-	-
Resistencia a la tracción, MN/m <sup>2</sup>	21,5	20	21,5	22,5	19,5	21	21,5	18,5	19	-	22,5	26,5	-	-
Módulo al 300%, MN/m <sup>2</sup>	12,5	14	14	11,5	14,5	15	15	15,5	-	-	15	13,5	-	-
Alargamiento a la rotura, %	450	400	420	490	380	390	390	340	280	-	400	530	-	-
Dureza Shore A	64	65	65	60	66	-	66	65	66	-	64	60	-	-
Acumulación de calor, 9C +)	37	38	38	39	38	-	39	34	34	-	35	39	-	-

\*) No pudo ser mezclado en la amasadora  
 E: Emulsión de caucho de estireno-butadieno (SBR)  
 OE: Composición diluida con aceite  
 b): Experimentos comparativos no de acuerdo con la invención  
 †): ASTM D 623  
 NE: Composición no diluida con aceite  
 a): Temperatura 90°C.  
 \*\*: MN: meganeutons

TABLA

Experimento	315	317	314	318	30
<u>Preparación A-Li:</u>					
Estireno, g	12	24	36	24	
Bu-Li, milimoles	1,2	2,4	3,6	1,2	
Peso molecular A-Li, $\times 10^3$	13	10	12	15	1
<u>Polimerización:</u>					
Bu-Li, milimoles	10,8	9,6	8,4	10,8	
Proporción, X	9	4	2,33	9	4
Adición inicial de dieno:estireno, g:	31:	31:	31:	31:	
	118	110	103	110	
Alimentación de dieno:estireno, total g	800:	800:	800:	600:	
	188	176	164	176	
Indice de viscosidad límite de (A-B+B'), dl/g	1,1	1,1	1,2	1,0	
<u>Copulación:</u>					
Adipato de dietilo, milimoles	3	3	3	3	
Eficacia del acoplamiento, %	82	80	82	73	
<u>Copolímero:</u>					
Indice de viscosidad límite del producto, dl/g	1,9	1,8	2,1	1,7	
Viscosidad Mooney					
ML 1+4 a 100°C	54	55	) 150	52	
a 125°C	48	48		43	
Estireno combinado, %	20	20	20	22	
<u>Material en bruto:</u>	NE	NE	NE	NE	
Resistencia a la tracción, MN/m <sup>2</sup>	0,35	0,35	0,7	0,3	
Alargamiento a la rotura, %	165	265	535	235	
<u>Vulcanizado:</u>					
Tiempo de curado, minutos	17	19	21	19	
Resistencia a la tracción, MN/m <sup>2</sup>	21,5	20	21,5	22,5	
Módulo al 300%, MN/m <sup>2</sup>	12,5	14	14	11,5	
Alargamiento a la rotura, %	450	400	420	490	
Dureza Shore A	64	65	65	60	
Acumulación de calor, °C ±)	37	38	38	39	

\*) No pudo ser mezclado en la amasadora  
 E: Emulsión de caucho de estireno-butadieno (SBR)  
 OE: Composición diluida con aceite  
 b): Experimentos comparativos no de acuerdo con la invención  
 †): ASTM D 623  
 NE: Composición no diluida con aceite  
 a): Temperatura 90°C.  
 \*\*: MN: meganeutons

	<u>318</u>	<u>303</u>	<u>281</u>	<u>304</u>	<u>313</u>	<u>280</u>	<u>336</u>	<u>138</u>	<u>E</u>	<u>139</u>	<u>136</u>
b)						b)	b)	b)	b)		b)
	24	36	48	60	35	104	144	--	-	67	-
6	1,2	2,4	2,4	2,4	1,2	3,6	7,2	-	-	1,75	-
	15	15	20	25	29	29	20	-	-	22,5	-
4	10,8	9,6	9,6	9,6	10,8	8,4	4,8	12	-	5,25a)	7a)
33	9	4	4	4	9	2,33	0,67	-	-	3	-
	31:	31:	31:	31:	31:	31:	31:	30:	-	12:26	12:40
3	110	103	95	87	103	60	35	144	-	-	-
	800:	800:	800:	800:	800:	800:	800:	770:	-	800:	800:
4	176	164	152	140	165	96	56	230	-	133	200
2	1,0	1,1	1,2	1,2	1,2	1,5	1,1	1,0	-	1,8	1,7
	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3	3 <sup>a)</sup>
	78	78	77	75	77	67	80	75	-	60	65
1	1,7	1,9	1,9	2,1	2,1	2,3	2,0	1,7	2,0	2,9	3,0
0	52	76	80	85	75	>150	-	46	47	44(OE)	48(OE)
	43	56	58	68	64	97	>150	26	-	-	-
0	22	20	22	19	19	19	20	23	23,5	16	17
E	NE	NE	NE	NE	NE	NE	*)	NE	NE	OE	OE
0,7	0,3	0,55	0,5	0,75	0,4	1,5	-	0,2	0,2	0,45	0,25
5	235	450	510	620	350	860	-	230	450	830	185
1	19	18	21	19	19	20	-	15	30	-	-
1,5	22,5	19,5	21	21,5	18,5	19	-	22,5	26,5	-	-
4	11,5	14,5	15	15	15,5	-	-	15	13,5	-	-
0	490	380	390	390	340	280	-	400	530	-	-
5	60	66	-	66	65	66	-	64	60	-	-
8	39	38	-	39	34	34	-	35	39	-	-

5 A partir de los datos de la tabla se sigue que solamente los copolímeros que tengan una proporción X de 2,5 por lo menos, poseen un índice Mooney 100°C dentro de los límites comercialmente aceptables de 40 a 100, además de una resistencia en crudo mejorada. Para proporciones de X muy elevadas, los valores de la resistencia en crudo, es decir la resistencia mecánica y el alargamiento del material bruto, son indeseablemente bajos.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 6 de Diciembre de 1974, bajo el número 52826/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### REIVINDICACIONES

20

25 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:

31.10.75

1ª.- Un procedimiento para la preparación de un copolímero elastómero, no lineal, que comprende: (a) polimerizar un dieno conjugado en presencia de un polímero, terminado por monolitio, de un hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico, A-Li, en el que A indica un bloque de polímero de un hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 35.000, de tal modo que se forma un copolímero de bloque A-B-Li, en el que el bloque B comprende sustancialmente moléculas de dieno conjugado, polimerizadas, y en el que el bloque A-B tiene un índice de viscosidad límite comprendido entre 0,1 y 10 dl/g; (b) polimerizar un dieno conjugado en presencia de un iniciador de alcohol litio, R-Li, siendo R un grupo alcohol, de tal modo que se forma un bloque de polímero B'-Li que comprende sustancialmente moléculas de dieno conjugado, polimerizadas, teniendo el bloque de polímero B' un índice de viscosidad límite comprendido entre 0,1 y 10 dl/g, y siendo la proporción molar X entre el iniciador R-Li y el compuesto A-Li de 2,5, por lo menos; (c) copular los bloques de polímero A-B-Li y B'-Li obtenidos mediante las polimerizaciones mencionadas en (a) y (b) con un agente de copulación C, el cual es por lo menos trifuncional en cuanto concierne a su actividad de copulación.

2ª.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1ª, en el cual el bloque de polímero A utilizado

tiene un peso molecular medio comprendido entre 15.000 y 30.000.

5 3ª.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el cual el bloque A-B y/o bloque B', tienen un índice de viscosidad límite comprendido entre 0,2 y 3 dl/g.

4ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual A-Li es un compuesto de poliestiril litio, siendo A un bloque de estireno polimerizado.

10 5ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dieno conjugado es butadieno.

15 6ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el grupo alcohol R del iniciador R-Li utilizado, tiene de 3 a 9 átomos de carbono.

20 7ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual las reacciones de polimerización (a) y (b) y la reacción de copulación (c) se llevan a cabo a una temperatura de 20°C a 150°C.

8ª.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 7ª, en el cual dichas reacciones se realizan a una temperatura de 45°C a 90°C.

25 9ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual los bloques

de polímero B y B' contienen una cantidad pequeña de un hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico copolimerizado.

5 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 9<sup>a</sup>, en el cual los bloques de polímero B y B' contienen una cantidad pequeña de estireno.

10 11<sup>a</sup>.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 9<sup>a</sup> o 10<sup>a</sup>, en el cual los bloques B y B' contienen de 10 a 30% de hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico copolimerizado, con relación al peso de dichos bloques.

15 12<sup>a</sup>.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 9<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, y 11<sup>a</sup>, en el cual se forma primeramente una mezcla de partida, a partir de un diluyente y menos de un 50% en peso del dieno conjugado y del hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenilidénico, se inicia subsiguientemente la mezcla mediante la adición del iniciador R-Li o A-Li, y se mantiene la proporción de monómero de la mezcla de reacción, durante la copolimerización, substancialmente constante, mediante la adición de la parte restante de cada uno de los monómeros.

20

25 13<sup>a</sup>.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el compuesto A-Li se prepara primeramente en un diluyente, por polimerización del hidrocarburo aromático monoalquenílico o monoalquenili-

dénico en presencia de una cantidad p del iniciador R-Li, se añade subsiguientemente el dieno conjugado y una cantidad adicional q del iniciador R-Li al compuesto A-Li formado en el diluyente, siendo R un grupo alcohol, y siendo la proporción molar de q/p de por lo menos 2,5, de tal modo que se forma la mezcla de bloques de polímero A-B-Li y B'-Li.

5  
14ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la proporción X ó q/p está comprendida entre 2,5 y 10.

10  
15ª.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 14ª, en el cual dicha proporción está comprendida entre 3 y 6.

15  
16ª.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 14ª, en el cual dicha proporción está comprendida entre 2,6 y 4,5.

17ª.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el agente de copulación utilizado es un éster derivado de un ácido dicarboxílico y de un alcohol monovalente.

20  
18ª.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 17ª, en el cual el éster utilizado es adipato de dietilo.

19ª.- Un procedimiento para la preparación de un copolímero elastómero.

25  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

cede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, - 4 DIC. 1975

5

P.A.

Fernando de Elizburu  
Por Poder

10

15

20

25

31.10.75 /CMA.

- 19 -