



U.S. PATENT OFFICE

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	450019		
		22	FECHA DE DEPÓSITO		
			6-8-1976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
26222 A/75	8-8-1975	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
44 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS CONTENIENDO INSATURACIONES DIENICAS CONJUGADAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216		
72 INVENTOR (ES)		
Aldo Priola, Sebastiano Cesca y Giuseppe Ferraris		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros conteniendo insaturaciones diénicas conjugadas, y más particularmente para la preparación de nuevos copolímeros vulcanizables de olefinas o isocolefinas, en particular isobuteno, con hidrocarburos lineales poliénicos policonjugados, conteniendo un sistema de al menos 3 dobles enlaces conjugados entre sí.

Tales copolímeros se caracterizan por la presencia, en la cadena polimérica, de insaturaciones diénicas conjugadas, las cuales imparten al producto características peculiares esencialmente conexas con la excelente reactividad química de las mismas.

Es conocida la preparación de copolímeros del isobuteno conteniendo pequeños porcentajes (de 0,5 a 3 % en moles) de insaturaciones olefínicas obtenidas mediante copolimerización del isobuteno con hidrocarburos diénicos conjugados, en particular con el isopreno. Estos productos son comercialmente conocidos bajo el nombre de "caucho butílico" y son susceptibles de ser vulcanizados con formulaciones a base de azufre. Por otra parte, el "caucho butílico" presenta el inconveniente de poseer una baja velocidad de vulcanización, motivo por el cual no es covulcanizable con los elastómeros altamente insaturados (poliisopreno, polibutadieno, copolímeros estireno-butadieno) y, además, el mismo puede muy difícilmente someterse a reacciones de postmodificación.

Resulta por tanto interesante la posibilidad de preparar nuevos copolímeros del isobuteno conteniendo en su cade-

na tipos de insaturaciones muy reactivas, tales como por ejemplo el sistema diénico conjugado, las cuales, aunque estén presentes en pequeños porcentajes en el copolímero, confieren al mismo una particular reactividad tanto en

5 la reacción de vulcanización como en reacciones de postmodificación: por ejemplo hacer posible la vulcanización con formulaciones normales a base de peróxidos, cosa notoriamente imposible para los copolímeros convencionales del isobutileno con monómeros diénicos, tales como por ejemplo

10 el "caucho butílico" arriba citado.

Este objetivo ha sido conseguido por la entidad solicitante mediante copolimerización, en presencia de sistemas catalíticos de naturaleza catiónica, del isobuteno con pequeños porcentajes de polienos lineales conteniendo al

15 menos un sistema de tres dobles enlaces conjugados; en el curso de la reacción de copolimerización se produce la desaparición de una insaturación presente en el polieno, mientras permanece presente en la cadena polimérica un sistema diénico conjugado.

20 Otra ventaja obtenible con el empleo de estos comonómeros consiste en la elevada reactividad de los mismos durante la reacción de copolimerización, por lo cual es suficiente el empleo de muy pequeñas cantidades de comonómero y la utilización del mismo es muy elevada. Además, estos nuevos

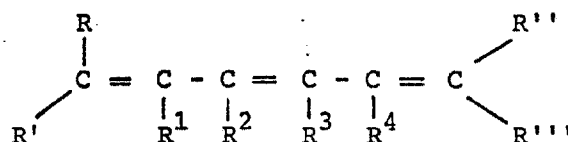
25 comonómeros obtenidos según la invención presentan normalmente reducidas reacciones de transferencia de cadena, por lo cual es posible efectuar las reacciones con los normales sistemas catalíticos empleados para la síntesis del "caucho

butílico", pero operando a temperaturas T más elevadas. Es sabido, en efecto, que la síntesis del "caucho butílico" suele efectuarse generalmente a T igual a aproximadamente -100°C.

5 Aunque los ejemplos que se describen a continuación se refieren esencialmente a la producción de copolímeros del isobuteno, debido al interés industrial de los mismos, resultará fácil para cualquier entendido en la materia extender estos resultados a la copolimerización con otras  
10 olefinas o isoolefinas.

Particularmente pueden emplearse olefinas tanto de tipo alifático como aromático conteniendo un número de átomos de carbono variable de 4 a 10.

La multiolefina lineal está constituida por un hidro-  
15 carburo poliénico conteniendo al menos un sistema de tres dobles enlaces conjugados según la siguiente fórmula:



20 en la cual R, R', R'', R''', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, iguales o diferentes entre sí, pueden ser H o bien radicales alquilo, alquenoilos o arilos conteniendo hasta 7 átomos de carbono.

Ejemplos no limitativos de olefinas susceptibles de  
25 ser empleadas son, además del isobuteno, el 2-metil-buteno-1, el 3-metil-buteno-1, el 4-metil-penteno-1, el estireno, el alfa-metil-estireno.

Ejemplos de multiolefinas policonjugadas susceptibles

de ser empleadas, en estado puro o como mezclas de los diversos isómeros geométricos, son: 2,4,6-octatrieno, 2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno, 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno, 1,3,5-heptatrieno, 1,3,5-hexatrieno, 2,7-dimetil-2,4,6-octatrieno, etc.

Algunas de estas multiolefinas son fácilmente obtenibles, en condiciones económicamente convenientes, mediante reacciones de dimerización y sucesiva isomerización de los diversos hidrocarburos diénicos conjugados (butadieno, isopreno, etc.).

La cantidad de olefina empleada puede variar del 80 al 99,5 % en moles, y la del polieno del 20 al 0,5 % en moles, respectivamente.

Los sistemas catalíticos susceptibles de ser empleados pueden estar constituidos por los ya descritos por la entidad solicitante en relación con la síntesis del "caucho butílico", es decir sistemas catalíticos a base de Al-dialquil-monohalogenuros y Al-trialquilos con diversos tipos de activadores (halógenos, halogenuros de ácidos orgánicos e inorgánicos, compuestos receptores de electrones).

Ejemplos típicos de compuestos organometálicos de Al son:  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEt}_2\text{B}_2$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{Et})_3$ ,  $\text{Al}(\text{isobutil})_2\text{Cl}$ , etc.

Ejemplos de diversos activadores son:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl-COCl}$ , cloranilo, bromanilo,  $\text{SO}_2$ , etc.

Sin embargo, también pueden emplearse otros sistemas catalíticos, tales como los Al-dialquil-monohalogenuros activados por compuestos conteniendo átomos de halógeno

móvil (halogenuros de alquilo terciarios, halogenuros de alilo, halogenuros de bencilo), los Al-alquil-dihalogenuros (AlEtCl<sub>2</sub>, AlEtBr<sub>2</sub>, AlCH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, etc.), los Al-alquil-sesquihalogenuros (AlEt<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub>, etc.) y los halogenuros de Al y B (AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, etc.).

La temperatura de reacción puede variar, según las condiciones adoptadas, entre +30 y -120°C y preferiblemente entre -30 y -100°C.

Los medios de reacción adoptados comprenden los normalmente empleados en las polimerizaciones de tipo catiónico, es decir cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, tetracloruro de carbono. Además, también pueden emplearse el sulfuro de carbono, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos saturados con un número de átomos de carbono de 2 a 10, tales como el n-pentano, el n-hexano, el isopentano, el metil-ciclohexano, el ciclohexano, etc. También pueden emplearse mezclas de los compuestos arriba citados, o bien se puede operar en ausencia de disolventes, comportándose en tal caso como disolvente el monómero o los monómeros mismos presentes en exceso y mantenidos en fase líquida.

El peso molecular de los polímeros se determinó en base de mediciones viscosimétricas efectuadas en ciclohexano a +30°C, mediante empleo de la siguiente ecuación:

$$\ln M_v = 11,98 + 1,452 \ln [\eta]$$

$[\eta]$  se determinó extrapolando a  $c \rightarrow 0$  la magnitud  $\frac{\eta_{\text{spec}}}{c}$ .

La concentración del trieno en el copolímero se determinó mediante análisis UV, determinando la absorción

relativa a la  $\lambda_{\max}$  de la banda de absorción típica del doble enlace conjugado.

A continuación quedará más claramente expuesta la invención mediante los siguientes ejemplos, los cuales no  
5 deben considerarse sin embargo como limitativos de la misma.

#### EJEMPLO 1

La prueba se realiza en un reactor tubular de vidrio con una capacidad de 300 cm<sup>3</sup>, provisto de agitador mecánico y camisa termostatzada, previamente secado mediante calen-  
10 tamiento bajo un flujo de argón seco y mantenido, durante la realización del ensayo, bajo una ligera sobrepresión de argón (30 mm Hg respecto a la presión atmosférica).

En este aparato se introducen 80 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl líquido, 28,4 g de isobuteno y 1,1 g de 2,4,6-octatrieno (mezcla  
15 de diversos isómeros) (relación molar trieno/isobuteno = 0,02). Se lleva la temperatura del reactor a -50°C, luego se introducen lentamente 0,5 mmoles de Al-etil-sesquicloruro (AlEt<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub>) (Et = etilo) diluidos en 5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl manteniendo la mezcla de reacción bajo fuerte agita-  
20 ción y controlando que la variación de temperatura permanezca dentro de un intervalo de 3°C.

La introducción se lleva a cabo en un período de 7 minutos, durante los cuales se obtiene una suspensión  
25 polimérica que es mantenida bajo agitación durante ulteriores 10 minutos. Entonces se interrumpe la reacción mediante adición de metanol amoniacal, y la suspensión de polímero así obtenida es tratada con un exceso de metanol.

Se obtienen, después de lavado y secado, 8,6 g de polímero (rendimiento = 29 %), el cual presenta una  $[\eta]$  igual a 2,96 dl/g, determinada en ciclohexano, que corresponde a un PM medio viscosimétrico igual a 730.000 y un contenido de insaturaciones, determinado mediante espectrofotometría UV ( $\lambda_{\max} = 235 \text{ m}\mu$ , graduación con 2,4 hexadieno), correspondiente a 2,1 % en moles de comonomero entrado.

El polímero obtenido se somete a vulcanización empleando una mezcla de la siguiente composición, preparada en un mezclador abierto de cilindros:

	- polímero	100 partes
	- negro de humo EPC	50 partes
	- antioxidante 2246	1 parte
15	- ZnO	5 partes
	- ácido esteárico	3 partes
	- azufre	2 partes
	- MBTDS (mercapto benzotiazol disulfuro)	0,5 partes
20	- TMTD (tetrametil-tiuramedisulfuro)	1 parte

La mezcla se vulcaniza a 153°C durante 40 y 60 minutos. Las características de los vulcanizados obtenidos se recogen en la Tabla 1; en la Tabla 2 y en la Tabla 3 se recogen, a título comparativo, las propiedades de una muestra típica de caucho butílico comercial (copolímero isobuteno-isopreno) y de una muestra, preparada en el laboratorio, de copolímero isobuteno-butadieno.

TABLA 1

	<u>Tiempo de vulcanización</u> (minutos)	<u>40</u>	<u>60</u>
	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	14	15
	- módulo a 200 % (kg/cm <sup>2</sup> )	26	32
5	- módulo a 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	44	53
	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	185	206
	- alargamiento a la rotura (%)	750	705
	- alargamiento permanente (%)	25	29

TABLA 2

	<u>Tiempo de vulcanización</u> (minutos) (*)	<u>40</u>	<u>60</u>
	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	15	16
	- módulo a 200 % (kg/cm <sup>2</sup> )	27	33
	- módulo a 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	47	58
	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	221	210
15	- alargamiento a la rotura (%)	715	650
	- alargamiento permanente (%)	29	29

(\*) Muestra comercial con peso molecular viscosimétrico igual a 450.000 y contenido de isopreno igual a 1,5 % en moles.

TABLA 3

	<u>Tiempo de vulcanización</u> (minutos) (*)	<u>40</u>	<u>60</u>
	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	12	18
	- módulo a 200 % (kg/cm <sup>2</sup> )	15	25
25	- módulo a 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	19	30
	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	147	160
	- alargamiento a la rotura (%)	890	830
	- alargamiento permanente (%)	46	38

(\*) Muestra preparada en el laboratorio de copolímero isobuteno-butadieno con peso molecular viscosimétrico igual a 390.000 y contenido de butadieno igual a 1,6 % en moles.

5 Los resultados de las tablas precedentes demuestran que el copolímero isobuteno-2,4,6—octatrieno presenta características tecnológicas análogas al caucho butílico comercial (preparado a  $-100^{\circ}\text{C}$ ) y netamente superiores a las del copolímero isobuteno-butadieno.

#### 10 EJEMPLO 2

Con las mismas modalidades descritas en el ejemplo precedente se introducen en el reactor de polimerización  $50\text{ cm}^3$  de metil-ciclohexano,  $30\text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  líquido, 28,4 g de isobuteno y 0,5 g de 2,4,6-octatrieno. Se lleva la  
15 temperatura a  $-60^{\circ}\text{C}$ , luego se introducen lentamente 0,8 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  diluidos en  $5\text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , agitándose la mezcla durante un período de 7 minutos y controlándose la temperatura dentro de un intervalo de  $3^{\circ}\text{C}$ . Simultáneamente con la  
20 adición de la solución del catalizador se introducen en la solución polimérica otros 0,9 g más de 2,4,6-octatrieno diluidos en  $5\text{ cm}^3$  de metil-ciclohexano, distribuyéndolos homogéneamente durante el período de introducción del catalizador.

Se continúa la agitación durante 10 minutos más, después  
25 se interrumpe la reacción mediante introducción de metanol amoniacal y se coagula la solución viscosa obtenida en un exceso de metanol y acetona.

Después de lavado y secado se obtienen 14,4 g de polímero

(rendimiento 51 %), el cual presenta una  $[\eta]$  igual a 1,90 dl/g determinada en ciclohexano, que corresponde a un  $\overline{PM}$  viscosimétrico igual a 380.000, y presenta un contenido de insaturaciones conjugadas, determinado por vía UV, igual a 2,2 % en moles.

El polímero se somete a vulcanización según se ha descrito en el Ejemplo 1 y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

	<u>Tiempo de vulcanización</u> (minutos)	<u>40</u>	<u>60</u>
10	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	18	21
	- módulo a 200 % (kg/cm <sup>2</sup> )	35	40
	- módulo a 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	50	62
	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	192	198
15	- alargamiento a la rotura (%)	700	630
	- alargamiento permanente (%)	25	25

EJEMPLO 3

Operando del modo descrito en el Ejemplo 1 se introducen en el reactor de polimerización 50 cm<sup>3</sup> de n-heptano, 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl, 28,4 g de isobuteno y 0,9 g de 2,4,6-octatrieno.

Se lleva la temperatura a -50°C, después se introducen lentamente, durante un período de 5 minutos, 0,6 mmoles de AlEtCl<sub>2</sub> disueltos en 5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl, con lo que se observa un aumento de temperatura que se mantiene dentro de los 2°C.

Se continúa la reacción durante 10 minutos más, después se la interrumpe mediante introducción de metanol

amoniacal y se coagula la solución polimérica del modo descrito en el Ejemplo 1.

Se obtienen 7,2 g de polímero (rendimiento = 24,5 %) el cual presenta una  $[\eta]$  igual a 1,55 dl/g ( $\overline{PM}$  viscosimétrico igual a 280.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas, determinado por vía UV, igual a 1,6 % en moles.

Las propiedades tecnológicas de la muestra sometida a vulcanización resultan similares a las de las muestras de los ejemplos precedentes.

#### EJEMPLO 4

En el reactor de polimerización se introducen, operando del modo descrito en el Ejemplo 1, 80 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl líquido, 28,4 g de isobuteno y 0,9 g de 2,4,6-octatrieno.

Se lleva la temperatura a -45°C, luego se introducen 1,0 mmoles de AlEt<sub>2</sub>Cl disueltos en 2 cm<sup>3</sup> de n-heptano, con lo que no se aprecia formación alguna de polímero.

La polimerización es iniciada mediante la adición sucesiva de una solución conteniendo 0,06 mmoles de cloranilo en 5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante un período de 5 minutos.

Se continúa la agitación durante 10 minutos más, luego se interrumpe la reacción mediante introducción de metanol amoniacal y el polímero es recuperado del modo descrito en el Ejemplo 1.

Se obtienen 6,5 g de polímero (rendimiento = 22 %) con una  $[\eta]$  igual a 1,15 dl/g medida en ciclohexano ( $\overline{PM}_V$  igual a 190.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas igual a 1,2 % en moles.

EJEMPLO 5

Se repite el ensayo descrito en el ejemplo precedente con las mismas cantidades de reactivos. Se lleva la temperatura a  $-55^{\circ}\text{C}$ , luego se introducen 1,0 mmoles de  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  disueltos en  $2\text{ cm}^3$  de n-heptano, y la reacción es iniciada mediante la adición de una solución conteniendo 0,05 mmoles de  $\text{Cl}_2$  en  $5\text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . La adición se realiza durante un período de 5 minutos, con lo que se observa un aumento de temperatura que se mantiene dentro de los  $3^{\circ}\text{C}$ .

Se continúa la agitación durante 10 minutos más, luego se interrumpe la reacción y se recupera el polímero del modo descrito en el Ejemplo 1.

Se obtienen 9,3 g de polímero seco (rendimiento 31,5 %) con una  $[\eta]$  igual a 1,48 dl/g ( $\overline{\text{PM}}_v$  igual a 270.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas (determinado por vía UV) igual a 1,3 % en moles.

EJEMPLO 6

Se introducen en el reactor de polimerización  $50\text{ cm}^3$  de metil-ciclohexano,  $30\text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  líquido, 28,4 g de isobuteno y 0,5 g de 2,6 dimetil-2,4,6-octatrieno (mezcla de diversos isómeros geométricos).

Se lleva la temperatura a  $-80^{\circ}\text{C}$ , y luego se introducen lentamente 0,6 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  disueltos en  $5\text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , durante un período de 7 minutos; simultáneamente con la adición del catalizador se introducen en la solución polimerizante otros 0,6 g más de comonómero disueltos en  $5\text{ cm}^3$  de metil-ciclohexano, distribuyéndolos homogéneamente durante el período de introducción del catalizador.

Se continúa la reacción durante 10 minutos más, con lo que se obtienen, después de lavado y secado, 9,5 g de polímero seco (rendimiento = 32 %), con una  $[\eta]$  igual a 1,15 dl/g ( $PM_v$  igual a 190.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas igual a 1,1 % en moles.

#### EJEMPLO 7

Operando del modo descrito en el Ejemplo 1 se introducen en el reactor 65 cm<sup>3</sup> de n-heptano, 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl líquido, 28,4 g de isobuteno y 0,9 g de 2,7-dimetil-2,4,6-octatrieno (mezcla de diversos isómeros geométricos). Se opera a la temperatura de -80°C, empleándose como iniciador una solución conteniendo 0,8 mmoles de AlEt<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub> en 5 cc de n-heptano introducidos durante un período de 5 minutos.

Se interrumpe la reacción después de otros 10 minutos más de agitación y se recupera el polímero operando del modo descrito en los ejemplos precedentes.

Se obtienen 8,9 g de polímero seco (rendimiento = 30,5 %), el cual presenta una  $[\eta]$  igual a 1,25 dl/g ( $PM_v$  igual a 210.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas igual a 0,8 % en moles.

#### EJEMPLO 8

Operando del modo descrito en el Ejemplo 1 se introducen en el reactor de polimerización 40 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl líquido, 28,4 g de isobuteno, 40 cm<sup>3</sup> de n-heptano anhidro y 0,8 cm<sup>3</sup> de 1,3,5-hexatrieno.

Se lleva la temperatura a -75°C, y luego se introducen

lentamente 0,5 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  disueltos en  $5 \text{ cm}^3$  de n-heptano, durante un período de 13 minutos; simultáneamente con la adición del catalizador se introducen en la solución polimerizante otros  $0,8 \text{ cm}^3$  más de 1,3,5-hexatrieno diluidos con  $4 \text{ cm}^3$  de n-heptano, distribuyéndolos homogéneamente durante el período de introducción del catalizador.

Se continúa la reacción durante otros 10 minutos más manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción entre  $-75$  y  $-70^\circ\text{C}$ , con lo que se obtiene una solución polimérica extremadamente viscosa. Se interrumpe la reacción mediante introducción de  $2 \text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$  amoniacal, se coagula el polímero en una mezcla de metanol y acetona (50/50 vol) y se lo seca bajo vacío. Se obtienen así 8,95 g de polímero seco (rendimiento = 31,5 %) con una  $[\eta]$  igual a 1,90 dl/g ( $\text{PM}_v = 390.000$ ) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas igual a 1,81 % en moles, determinado por vía UV.

La muestra se somete a vulcanización con azufre, según la formulación indicada en el Ejemplo 1, a la temperatura de  $153^\circ\text{C}$  y durante un período de 90 minutos. El vulcanizado resultante presenta las siguientes propiedades:

	- módulo a 100 % ( $\text{kg/cm}^2$ )	31
	- módulo a 300 % ( " )	163
25	- carga de rotura ( $\text{kg/cm}^2$ )	190
	- alargamiento a la rotura (%)	340
	- alargamiento permanente (%)	5

La muestra se somete igualmente a vulcanización por

vía radical en presencia de di-cumil-peróxido (DCP) a la temperatura de 153°C y durante un período de 90 minutos empleando la siguiente formulación: Polímero 100, HAF 50, DCP 3. Se obtienen vulcanizados con las siguientes propiedades:

5	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	36
	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	145
	- alargamiento a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	260
	- "caucho gelificado" (%)	97
10	- alargamiento permanente (%)	4

Los datos arriba indicados prueban que la muestra, contrariamente al "caucho butílico" comercial, alcanza un elevado grado de reticulación proporcionando vulcanizados técnicamente válidos.

15 En las mismas condiciones, el "caucho butílico" comercial con un contenido equivalente de comonomero (isopreno) sufre una marcada degradación y no está en condiciones de gelificar (L.D. Loan Journal of Polimer Science A2, 2127 (1954)).

#### 20 EJEMPLO 9

Se opera del modo descrito en el ejemplo precedente, introduciendo en el reactor las mismas cantidades de disolventes y de isobuteno así como 0,5 cm<sup>3</sup> de 1,3,5 - heptatrieno. Se lleva la temperatura a -75°C, y luego se introducen lentamente 0,4 mmoles de AlEtCl<sub>2</sub> disueltos en 3 cm<sup>3</sup> de n-heptano, durante un período de 11 minutos; simultáneamente con la adición del catalizador se introducen posteriormente en la solución polimerizante 0,5 cm<sup>3</sup> de

1,3,5-heptatrieno diluidos con 4 cm<sup>3</sup> de n-heptano. Se continúa la reacción durante otros 10 minutos más, manteniéndose la temperatura entre -75 y -70°C. Se interrumpe la reacción con la introducción de 2 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>OH amoniacal, y se coagula el polímero del modo arriba indicado, con lo que se obtienen 7,85 g de polímero seco (rendimiento = 27,5 %) con una  $[\eta]$  igual a 2,59 dl/g (PM<sub>v</sub> = 620.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas igual a 1,95 % en moles.

10 La muestra se somete a vulcanización con azufre según la formulación y las condiciones del ejemplo precedente, obteniéndose vulcanizados con las siguientes propiedades:

	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	29
	- módulo a 300 % "	142
15	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	188
	- alargamiento a la rotura (%)	370
	- alargamiento permanente (%)	6

La misma muestra se somete a vulcanización radical en presencia de DCP en las mismas condiciones descritas en el ejemplo precedente, proporcionando los siguientes resultados:

	- módulo a 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	20
	- módulo a 300 % "	62
	- carga de rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	125
25	- alargamiento a la rotura (%)	450
	- alargamiento permanente (%)	11
	- "caucho gelificado" (%)	92

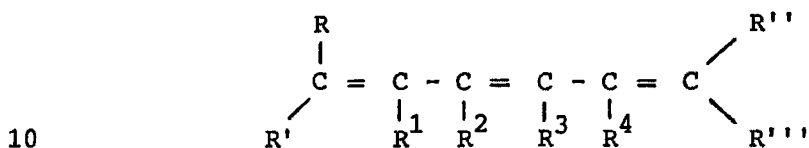
EJEMPLO 10

Se introducen en el reactor las mismas cantidades de disolventes y de isobuteno así como 0,5 cm<sup>3</sup> de 2,4,6-octatrieno. Se lleva la temperatura a -70°C, y luego se introducen lentamente 0,3 mmoles de AlCl<sub>3</sub> disueltos en cloruro de etilo, durante un período de 12 minutos, manteniéndose la temperatura entre -70 y -65°C, y simultáneamente se introduce en la mezcla polimerizante una solución de 1 cm<sup>3</sup> de 2,4,6-octotrieno en 4 cm<sup>3</sup> de n-heptano. Se continúa la reacción durante 5 minutos, y luego se la interrumpe mediante la adición de 2 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>OH amoniacal. Se obtienen 8,2 g de polímero seco (rendimiento = 28 %) el cual presenta una  $[\eta]$  igual a 2,21 dl/g (PM<sub>v</sub> = 480.000) y un contenido de insaturaciones diénicas conjugadas igual a 2,2 % en moles. La muestra se somete ya sea a vulcanización con azufre ya sea a vulcanización radical con DCP, proporcionando resultados similares a los de la muestra del ejemplo precedente.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 26222 A/75, depositada en Italia en 8 de Agosto de 1975, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de copolímeros  
conteniendo insaturaciones diénicas conjugadas, caracteri-  
zado porque se hace reaccionar un compuesto olefínico con  
5 un hidrocarburo lineal poliéxico policonjugado, conteniendo  
al menos un sistema de tres dobles enlaces conjugados según  
la fórmula general



10 en la cual R, R', R'', R''', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, iguales o  
diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno o radicales  
alquilos, alquénilos o arilos, conteniendo hasta 7 átomos  
de carbono.

15 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracte-  
rizado porque el compuesto olefínico se selecciona de  
entre los que contienen un número de átomos de carbono  
variable de 4 a 10.

20 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-  
cedentes, caracterizado porque se emplea una cantidad de  
olefina variable entre el 80 y el 99,5 % en moles.

25 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones  
precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa  
en presencia de un sistema catalítico seleccionado de  
entre los normalmente empleados en la síntesis del caucho  
butílico.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones  
precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa

en presencia de un disolvente seleccionado de entre los normalmente empleados en la síntesis del caucho butílico.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas variables entre  $-120^{\circ}\text{C}$  y  $+30^{\circ}\text{C}$ .

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como olefina se emplea una isoolefina.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque como isoolefina se elige el isobuteno.

9<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS CONTENIENDO INSATURACIONES DIENICAS CONJUGADAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diecinueve hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 6 de Agosto de 1976.

ANIC S.p.A.  
P.P.  
J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO  
H. H. Fdo. J. M. Valentín-Fernández

