



10 ES	11	NUMERO	462246	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	9 SEPTIEMBRE 1977	

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
722.253	10 Septiembre 1976	EE.UU. de Norteamérica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E 08 F	

54 TITULO DE LA INVENCION

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO ELAS-
TICO DISTRIBUIDO DE MANERA SUSTANCIALMENTE ALEATORIA "

71 SOLICITANTE (S)

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72 INVENTOR (S)

Richard Leon Smith y
Ralph Coleman Farrar.

73 TITULAR (S)

74 REPRESENTANTE

MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La invención se refiere a copolímeros aleatorios fácilmente elaborables de un dieno conjugado y de un compuesto monovinilaromático. En otro aspecto, la invención se refiere a la copolimerización aleatoria continua de un dieno conjugado y de un compuesto monovinilaromático.

Los cauchos que no tienen características de buena capacidad de elaboración no se trabajan bien con cilindros de laminación. Se extrusionan a velocidades mas bajas, consumen más energía y generan más calor cuando están mezcladas con ingredientes de mezcla. Tales cauchos requieren una manipulación en cantidades pequeñas, lo cual aumenta los costes de mano de obra y reduce la capacidad del equipo de elaboración. Los cauchos de difícil elaboración precisan tiempos de elaboración más largos y temperaturas de proceso más elevadas. Inherentemente estas condiciones son perjudiciales para la calidad del caucho sin mezclar, al igual que para el caucho mezclado, ya que tales cauchos presentan una mayor contracción cuando se exponen al frío, un mayor hinchamiento de troquelado, y presentan características indeseables tales como una extrusión basta del material y un aumento del riesgo de vulcanización prematura.

Por otro lado, los cauchos que tienen características de buena capacidad de elaboración presentan cualidades inversas y por consiguiente, por el contrario son menos exigentes en cuanto a elaboración, tiempo y energía. Los cauchos fácilmente procesables son aquellos en los cuales se puede obtener una buena dispersión de todos los ingredientes de la mezcla, con la necesidad mínima de realizar nuevas operaciones de triturado o de utilizar ablan-

- [dadores o plastificantes. Tales cauchos son moleables
 en condiciones menos severas y con menos posibilidades de
 degradación. Los medios de procesabilidad mejorados pro-
 porcionan mejores materiales compuestos a un coste más
 5 bajo.

Además, la posibilidad de obtener cauchos de
 fácil elaboración de manera continua, constituye también
 otra oportunidad de reducción de los costes. Los procedi-
 mientos de polimerización de forma continua en lugar de
 10 ser discontinua, proporcionan una producción más económi-
 ca y composiciones más uniformes. Muchas variables del
 proceso pueden ser ajustadas fácilmente durante el funcio-
 namiento continuo, para optimar las operaciones que co-
 rresponden a una fórmula de polimerización dada.

15 Hasta ahora, los agentes de tratamiento a base
 de alcoxisilicio han sido utilizados al final de la poli-
 merización como agentes de acabado. Inesperadamente, hemos
 descubierto unos medios efectivos de producción de cauchos
 fácilmente elaborables mediante un procedimiento de poli-
 20 merización continua, utilizando un agente de tratamiento
 a base de alcoxisilicio como aditivo en el primer reactor
 de un grupo o de una serie de reactores. De este modo,
 los compuestos alcoxisilicio se utilizan como componentes
 activos durante la etapa de polimerización en el procedi-
 25 miento de la invención. El procedimiento da como resulta-
 do copolímeros cauchotosos sustancialmente aleatorios y
 fácilmente elaborables constituidos por dieno polimeriza-
 do en solución y un compuesto monovinilaromático substi-
 tuído. Estos polímeros presentan un buen "nervio".

30 [Los cauchos de acuerdo con la invención están.

- [constituídos por copolímeros, sustancialmente aleatorios,]
en solución polimerizada, iniciados con organolitio, de
un compuesto monovinilaromático/dieno conjugado, produci-
dos en condiciones de polimerización continua utilizando
5 un grupo de reactores actuando en serie y empleando un
agente de tratamiento a base de alcoxisilicio en el pri-
mero de los reactores durante la polimerización de los
monómeros en una cantidad eficaz para producir los cau-
chos elaborables.

10 El equipo de polimerización comprende por lo
menos dos reactores montados en serie o uno después del
otro, prefiriéndose en la actualidad tres reactores, co-
nectados en serie con el fin de utilizar dos reactores
para la polimerización y un tercer reactor para el aca-
15 bado. De acuerdo con el procedimiento se utilizan por lo
menos dos reactores. El número real de reactores a través
de los cuales fluye la mezcla de reacción de polimeriza-
ción mientras progresa la polimerización hasta el acaba-
do final no constituye verdaderamente un factor limita-
20 tivo, si bien se ha comprobado que la utilización de dos
reactores para las etapas de polimerización, y el tercero
o unidad final para el acabado o etapa de copulación o
ramificación, constituye un procedimiento práctico y con-
veniente. Dos reactores en serie proporcionan una conver-
25 sión más elevada que un sólo reactor. Puede preverse que
tres reactores se supone permitirán obtener una conversión
más elevada, si bien de forma decreciente a medida que se
añaden más reactores. Las manipulaciones llegan a ser más
complejas a medida que se añaden más reactores, y el modo
30 de realización preferido en la actualidad, que está cons-

- [tituído por 2 + 1 reactores constituye una solución equi-
librada.]

5 El primer reactor recibe los monómeros respec-
tivos que incluyen por lo menos un dieno conjugado poli-
merizable y por lo menos un compuesto monovinilaromático
copolimerizable; un diluyente de polimerización; un ini-
ciador organolitio, preferible y convenientemente suminis-
trado bajo la forma de una solución en un diluyente, el
10 cual puede ser convenientemente de un tipo idéntico al que
se utiliza como diluyente de polimerización; un compuesto
aleatorizador, también preferible y convenientemente bajo
la forma de una solución en un diluyente, también prefe-
riblemente y convenientemente del mismo tipo que el dilu-
yente de polimerización; y el agente de tratamiento a base
15 de alcoxisilano de acuerdo con la invención.

Cada uno de los materiales reactivos y el dilu-
yente que se utilizan, junto con el agente de tratamiento
a base de alcoxisilicio, que está constituido por el adi-
tivo adicional según con la invención, habrán sido prefe-
20 riblemente purificados previamente según se precise utili-
zando las técnicas conocidas en la materia. Los diversos
componentes del proceso de polimerización deberán ser pro-
tegidos contra la humedad, el aire (oxígeno) y los agentes
de acabado indeseables, tales como el dióxido de carbono y
25 el monóxido de carbono. Cuando sea necesario, puede reali-
zarse una purificación que incluye operaciones tales como
una destilación o un tratamiento con cribas por acción mo-
lecular, de manera bien conocida en la técnica.

Los diversos materiales son suministrados al pri-
30 [mer reactor del grupo o serie de reactores donde el conte-

nido de los reactores se mantiene bajo condiciones convenientes de temperatura y presión de polimerización para una polimerización adecuada de los monómeros, utilizando medios de enfriamiento/calentamiento exteriores o internos, y métodos de presurización según sea necesario, empleando por ejemplo un gas inerte, tal como nitrógeno. La polimerización se inicia en el primer reactor cuando se añade el iniciador y se alcanza la temperatura de polimerización adecuada, y se deja que esta polimerización continúe. La mezcla de reacción de polimerización se desplaza de forma continua o sustancialmente continua a través del grupo de reactores donde se lleva a cabo la reacción de polimerización en todos los reactores excepto el último. Después de un tiempo promedio de estancia adecuado para que la polimerización de los monómeros se termine sustancialmente cuando la mezcla de polimerización llega al último reactor, por ejemplo el tercer reactor, se aplican entonces los procedimientos de acabado a la mezcla de reacción. El acabado puede consistir en la simple inactivación del litio activo; o puede consistir en una copulación con un agente de tratamiento difuncional para proporcionar un polímero lineal; o en una copulación de ligazón mediante uso de un agente de tratamiento multifuncional tal como un tetraháloro de silicio. A continuación, si se desea, puede añadirse un antioxidante, y aplicarse procedimientos normales de recuperación para recuperar el polímero para sus ulteriores tratamiento, mezclado, composición y operaciones similares.

El procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención es una copolimerización aleatoria de por lo

menos un dieno conjugado polimerizable y por lo menos un compuesto monovinilaromático copolimerizable, refiriéndose el término "polimerizable" a los monómeros polimerizables en solución que pueden ser polimerizados con un iniciador a base de organolitio.

Los dienos conjugados polimerizables contienen generalmente de 4 á 12 átomos de carbono por molécula, pero por razones de conveniencia y disponibilidad, se prefieren aquellos dienos que contienen de 4 á 8 átomos de carbono para aplicaciones comerciales. En la actualidad los dienos más preferidos por razones similares son el butadieno y el isopreno. A título de ejemplo pueden mencionarse el 1,3-butadieno e isopreno, así como el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno y 2-fenil-1,3-butadieno, solos o mezclados. Como materiales de alimentación de dieno conjugado adecuados, pueden también utilizarse mezclas de 1,3-butadieno, u otros dienos conjugados adecuados, en combinación con otros hidrocarburos de bajo peso molecular. Tales mezclas, denominadas "corrientes de dieno de baja concentración", se obtienen a partir de una variedad de corrientes de productos de refinaria tales como las que resultan de las operaciones de craqueo de nafta, o puede tratarse de composiciones intencionalmente mezcladas, obtenidas a partir de corrientes de productos producidas en los modernos complejos de plantas petroquímicas y refinadoras de petróleo. Las corrientes de dieno de baja concentración pueden contener por ejemplo desde menos de 30 hasta más del 50% en peso de 1,3-butadieno, si bien la concentración puede variar ampliamente. A título de ejemplo de hidrocarburos típicos de bajo peso molecular

- que pueden mezclarse con el 1,3-butadieno en el material de alimentación de polimerización pueden mencionarse propano, propileno, iso- y n-butano, 1,2-butadieno, 1-buteno, isobutileno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, vinilacetileno y ciclohexano.

5 Los monómeros de compuestos monovinilaromático sustituido utilizados en el contexto de la invención son aquellos que son conocidos por su polimerización con iniciadores organolitio en sistemas de polimerización en solución. Estos compuestos monovinilaromático sustituidos contienen típicamente de 8 á 20 átomos de carbono por molécula, más particularmente de 8 á 14 por motivos comerciales, y el más preferido es el estireno puesto que es el monómero más fácilmente disponible en el comercio. A título de ejemplo pueden indicarse el estireno preferido en la actualidad 10 así como el 1-vinilnaftaleno, el 2-vinilnaftaleno, y varios alquil, cicloalquil, aril, alcaril y aralquil derivados del mismo, tales como 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno y 4-(4-fenilbutil)estireno, solos 15 o mezclados.

La cantidad relativa de dieno conjugado o dienos y de compuesto monovinilaromático o compuestos utilizados puede variar en una amplia gama.

25 En la preparación de polímeros cuachotados, la proporción del dieno conjugado respecto al compuesto monovinilaromático sustituido deberá ser suficiente para proporcionar un copolímero sustancialmente cauchotoso o elastomérico. No existe un valor perfectamente definido en cuanto a la 30 cantidad de dieno conjugado a utilizar con relación al com-

5 - [puesto monovinilaromático sustituido, capaz de conferir
propiedades cauchotasas e lastoméricas al copolímero resul-
tante, si bien puede indicarse a título de ejemplo que ge-
neralmente se requieren por lo menos 50 partes en peso de
dieno conjugado. Así, para un copolímero elástico de acuer-
do con el procedimiento de la invención, la relación ponderal
de dieno conjugado respecto al compuesto monovinilaromático
en la carga de monómero se encontrará preferentemente
dentro de la gama de 50 : 50 á 95 : 5, basada sobre
10 100 partes en peso del total de monómeros utilizados. Des-
de luego, pueden utilizarse mezclas de dienos conjugados
así como mezclas de compuestos monovinilaromáticos susti-
tuídos.

15 Los iniciadores a base de organolitio utilizados
en el procedimiento de la invención incluyen los tipos
multi o monofuncionales conocidos para la polimerización
en solución de los monómeros como se ha indicado anterior-
mente. Los iniciadores de a base de organolitio multifun-
cionales pueden ser compuestos organolitio específicos o
20 pueden ser de tipo multifuncional que no son necesariamen-
te compuestos específicos sino que representan composicio-
nes reproducibles o de actividad regulable.

25 La elección del iniciador puede estar regida por
el grado de ramificación, el grado de elasticidad deseado
para el polímero, y la naturaleza del material de alimen-
tación. Con respecto al material de alimentación utiliza-
do como fuente de dieno conjugado, los tipos de iniciador
multifuncional, por ejemplo, son generalmente preferidos
cuando una corriente de dieno de baja concentración cons-
30 tituye por lo menos una parte del material de alimentación

- ya que algunos componentes presentes en la corriente de dieno de baja concentración sin purificar pueden tender a reaccionar con enlaces carbonolitio para reducir la actividad del iniciador, necesitando así que el litio presente una actividad suficiente en el iniciador para amular tales efectos.

Entre los iniciadores multifuncionales, que pueden no ser necesariamente compuestos específicos, están aquellos que se preparan haciendo reaccionar un compuesto organomonolitico con multivinilfosfina o con un multivinilsilano en un diluyente tal como un hidrocarburo o una mezcla de un hidrocarburo y un compuesto polar orgánico. La reacción entre el multivinilsilano o la multivinilfosfina y el compuesto organomonolitico puede dar como resultado un precipitado, que puede solubilizarse si se desea, añadiendo un monómero solubilizante tal como un dieno conjugado o un compuesto monovinilaromático después de la reacción de los componentes primarios. En variante la reacción puede llevarse a cabo en presencia de una menor cantidad del monómero solubilizante. Las cantidades relativas de compuesto organomonolitico y de multivinilsilano o multivinilfosfina deben situarse preferentemente en la gama de aproximadamente 0,33 á 4 moles de compuesto organomonolitico por cada mol de grupo vinilo presente en el multivinilsilano o multivinilfosfina utilizado.

A título de ejemplos de compuestos organomonofuncionales de litio pueden mencionarse los siguientes: etillitio, isopropillitio, n-butillitio, sec-butillitio, ter-octillitio, n-eicosillitio, fenillitio, 2-naftillitio, 4-butilfenillitio, 4-tolillitio, 4-fenilbutillitio y ciclo

hexilitio.

A título de ejemplos de compuestos multivinilsilano pueden mencionarse los siguientes: tetravinilsilano, metiltrivinilsilano, dietildivilsilano, di-n-dodecildivilsilano, 5 siclohexiltrivinilsilano, feniltrivinilsilano, benciltrivinilsilano y (3-etilciclohexil)(3-n-butilfenil)divinilsilano.

Como ejemplos de compuestos multivinilfosfina pueden indicarse la trivinilfosfina, la metildivinilfosfina, 10 la dodecildivinilfosfina, la fenildivinilfosfina y la ciclooctildivinilfosfina.

Otros iniciadores de polimerización multifuncional pueden prepararse utilizando un compuesto organomonolitio, tal como el que se ha descrito anteriormente, 15 juntos además con un compuesto multivinilaromático y un dieno conjugado o bien un compuesto monovinilaromático o ambos. Estos ingredientes pueden ponerse en contacto conjuntamente en un hidrocarburo o una mezcla de un hidrocarburo y un compuesto orgánico polar como diluyente. Alternativa- 20 mente, puede prepararse un iniciador de polimerización multifuncional utilizando un procedimiento de dos etapas en el que se hace reaccionar un compuesto organomonolitio con un dieno conjugado o un compuesto monovinilaromático y luego se añade el compuesto multivinilaromático. La relación del dieno conjugado o de aditivo de compuesto 25 monovinilaromático utilizado debe situarse en la gama de aproximadamente 2 á 15 moles de compuesto polimerizable por cada mol de compuesto organolitio. La cantidad de compuesto multivinilaromático utilizada debe situarse en la 30 gama de 0,05 á 2 moles por cada mol de compuesto organomono

- [litio.]

Como ejemplos de compuestos multivinilaromáticos pueden mencionarse el 1,2-divinilbenceno, el 1,3-divinilbenceno, el 1,4-divinilbenceno, el 1,2,4-trivinilbenceno, el 1,3-divinilnaftaleno, el 1,8-divinilnaftaleno, el 1,3,5-trivinilnaftaleno, el 2,4-divinilbifenil, el 3,5,4'-trivinilbifenil y el 1,3-divinil-4,5,8-tributilnaftaleno. Los hidrocarburos divinilaromáticos que contienen hasta 18 átomos de carbono por molécula son los preferidos, particularmente el divinilbenceno como isómero ya sea en posición orto, meta o para, y el divinilbenceno comercial, que se trata de una mezcla de isómeros también resulta bastante satisfactorio.

Pueden utilizarse otros tipos de iniciadores multifuncionales, tales como los que se preparan poniendo en contacto un compuesto sec o terc-organomonolitio con el 1,3-butadieno, con una relación de aproximadamente 2 á 4 moles de compuesto organomonolitio por cada mol de 1,3-butadieno, en ausencia de material polar añadido en este momento, llevándose a cabo la puesta en contacto, preferiblemente, con un diluyente hidrocarburo inerte, si bien puede utilizarse, si se desea, una puesta en contacto sin el diluyente.

Alternativamente, pueden utilizarse compuestos organolitio específicos, si se desea, como iniciadores, en la preparación de los polímeros de acuerdo con la invención para prepara polímeros fácilmente elaborables. Estos pueden representarse por la fórmula $R(Li)_x$ donde R representa un radical hidrocarbilo que, como tal, tiene de 1 á 20 átomos de carbono por grupo R, y siendo x un número en-

- [tero de 1 á 4.]

Como ejemplos de compuestos organolitio, puede mencionarse el metillitio, el isopropillitio, el n-butillitio, el sec-butillitio, el terc-octillitio, el n-decillitio, el fenillitio, el naftillitio, el 4-butilfenillitio, el p-tolillitio, el 4-fenilbutillitio, el ciclohexillitio, el 4-butil-ciclohexillitio, el 4-ciclohexilbutillitio, el 1,4-dilitiobutano, el 1,10-dilitiodecano, el 1,20-dilitioeicosano, el 1,4-dilitiobenceno, el 1,4-dilitionaftaleno, el 9,10-dilitioantraceno, el 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, el 1,3,5-trilitiopentano, el 1,5,15-trilitioeicosano, el 1,3,5-trilitiociclohexano, el 1,3,5,8-tetralitiodecano, el 1,5,10,20-tetralitioeicosano, el 1,2,4,6-tetralitociclohexano y el 4,4'-dilitiobifenil.

El procedimiento de polimerización a base de organolitio iniciado de acuerdo con la invención utiliza una mezcla de monómeros llevándose a cabo la polimerización preferiblemente en un diluyente hidrocarburo, y además con un agente de distribución aleatoria para evitar sustancialmente la formación de un contenido sustancialmente en bloque. Cualquier compuesto orgánico polar adecuado conocido en la técnica de distribución aleatoria puede utilizarse para tales fines, incluyendo los éteres hidrocarbilo, los tioéteres, y las aminas. Estos compuestos polares, particularmente los éteres tales como el tetrahidrofurano, tienden a proporcionar polímeros de sustancial contenido de insaturación vinilica con respecto a la porción derivada del monómero de dieno conjugado.

Cuando se desea una distribución aleatoria sin vinilización o con un mínimo de vinilización, entonces

- pueden utilizarse fácilmente otros tipos de compuestos de distribución aleatoria para producir copolímeros de reducido contenido de vinilo. Como ejemplos de estos otros tipos de compuestos pueden mencionarse los compuestos de alquilpotasio tales como el metilpotasio, el etilpotasio, el n-propilpotasio, el isopropilpotasio, el terc-butilpotasio, el terc-amilpotasio, el n-hexilpotasio y el ciclohexilpotasio.

Otros agentes de distribución al azar adecuados incluyen las sales de potasio de alcoholes mono- y polihídricos, los fenoles mono- y polihídricos, incluyéndolos bisfenoles, y los sulfuros similares del mismo. Como ejemplos específicos de tales compuestos pueden mencionarse las sales de potasio del alcohol de metilo, de alcohol de etilo, de alcohol de n-propilo, de alcohol de isopropilo, de alcohol de terc-butilo, de alcohol de terc-amilo, de alcohol de n-hexilo, de alcohol de ciclohexilo, de alcohol de bencilo, de fenol, de catecol, de resorcinol, de hidroquinona, de pirogalol, de 1-naftol, de 2-naftol, de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenil, de etanotiol, de 1-butanotiol, de 2-pentanotiol, de 2-isobutanotiol, de tiofenol, de 1,12-dodecanoditiol, de 2-naftalenotiol, de ciclohexanotiol, de 1,8-octanoditiol, de 1,4-bencenoditiol, y las sales de potasio del 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y del 2,2'-isopropiliden-bis(6-ciclohexil-p-cresol).

Pueden emplearse sales de potasio de los ácidos mono y policarboxi y sales similares del sulfuro tales como las sales de potasio del ácido isovalérico, del ácido caprilico, del ácido láurico, del ácido esteárico, del ácido oleico, del ácido linolénico, del ácido ciclopentano

carboxílico, del ácido fenilacético, del ácido benzoico, del ácido azelaico, del ácido ftálico, del ácido 1,8,16-hexadecanotricarboxílico, ácido 2-naftoico, del ácido hexanotiónico y del ácido tiolbenzoico.

5 Como ejemplos de carbonatos de potasio adecuados y similares al sulfuro pueden mencionarse las sales de potasio del ácido terc-butilcarbónico, del ácido n-hexilcarbónico, del ácido 2,5-dimetilhexilcarbónico y del ácido n-dodecilcarbónico.

10 Como ejemplos de sales de potasio de aminas secundarias adecuadas para utilizar como agentes de distribución aleatoria pueden mencionarse las sales de potasio de dimetilamina, de di-n-butilamina, de metil-n-hexilamina, de di(3,5-dietiloctil)amina, de difenilamina y de
15 dibencilamina.

 Otros agentes eficaces de distribución aleatoria con bajo contenido en vinilo están constituidos por las hexaalquilfosforamidas que pueden emplearse solas o junto con los compuestos de potasio, anteriormente mencionados, particular y preferentemente con los alcóxidos de potasio. Como ejemplos de compuestos de este tipo pueden mencionarse la hexametilfosforamida preferida en la actualidad, así como la hexaetilfosforamida, la hexa-n-propilfosforamida y la trimetiltrihexilfosforamida.

25 En todas las referencias anteriormente citadas de los agentes de distribución aleatoria de potasio, puede utilizarse el equivalente de compuesto de sodio, cesio o rubidio, si bien se prefieren los compuestos de potasio y particularmente los alcóxidos de potasio por su eficacia y su disponibilidad. Así, se hace referencia a metales
30 [

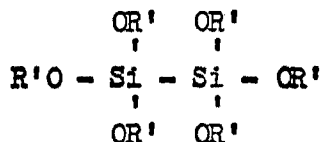
alcalinos de distribución aleatoria distintos del litio.

Los agentes de tratamiento a base de alcoxisilicio utilizados en la fase de polimerización del procedimiento continuo de la invención incluyen los alcoxisilanos, los disiloxanos, y los disilanos, solos o mezclados.

Los alcoxisilanos pueden representarse por la fórmula



en la cual cada R' representa un radical hidrocarbilo que contiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono de forma tal que el número total de átomos de carbono por molécula sea de aproximadamente 20, y x es 0 ó un número entero igual a 1 ó 2. Como ejemplos de tales alcoxisilanos pueden indicarse el dimetildimetoxisilano, el feniltrietoxisilano, el tetraetoxisilano, el n-dodeciltrimetoxisilano, el ciclohexiltrietoxisilano, el di-n-propildibenciloxisilano y p-toliltrietoxisilano, solos o mezclados. Alternativamente, pueden utilizarse disiloxanos que contengan el grupo Si - O - Si, tales como el hexaetoxidisiloxano, y disilanos representados por la fórmula



tal como el hexaetoxidisilano.

La etapa de polimerización se lleva preferentemente a cabo en un diluyente hidrocarburo que puede ser un compuesto o más aromático, parafínico o cicloparafínico, conteniendo preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula, que se presenta bajo la forma de un líquido en las condiciones del procedimiento. Como ejemplos pueden

- [indicarse el butano, el pentano, el isooctano, el ciclo-
hexano, el benceno, el tolueno, el xileno, el etilbence-
no y hexano, solos o mezclados.]

Las temperaturas de polimerización pueden va-
5 riar en una amplia gama, por ejemplo de -20°C . á 150°C .,
aunque una temperatura preferida en la actualidad es de
 30°C . á 125°C . La presión utilizada deberá ser suficien-
te para mantener sustancialmente condiciones de fase lí-
quida en la zona de reacción.

10 La cantidad de iniciador utilizada puede variar
ampliamente, por ejemplo entre de 0,2 y 5 preferentemente
entre 0,2 y 1,5 miliequivalentes de litio activo por cien-
to gramos de monómero.

La cantidad de agente de distribución aleatoria
15 puede variar ampliamente, dependiendo del tipo utilizado,
del grado de distribución aleatoria deseada, así como de
otros factores tales como el control de vinilización. Cuan-
do se utilizan los agentes de distribución aleatoria prefe-
ridos en la actualidad, que están basados en un metal alcal-
20 lino M distinto al litio (tercero a sexto período del Gru-
po I), se prefieren en la actualidad los agentes de distri-
bución aleatoria a base de potasio que pueden utilizarse en
una amplia gama de relaciones atómicas Li:M, incluida entre
0,1:1 y 0,01:1; y más preferentemente incluida entre 5:1 y
25 50:1 siendo M un metal alcalino distinto del litio.

Cuando se utiliza otro agente aditivo de distribu-
ción aleatoria, tal como una hexaalquilsfosforamida, un éter
hidrocarbilo, un tioéter, o una amina, a título de ejemplo
la relación molar entre los agentes de distribución alea-
30 toria y los átomos gramo de litio en el iniciador está in-

- [cluída en la gama de 0,2:1 á 0,01:1, y preferentemente de]
0,1:1 á 0,01:1.

Los aditivos constituídos por agentes de trata-
miento a base de alcoxisilicio utilizados en el primer
5 reactor, de acuerdo con la invención, pueden utilizarse
en una amplia gama de cantidades con tal de que aquella
cantidad sea adecuada y eficaz para proporcionar una ela-
borabilidad mejorada del producto. Una cantidad indicada
como ejemplo está incluída en la gama de 0,1 á 2 miliequi-
10 valentes de compuesto de alcoxisilicio por 100 gramos de
monómero total, y más preferentemente de 0,2 á 1, conside-
rándose un grupo alcoxi -OR' como equivalente a un litio.

El agente de tratamiento a base de alcoxisilicio
se aplica al primer reactor, preferentemente en forma de
15 solución o dispersión en un diluyente hidrocarburo tal co-
mo el ciclohexano a una concentración conveniente. En va-
riante, el agente de tratamiento a base de alcoxisilicio
puede ser mezclado y ser utilizado como material de alimen-
tación con uno u otro de los monómeros, o con las corrien-
20 tes de diluyente, o por separado, como según se desee o
sea conveniente.

A medida que la mezcla de reacción de polimeri-
zación sale del penúltimo reactor de la serie, la polime-
rización de los monómeros debe estar sustancialmente ter-
25 minada. El procedimiento de polimerización se lleva a ca-
bo de tal forma que el tiempo dedicado a la polimerización
sea suficiente para permitir una polimerización sustancial-
mente completa durante esta etapa, es decir, de modo que
se obtenga una conversión sustancialmente completa de los
30 monómeros. El polímero a base de litio se somete a un tra-

- [tratamiento final constituido bien por un acabado convencional de tipo no copulante por ejemplo con ahuja, un ácido o un alcohol inferior, o por una reacción con un agente copulante. Los polímeros elásticos altamente elaborables
5 producidos de acuerdo con la invención son copolímeros de organolitio distribuidos de manera sustancialmente aleatoria iniciados a base de compuestos monovinilaromáticos y dieno conjugado, preparados con utilización de una cantidad eficaz de un agente de tratamiento a base de alcoxisi
10 licio en el primer reactor, y con o sin copulación en el último reactor. Los agentes de copulación se utilizan en la actualidad en el modo preferido, porque los productos resultantes presentan una reducción deseable de su plasticidad en frío así como otras propiedades. Cuando se emplea aquí el término "copulación" presenta un sentido
15 amplio que significa la recogida y la unión mediante un átomo de copulación central o un grupo de átomos de copulación de dos o más de las cadenas de polímero litio activo terminadas. Se obtiene así un agente de copulación difuncional en los copolímeros lineales, mientras se producen
20 agentes de copulación con una funcionalidad de 3 o más en los polímeros ramificados.

Entre los agentes de ramificación adecuados se encuentran los compuestos multivinilaromáticos, los multiepóxidos, los multiisocianatos, los multiiminas, los
25 multialdehídos, las multicetonas, los multihaluros, los multianhidridos, los multiésteres, que son ésteres de polialcoholes con ácidos monocarboxílicos, y los diésteres que son ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos
30 dicarboxílicos.

Como ejemplos de compuestos multivinilaromáticos adecuados pueden mencionarse el divinilbenceno, el 1,2,4-trivinilbenceno, el 1,3-divinilnaftaleno, el 1,8-divinilnaftaleno, el 1,3,5-trivinilnaftaleno y el 2,4-divinilbifenil. Se prefieren actualmente los hidrocarburos divinilaromáticos en particular el divinilbenceno en cualquiera de sus isómeros orto, meta o para. El divinilbenceno comercial, que es una mezcla de isómeros, es muy satisfactorio.

10 Aunque se puede utilizar cualquier multiepóxido se prefiere emplear actualmente aquellos que son líquidos pues se manejan más fácilmente y forman un núcleo relativamente pequeño para el polímero radial. Especialmente preferidos entre los multiepóxidos se encuentran los polímeros hidrocarburos epoxidados tales como el polibutadieno líquido epoxidado y los aceites vegetales epoxidados tales como el aceite de soja epoxidado y el aceite de linaza. También pueden utilizarse otros compuestos epoxi-
15 tales como el 1,2,5,6,9,10-triepoxidecano.

20 Como ejemplos de multiisocianatos adecuados pueden mencionarse el 1,2,4-bencenotriisocianato y el 1,2,5,7-naftalenotetraisocianato. Un producto especialmente adecuado es que esta disponible comercialmente bajo el nombre de PAPI-1, es decir un poliarilpoliisocianato que tiene un
25 promedio de 3 grupos isocianato por molécula y un peso molecular medio de aproximadamente 380. Este compuesto puede considerarse como constituido por una serie de anillos de benceno isocianato sustituido, unidos por enlaces metileno.

30 Las multiiminas, que son también conocidas como

- [compuestos multiaziridinil, son preferentemente aquellas que contienen 3 o más anillos aziridina por molécula. Como ejemplos de tales compuestos pueden mencionarse los óxidos o sulfuros de fosfinatriaziridinil tales como el
 5 óxido de tri(1-aziridinil)fosfina, el óxido de tri(2-metil-1-aziridinil)fosfina y el sulfuro de tri(2-etil-3-decil-1-aziridinil)fosfina.

Los multialdehidos se encuentran representados por los compuestos tales como el 1,4,7-naftalenotricarboxialdehido, el 1,7,9-antracenotricarboxialdehido, el
 10 1,1,5-pentanotricarboxialdehido, y los multialdehidos similares con compuestos alifáticos y aromáticos.

Las multiketonas pueden estar representadas por los compuestos tales como la 1,4,9,10-antracenotetrona y
 15 la 2,3-diacetonilciclohexanona.

Como ejemplos de multianhídridos pueden mencionarse el dianhídrido piromelítico, y los copolímeros estireno-anhídrido maleico.

Como ejemplos de multiésteres pueden mencionarse
 20 el dietiladipato, el trietilcitrato y el 1,3,5-tricarbeto-xibenceno.

Entre los multihaluros, se prefieren en la actualidad los polihaluros de silicio, tales como los tetrahaluros, el tetracloruro de silicio, el tetrabromuro
 25 de silicio y el tetrayoduro de silicio, y los trihalosilanos tales como el trifluorosilano, el triclorosilano, el tricloroetilsilano y el tribromobencilsilano. También son preferidos los hidrocarburos de multihalogeno sustituidos tales como el 1,3,5-tri(bromometil)benceno y el 2,5,6,9-
 30 [tetracloruro-3,7,-decadieno, en los cuales el halógeno es-

5 - tá ligado a un átomo de carbono alfa por un grupo activador tal como un enlace etéreo, un grupo carbonilo, o un enlace doble de carbono con carbono. Los sustituyentes inertes con respecto a los átomos de litio en el polímero reactivo final pueden encontrarse también presentes en los compuestos activos que contienen halógeno. En variante, pueden encontrarse presentes otros grupos reactivos adecuados distintos de los de halógeno como se ha descrito anteriormente.

10 Como ejemplos de compuestos que contienen más de un tipo de grupo funcional pueden mencionar el 1,3-dicloro-2-propanona, el 2,2-dibromo-3-decanona, el 3,5,5-trifluoro-4-octanona, el 2,4-dibromo-3-pentanona, el 1,2,4,5-diepoxi-3-pentanona, el 1,2,4,5-diepoxi-3-hexanona, el 1,2,11,12-diepoxi-8-pentadecanona y el 1,3,18,19-diepoxi-7,14-eicosanodiona.

15 Además de los haluros de silicio como se han descrito anteriormente, también pueden utilizarse fácilmente como agentes de copulación otros polihaluros metálicos, particularmente aquellos que son de estaño, plomo o germanio.

20 También pueden emplearse complementos difuncionales de estos agentes de copulación mencionados a título de ejemplo, con lo cual se obtiene un polímeros lineal en lugar de un polímero ramificado.

25 Por lo general, y a título de ejemplo, se utiliza una gama de 0,01 á 4,5 miliequivalentes de agente de copulación o ramificación por 100 gramos de monómero, en la actualidad se prefiere una gama de 0,01 á 1,5 para
30 obtener la viscosidad Mooney deseada. Las cantidades ma-

yores tienden a producir polímeros que contienen grupos terminales reactivos o agentes de copulación lineal en vez de una verdadera ramificación. Se considera que un equivalente de agente de tratamiento por equivalente de litio constituye la cantidad óptima para una ramificación máxima, si se desea obtener esta en la línea de producción. El agente de copulación puede añadirse bajo la forma de solución en un hidrocarburo, por ejemplo, en ciclohexano, a la mezcla de polimerización, en el reactor final, efectuando un mezclado adecuado para la distribución y la reacción.

Como se suele efectuar corrientemente en los procesos de polimerización, es preferible añadir un antioxidante al efluente procedente del reactor final para retrasar los efectos potencialmente nocivos del contacto con el oxígeno. Un antioxidante típico es el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a título de ejemplo esta cantidad está incluida en la gama de 0,5 á 1 parte en peso por ciento partes de monómero.

El polímero puede precipitarse y el resto de los grupos carbono-litio, si existen, inactivarse añadiendo por ejemplo un alcohol inferior, tal como el alcohol isopropilo, efectuándose a continuación la separación del producto polímero a partir del diluyente y de los residuos de polimerización por procedimiento tales como decantación, filtración, centrifugación, o extracción mediante vapor, junto con la eliminación de los elementos volátiles bajo una presión reducida y una temperatura moderada, por ejemplo de 60°C, aproximadamente.

Los polímeros pueden componerse de una variedad

- [de ingredientes incluyendo cargas, colorantes, pigmentos,]
agentes de reticulación o curado, suavizadores, y agentes
reforzadores en varias operaciones de mezclado.

5 Los polímeros cauchotosos producidos de acuerdo
con la invención son útiles en aplicaciones en las que se
utilizan cauchos sintéticos y naturales, y pueden fabri-
carse o formarse en una variedad de artículos acabados,
mediante moldeo o extrusión. Los copolímeros elásticos
10 distribuidos de manera sustancialmente aleatoria, realiza-
dos de acuerdo con la invención, tienen una particular
aplicación como superficies de rodadura de neumáticos y
materiales de costado o flancos para los mismos.

En equipo utilizado en las operaciones descri-
tas a título ilustrativo comprendía un grupo de tres reac-
15 tores, es decir, tres reactores conectados en serie. Unas
tuberías conectadas con el primer reactor suministraban
mediante bombeo a partir de los respectivos depósitos,
estireno, butadieno, ciclohexano, tetraetoxisilano, una
solución de iniciador a base de ciclohexano, y una solución
20 de ciclohexano constitutiva del agente de distribución
aleatoria. Estos reactivos habían sido purificados, antes
de su uso, por procedimientos individuales adecuados co-
nocidos en la técnica. Los dos primeros reactores se man-
tuvieron a 100°C, calentando el material de alimentación
25 y calentando los reactores por fuera. El butadieno y el
estireno se mezclaron con ciclohexano caliente justo an-
tes de introducir esta mezcla caliente a 85-110°C, en el
fondo del primer reactor por medio de un conducto común.
El agente de distribución aleatoria, el t-amiloóxido de
30 [potasio y el tetraetoxisilano fueron suministrados al]

- [primer reactor por el conducto de disolvente/monómero.]

Los dos primeros reactores estaban sustituidos por matraces de vidrio con fondo redondo sometidos a agitación y dotados de una capacidad de 1,42 litros (3 pintas) que estaban, cada uno, inmersos en un baño de agua a temperatura controlada, estando cada reactor equipado con un serpentín de enfriamiento.

El tercer reactor era un tubo de hierro de 38 x 5 cm. (15" x 2"). La tapa inferior estaba unida a dos tubos concéntricos más pequeños, penetrando una solución polimérica por el tubo exterior mientras que el tetracloruro de silicio penetraba por el tubo interno. Estas corrientes se mezclaron con un agitador helicoidal que se hacia girar para hacer circular la solución hacia abajo. Se dejó que la presión disminuyese hasta la presión atmosférica, y los elementos volátiles se eliminaron a medida que la solución polimérica iba saliendo por el raval lateral cerca de la parte superior del tubo. Una válvula unidireccional situada en el conducto de efluente impedía la entrada de aire en el tercer reactor.

Se realizaron dos operaciones continuas de polimerización de acuerdo con la siguiente fórmula. La operación 1 ilustra la etapa de copulación opcional, y la Operación 2 ilustra la operación sin copulación. Los valores que se dan a continuación y que están relacionados con el reactor 3 corresponden a la utilización de la fase de copulación opcional.

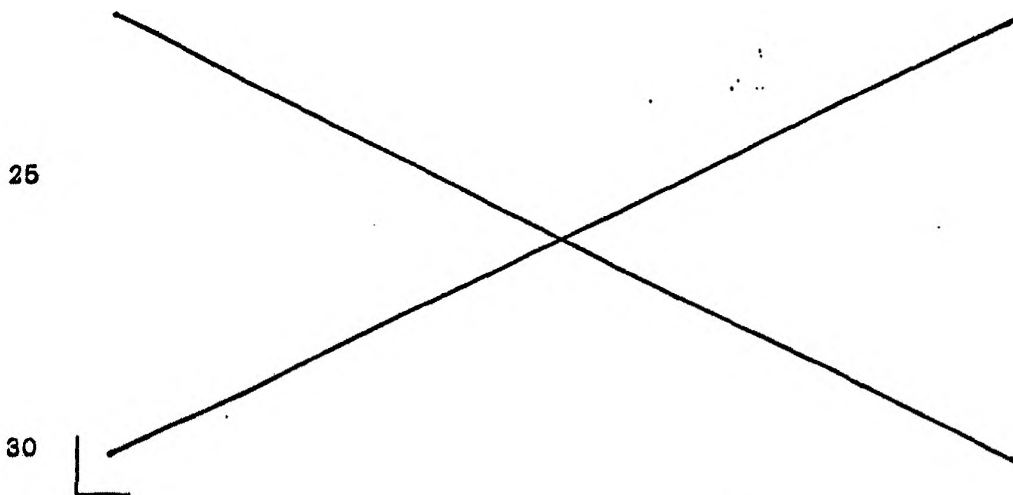


giratorio de una mezcla de 420 ml de ciclohexano, 0,258 moles de 1,3-butadieno, 24 milimoles de isómeros mezclados de divinilbenceno, y 75 milimoles de n-butillitio a 70°C durante 40 minutos, seguida de dilución con ciclohexano hasta una concentración de 0,145 N basada sobre el litio y determinada por hidrólisis y valoración con ácido standard.

(4) El tercer re-actor no se calienta, y la temperatura varía por todo el tercer reactor desde un valor calculado de 40°C hasta un valor calculado de 80°C.

Se añadieron aproximadamente 0,5 á 1 phr (partes en peso por cien partes de caucho) de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol en una solución de alcohol isopropílico, al efluente del tercer reactor. El polímero se coaguló en alcohol isopropílico, se recogió por decantación, y se eliminaron los elementos volátiles bajo presión reducida, a aproximadamente 60°C.

Los polímeros se mezclaron individualmente de acuerdo con la siguiente fórmula :



Fórmula de Mezclado

		<u>phr</u>
	Caucho	100
	N 220 ⁽¹⁾	60
5	Philrich 5 ⁽²⁾	20
	Oxido de zinc	3
	Acido esteárico	2
	Wingstay 100 ⁽³⁾	1
	Santoflex AW ⁽⁴⁾	2
10	Sunolite 666-B ⁽⁵⁾	2
	Sulfuro	1,75
	Santocure NS ⁽⁶⁾	1,2

(1) Negro de horno intermedio de super abrasión.

(2) Aceite aromático.

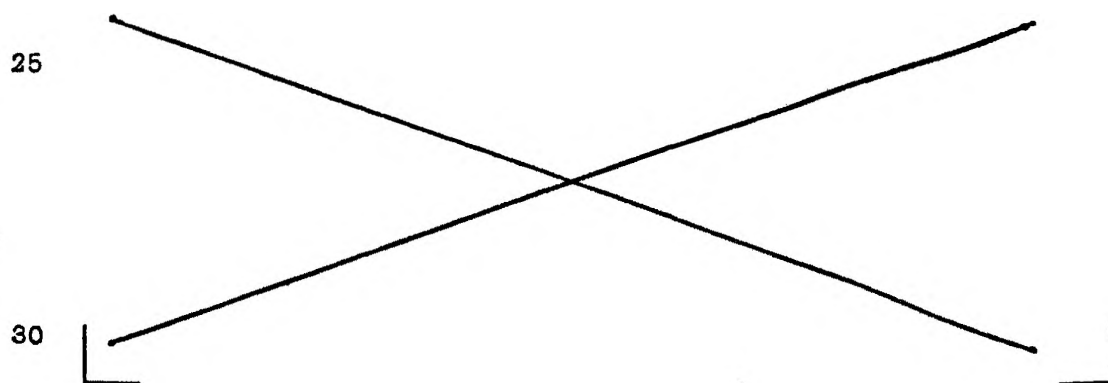
15 (3) Diaminas mezcladas de diaril p-fenileno.

(4) 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina.

(5) Mezcla de hidrocarburos cerosos.

(6) N-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida.

20 La Tabla I que sigue proporciona datos de evaluación para las operaciones según la invención, que ilustran respectivamente tanto la presencia como la ausencia de la etapa de copulación y que se refieren a operaciones de control que se hicieron de manera discontinua.



T A B L A I

Evaluación de los polímeros

(Valores para un Curado de 30 minutos a 153°C (307°F))

5	Operación	1(1)	2(1)	3(2)	4
		Invencción con copulación	Invencción sin copulación	Control con copulación	Control con copulación
	Iniciador, meqhm	1,4(9)	1,5(9)	1,5(9)	1,4(9)
	KO-t-C ₅ H ₁₁ , relación atómica Li/K	21/1	22,6/1	25/1	18/1
	Si(OEt) ₄ , meqhm	0,45	0,26 a 1,0(10)	0	0
10	SiCl ₄ , meqhm	0,34 a 1,15(10)	0	0,49	0,19
	ML-4(3), bruto	65	49	53	52
	ML-4, mezclado	48	42	56,5	53
15	Características de la evaluación ban da(4) 91-70°C (195/158°F)	10/10	10/10	8/2IT	6/2IT
	Módulo a 300%, Kg/cm ² (5) (psi)	75,3(1070)	68,9(980)	90,0(1280)	82,3(1170)
	Resistencia a la tracción(5) Kg/cm ² (psi)	191,2(2720)	175,8(2500)	215,1(3060)	214,4(3050)
20	Alargamiento(5)	570	540	530	550
	Elasticidad(6)	56,5	55,2	62,2	60,8
	Dureza Shore(7)	58	58	62	62

(1) Mezclas de varias muestras con una viscosidad parecida a la de Mooney obtenidas a partir de distintas fórmulas.

25 Las cantidades de compuesto en la Tabla son valores promedios de las varias fórmulas relacionadas con las partes mezcladas.

(2) Copolímero de distribución aleatoria a base de 85 partes de butadieno y 15 partes de estireno, utilizando una baja concentración de 1,3-butadieno (comprendiendo 15% en

30

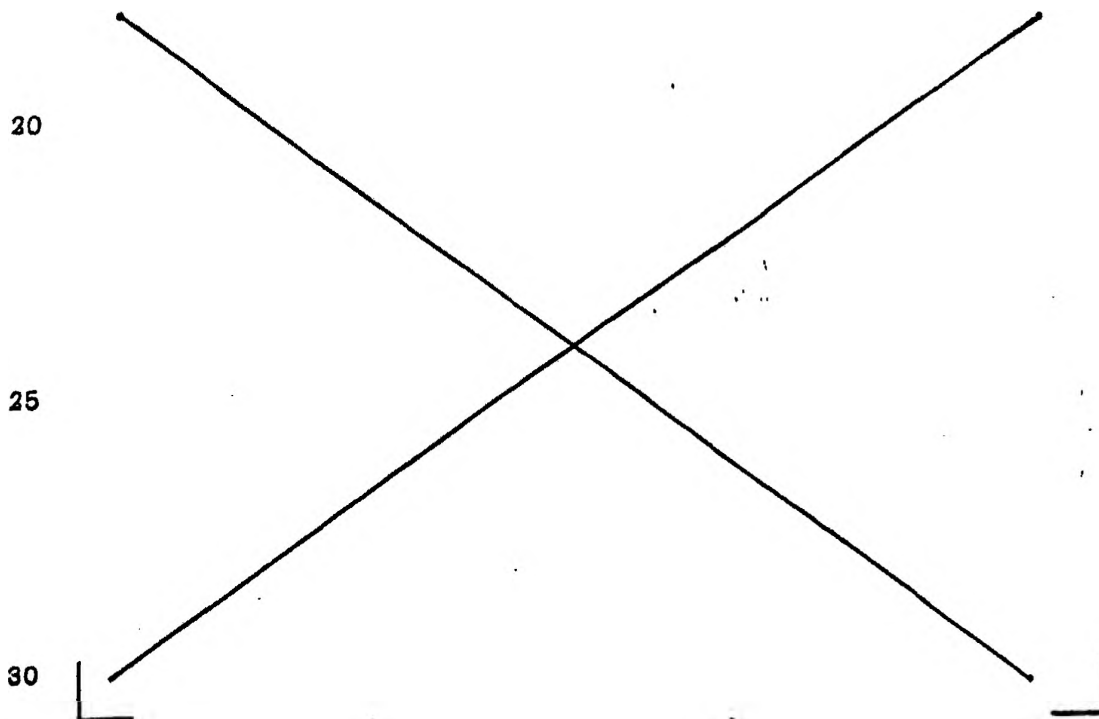
- peso de 1-buteno, 30% en peso de isobutileno, 55% en peso de 1,3-butadieno, un iniciador a base de organo litio multifuncional derivado del divinilbenceno y n-butillitio con una relación divinilbenceno/Li de 0,20/1, distribuido de manera aleatoria con t-amilo- xido de potasio, y copulado con tetracloruro de silicio.
- (3) ASTM D 1646-63.
 - (4) En el mejor de los casos 10; IT, sin cohesión en la parte superior; véase Railsback, H.E., Howard, W.S., y Stumpe, Jr., N.A., RUBBER AGE 106, 46-55 (1974).
 - (5) ASTM D 412-66.
 - (6) ASTM D 945-59, oscilógrafo de Yertzley, modificado en que el modelo es un cilindro recto de 1,8 cm. de diámetro (0,7 pulgada) y 2,54 cm. de alto (1 pulgada).
 - (7) ASTM D 2240-68.
 - (8) Miliequivalentes de gramo por 100 gramos del total de monómero.
 - (9) Total de iniciador añadido. El iniciador activo es inferior en 0,3 á 0,4 meqhm al valor total debido a la reacción con venenos (agua, etc.).
 - (10) Véase nota al pie (1). La cantidad de SiCl_4 ó $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ utilizada para preparar los componentes de la mezcla varió demasiado para que sea posible observar un valor medio.

Las excelentes características de laminación en banda de los polímeros según la invención, Operaciones 1 y 2, aparecen claramente en la Tabla I. Nótese que la Operación 1 utiliza la etapa opcional de copulación. La característica de laminación en banda es la propiedad indi-

- [cada en la Tabla que está directamente relacionada con la]
capacidad de elaboración de los cauchos. Se ha demostrado
así que se obtiene una mejor capacidad de elaboración de
acuerdo con la invención, descrito en este ejemplo. En
5 general, pueden modificarse otras propiedades según se de-
see, haciendo variar la composición correspondiente.

Todo aquello que sea accesorio en la realización
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modifica-
ciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas
10 utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse
como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que
mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las
particularidades características.

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



REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria que comprende copolimerizar por lo menos un dieno conjugado con por lo menos un compuesto monovinilaromático sustituido bajo condiciones de temperatura y presión de polimerización en solución, en presencia de un iniciador organolitio y por lo menos un agente de distribución aleatoria, llevándose a cabo dicho procedimiento de forma sustancialmente continua en una serie de por lo menos dos reactores en los cuales dicho dieno conjugado, dicho compuesto monovinilaromático, dicho iniciador organolitio, dicho agente de distribución aleatoria, y cualquier diluyente se suministran al primer reactor de dicha serie de reactores, y dicho copolímero de distribución al azar se extrae como producto del último reactor, caracterizado porque a dicho primer reactor se suministra por lo menos un agente de tratamiento de alcoxisilicio en una cantidad eficaz para aumentar sustancialmente la elaborabilidad de dicho copolímero de distribución al azar.

2). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho dieno conjugado contiene de 4 á 12 átomos de carbono por molécula, y dicho compuesto copolimerizable monovinilaromático contiene de 8 á 20 átomos de carbono por molécula.

3). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente

- [aleatoria, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicho dieno conjugado está constituido por uno o más de los siguientes elementos: 1,3 butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno y 2-fenil-1,3-butadieno.

5
4). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicho compuesto monovinilaromático está constituido por uno o más de los siguientes componentes: estireno, 10 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno y 4-(4-fenilbutil)estireno.

15 5). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se copolimerizan de 95 á 50 partes en peso de dicho dieno conjugado con 5 á 50 partes 20 en peso de dicho compuesto monovinilaromático.

6). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de dicho 25 agente de tratamiento de alcoxisilicio está comprendida en la gama de 0,1 á 2 miliequivalentes por 100 gramos de monómero.

7). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones

30

anteriores, caracterizado porque dicho dieno conjugado se proporciona al menos en parte, por medio de una corriente de dieno de baja concentración como se ha definido anteriormente.

5 8). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho iniciador de organolitio es multifuncional.

10 9). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho iniciador de organolitio está representado por la fórmula $R(Li)_x$ donde R es un radical hidrocarburo de 1 á 20 átomos de carbono y en la cual x es un número entero de 1 á 4.

15 10). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 9), caracterizado porque dicho compuesto organolitio es metililitio, isopropililitio, n-butililitio, sec-butililitio, terc-octililitio, n-decililitio, fenililitio, naftililitio, 4-butilfenililitio, p-tolililitio, 4-fenilbutililitio, ciclohexililitio, 4-butilciclohexililitio, 4-ciclohexilbutililitio, dilitiometano, 20 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-dilitio-2-butenol, 1,8-dilitio-3-deceno, 1,4-dilitiobenceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-te

tralitio ciclohexano o 4,4'-dilítio bifenil.

11). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho iniciador organolitio se utiliza en una cantidad incluida en la gama de 0,2 á 5 miliequivalentes de litio por 100 gramos de monómero.

12). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho agente de distribución aleatoria es un éter, un tioeter, una amina, una de metal alcalino, o una sal de metal alcalino más una hexa alquilfosforamida, donde el metal alcalino es distinto al litio.

13). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 12), caracterizado porque dicho agente de distribución al azar es una sal de potasio de un alcohol, y se utiliza en una cantidad capaz de proporcionar una relación atómica Li:H incluida entre 0,25:1 y 100:1.

14). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 13), caracterizado porque dicho dieno conjugado es butadieno, dicho compuesto monovinilaromático es estireno, dicho diluyente hidrocarburo es ciclohexano, dicho iniciador es un iniciador a base de multilitio solubilizado en 1,3-butadieno preparado

kg

- a partir de divinilbenceno y n-butillitio, dicho agente de distribución aleatoria es t-amilo xido de potasio, dicho agente de tratamiento de alcoxisilicio es tetraetoxisilano, y la copolimerización se termina con tetracloruro de silicio.

5
10
15
15). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) á 13), caracterizado porque la copolimerización se termina por cada 100 gramos de monómero utilizado, con 0,01 á 4,5 miliequivalentes de un compuesto multivinil-aromático, de un multiepóxido, de un multiisocianato, de una multiimina, de un multialdehido, de una multicetona, de un multianhídrido, de un multiéster de un ácido monocarboxílico con un polialcohol, de un multihaluro, o de un diéster de un alcohol monohídrico con un ácido dicarboxílico.

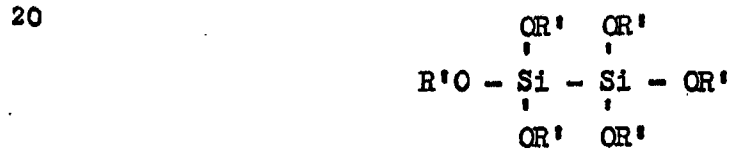
20
16). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 15), caracterizado porque la copolimerización se termina con silicio, plomo, germanio o multihaluro de estaño, en una cantidad que entra incluida en la gama de 0,01 á 1,5 miliequivalentes por 100 gramos de monómero originalmente utilizado.

25
30
17). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) á 13), 15) y 16), caracterizado porque dicho agente de tratamiento de alcoxisilicio es un alcoxisilano, un disiloxano, un disilano o una mezcla de estos materiales.

18). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 17), caracterizado porque dicho agente de tratamiento de alcoxisilicio es un alcoxisilano representado por la fórmula $R'_x-Si-(OR')_{4-x}$ donde cada R' es un radical hidrocarbilo de 1 á 12 átomos de carbono y en la cual es igual a x 0, 1 ó 2.

19). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 18), caracterizado porque dicho alcoxisilano es dimetildimetoxisilano, feniltrietoxisilano, tetraetoxisilano, n-dodeciltrimetoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, di-n-propildibencil-oxisilano, p-toliltrietoxisilano y mezclas de estos materiales.

20). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 17), caracterizado porque dicho agente de tratamiento de alcoxisilicio es un disilano representado por la fórmula



en la cual cada R' es un radical hidrocarbilo de 1 á 12 átomos de carbono.

21). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente aleatoria, según la reivindicación 20), caracterizado porque dicho disilano es hexaetoxidisilano.

22). Procedimiento para la obtención de un copolímero elástico distribuido de manera sustancialmente

30

[Handwritten signature]

- [aleatoria, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo a una temperatura incluida en la gama comprendida entre -20 á +150°C.]

5 23). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLÍMERO ELÁSTICO DISTRIBUIDO DE MANERA SUSTANCIALMENTE ALEATORIO".

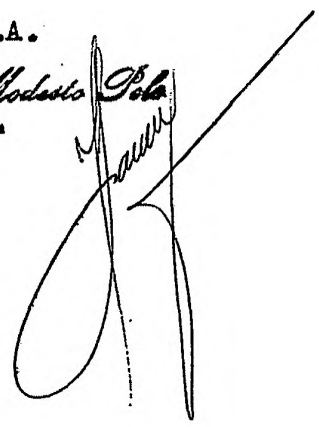
 ' Todo según queda expuesto en la presente Memoria que consta de treinta y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

10

MADRID, 9 de Septiembre de 1.977.

P.A.

Modesto Pola
P.A.



15

20

25

30

