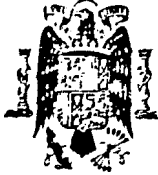


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	11	NÚMERO	462247	10	A1
	21				
	22	FECHA DE PRESENTACION	9 SEPTIEMBRE 1977		

10 ABR 1978

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		722.195	10 de Septiembre de 1976		EE.UU. de Norteamérica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE UN COPOLIMERO CAUCHOTOSO SUSTANCIALMENTE ALEATORIO "

71	SOLICITANTE (ES)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Richard Leon Smith, Ralph Coleman Farrar y Daniel Hugh Willis.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La invención se refiere a copolímeros cauchos sustancialmente aleatorios de un dieno conjugado con un compuesto monovinilaromático.

La polimerización continua de un dieno conjugado con un compuesto monovinilaromático en la producción de copolímeros aleatorios mediante iniciación por organolitio en sistemas de polimerización en solución, ofrece auténticas ventajas de producción. Los procedimientos de polimerización realizados de manera continua, en lugar de ser realizados de manera discontinua, proporcionan una producción más económica y composiciones más uniformes. Los distintos procedimientos pueden adaptarse fácilmente a una realización continua para optimar las operaciones que corresponden a una fórmula de polimerización dada. En un procedimiento continuo pueden realizarse fácilmente todos los pequeños reglajes de los regímenes de alimentación de monómero, proporciones de iniciador, cantidades de elementos de distribución aleatoria, control de temperatura, control de presión, utilización de disolvente, para realizar un "reglaje fino" con el fin de mantener de forma relativamente consistente un producto con propiedades óptimas.

El equipo utilizado comprende por lo menos dos reactores que funcionan como una serie o grupo de reactores a través de los cuales fluye la mezcla de reacción de polimerización mientras esta progresa desde su comienzo hasta su acabado. Desafortunadamente, este procedimiento de polimerización continua en solución tiene la desventaja de presentar una tendencia al ensuciamiento, especialmente en el primer reactor de la cadena debido a la forma

- [ción de materiales poliméricos en las superficies del reactor en contacto con los reactivos, y al ensuciamien
to de las superficies de transferencia de calor, agita
ción o circulación, y similares, lo que interrumpe a me
5 nudo prematuramente una operación de polimerización con
tínua. Es fácil de entender que cuanto más tiempo se
pueda hacer funcionar el equipo en forma continúa, tan
to más económicos serán los resultados obtenidos. El te-
ner que interrumpir el procedimiento completo, limpiar
10 el equipo, y luego volver a empezar, significa que será
preciso enfrentarse de nuevo con los problemas de ini-
ciación correspondientes y la necesidad de efectuar de
nuevo un ajuste preciso de la operación.

Hasta ahora, los polihaluros de silicio han si-
15 do utilizados al final de la polimerización como agentes
de acabado. Inesperadamente, se ha descubierto un medio,
sustancialmente eficaz, para retardar el ensuciamiento
del primer reactor de un proceso de polimerización conti-
nua utilizando un haluro de silicio como aditivo en el
20 primer reactor de un grupo o de una serie de reactores.
Por tanto, se utiliza un haluro de silicio como componen
te activo durante la etapa de polimerización de acuerdo
con la invención. Este procedimiento da como resultado
copolímeros cauchotosos sustancialmente aleatorios poli-
25 merizados en solución de un compuesto monovinilaromático
sustituído y dieno conjugado en un procedimiento de poli-
merización continúa, que sin embargo no ensucia sustan-
cialmente el primer reactor. Esto significa que se obtie-
nen operaciones de mayor duración, productos más económi-
30 cos y unos productos generalmente más uniformes.]

Los cauchos preparados de acuerdo con la invención son copolímeros sustancialmente aleatorios polimerizados en solución, iniciados con organolitio a partir de un compuesto monovinilaromático/dieno conjugado, producidos en condiciones de polimerización continua utilizando un grupo de reactores en serie y utilizando un haluro de silicio en el primer reactor durante la polimerización de los monómeros, en una cantidad eficaz para reducir sustancialmente el ensuciamiento del reactor en el primer reactor.

El equipo utilizado comprende por lo menos dos reactores accionados como un grupo o una serie de reactores; en la actualidad se prefieren tres reactores, en serie utilizados dos de ellos para la polimerización y el tercero para la copulación. De acuerdo con el procedimiento se utiliza un mínimo de dos reactores. El número real de reactores a través de los cuales fluye la mezcla de reacción de polimerización en su procedimiento de polimerización hasta su acabado final no constituye en la actualidad un factor limitativo, si bien se estima que la utilización de dos reactores para las etapas de polimerización y un tercer reactor o reactor final para la etapa de acabado, constituye un procedimiento práctico y conveniente. Dos reactores en serie proporcionan una conversión más elevada que un solo reactor. Tres reactores proporcionarán una conversión todavía más elevada, si bien de forma decreciente a medida que se van añadiendo más reactores. Desde luego, las manipulaciones llegan a ser más complejas a medida que se añaden más reactores y el dispositivo, preferido en la actualidad, que incluye 2+1 reacto-

res representa un sistema práctico y satisfactorio.

El primer reactor recibe los monómeros respectivos incluyendo por lo menos un dieno conjugado polimerizable y por lo menos un compuesto copolimerizable de monovinilaromático sustituido; un diluyente de polimerización; un iniciador organolitio, preferible y convenientemente suministrado bajo la forma de una solución en un diluyente que, convenientemente, puede ser idéntico al diluyente de polimerización; un compuesto de distribución aleatoria también preferible y convenientemente suministrado bajo la forma de una solución en un diluyente también preferible y convenientemente idéntico al que ha sido utilizado como diluyente de polimerización; y el aditivo de acuerdo con la invención, un haluro de silicio, también preferible y convenientemente suministrado bajo la forma de una solución en un diluyente de nuevo preferible y convenientemente idéntico al que ha sido utilizado como diluyente de polimerización.

Los diversos componentes del proceso de polimerización que incluyen diluyentes deberán ser protegidos contra la humedad, el aire (oxígeno), y contra los agentes de acabado dispersos tales como el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y similares.

La polimerización se inicia en el primero de los reactores tras haber añadido el iniciador y haber alcanzado la temperatura de polimerización adecuada. La mezcla de reacción de polimerización es agitada continuamente o sustancialmente de forma continua, por el grupo de reactores en el que se lleva a cabo la reacción de polimerización en todos los reactores salvo del último.

- Después de dejar transcurrir un tiempo promedio de estancia adecuado para que la polimerización quede sustancialmente terminada, la mezcla de polimerización llega al último reactor del grupo, por ejemplo el tercer reactor, y entonces se pueden aplicar a la mezcla de reacción los procedimientos de acabado. El acabado puede consistir en una simple inactivación del litio activo, o puede ser una copulación efectuada con un agente copulante para proporcionar un polímero lineal o ramificado. A continuación, puede añadirse si se desea, un antioxidante y pueden emplearse procedimientos de recuperación normales utilizados para recuperar el polímero para sus ulteriores procesado, combinación, mezcla y operaciones similares.

El término "polimerizable" se refiere a monómeros polimerizables en solución que son polimerizables con un iniciador organolitio.

Los dienos conjugados polimerizables contienen por razones de conveniencia y disponibilidad por lo general de 4 á 12 átomos de carbono por molécula, prefiriéndose por motivos comerciales aquellos que contienen de 4 á 8 átomos de carbono, y en la actualidad los más preferidos por razones similares son el butadieno y el isopreno. Como ejemplos se pueden citar el 1,3-butadieno e isopreno, así como el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, el 3-butil-1,3-octadieno, el 2-fenil-1,3-butadieno, solos o mezclados. Como material de alimentación adecuado de dieno conjugado, se pueden también utilizar mezclas de 1,3-butadieno, u otros dienos conjugados adecuados, mezclados con otros hidrocarburos de bajo peso molecular. Tales mezclas, denominadas "corrientes de dieno de baja concen-

- [tración", pueden obtenerse a partir de una variedad de]
corrientes de producto de refinería tales como operacio-
nes de craqueo de nafta o pueden tratarse de composicio-
nes mezcladas intencionadamente, disponibles a partir de
5 corrientes de producto obtenidas en modernos complejos de
refinería de petróleo e industrias petroquímicas. Las co-
rrientes de dieno de baja concentración pueden contener
desde menos de 30 hasta más de 50% en peso de 1,3-butadie-
no, si bien la concentración puede variar ampliamente.
10 Como ejemplos de hidrocarburos típicos de bajo peso mole-
cular, que pueden mezclarse con el 1,3-butadieno en la
alimentación de polimerización se pueden citar el propi-
leno, el propano, el iso y el n-butano, el 1-buteno, el
isobutileno, el trans-2-buteno, el cis-2-buteno, el vini-
15 lacetileno y el ciclohexano.

Los monómeros de compuesto monovinilaromático
sustituído utilizados en el contexto de la invención con-
tienen típicamente de 8 á 20 átomos de carbono por molé-
cula, más corrientemente de 8 á 14, y el más preferido es
20 el estireno y que es el monómero disponible más fácilmen-
te en el comercio. Como ejemplos de estas clases se inclu-
yen el estireno, así como el 1-vinilnaftaleno, el 2-vinil-
naftaleno, y varios alquilo, cicloalquilo, arilo, alca-
rilo y aralquilo derivados del mismo, tales como el 3-me-
25 tilestireno, el 4-propilestireno, el 4-ciclohexilestireno,
el 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, el 4-p-tolil-
lestireno y el 4-(4-fenilbutil)estireno, solos o mezcla-
dos.

La proporción de dieno conjugado respecto al
30 [compuesto monovinilaromático sustituido deberá ser sufi-]

- [ciente para proporcionar un producto copolímero sustan-
cialmente cauchotoso o elastomérico. No existe ningún
valor de referencia en cuanto a la cantidad de dieno
conjugado que ha de ser utilizada en un compuesto mono-
5 vinilaromático sustituido para impartir propiedades cau-
chotosas o elastoméricas al copolímero resultante, si
bien, en general, se requieren por lo menos 50 partes en
peso de dieno conjugado. Por tanto para un copolímero
10 cauchotoso, del tipo preferido de acuerdo con la inven-
ción, la relación ponderal entre dieno conjugado y com-
puesto monovinilaromático en la carga de monómero deberá
situarse en la gama de aproximadamente 50:50 á 95:5.
Desde luego pueden utilizarse mezclas de dienos conjuga-
dos al igual que mezclas de compuestos monovinilaromáti-
15 cos sustituidos.

Los iniciadores organolitio utilizados en el
procedimiento de la invención incluyen los tipos bien co-
nocidos de iniciadores mono y multifuncionales para la
polimerización en solución de los monómeros descritos an-
20 teriormente. Los iniciadores organolitio multifuncionales
pueden, bien ser compuestos organolitio específicos, o
puede tratarse de tipos multifuncionales que no son ne-
cesariamente compuestos específicos pero que representan
más bien composiciones reproducibles de funcionalidad
25 regulable.

La elección de iniciador puede estar regida por
el grado de ramificación y el grado de elasticidad desea-
dos para el polímero, la naturaleza del material de ali-
mentación, y factores similares. Con respecto al material
30 de alimentación utilizado como fuente de dieno conjugado,

por ejemplo se prefieren generalmente los iniciadores de tipo multifuncional cuando una corriente de dieno de baja concentración constituye por lo menos una parte del material de alimentación, ya que algunos componentes presentes en la corriente no purificada de dieno de baja concentración, pueden tender a reaccionar con los enlaces de carbono-litio para desactivar el iniciador, necesitando así la presencia de una actividad suficiente del litio en el iniciador para anular estos efectos.

Entre los iniciadores multifuncionales pueden mencionarse aquellos que se preparan haciendo reaccionar un compuesto organomonolitio con una multivinilfosfina o con un multivinilsilano, llevándose a cabo esta reacción preferentemente en un diluyente inerte tal como un hidrocarburo o una mezcla de un hidrocarburo y un compuesto orgánico polar. La reacción entre el multivinilsilano o la multivinilfosfina y el compuesto organomonolitio puede dar como resultado un precipitado, el cual 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 pequeña cantidad de monómero solubilizante. Las cantidades relativas de compuesto organomonolitio y multivinilsilano o multivinilfosfina estarán incluidas preferentemente en la gama de aproximadamente 0,33 a 4 moles de compuesto organomonolitio por cada mol de grupo vinilo presente en el multivinilsilano o en el multivinilfosfina utilizado.

Como ejemplos de compuestos organomonolitio se

- pueden citar el etililitio, el isopropililitio, el n-butillilitio, el sec-butillilitio, el terc-octillilitio, el n-eicosillilitio, el fenililitio, el 2-naftillilitio, el 4-butilfenililitio, el 4-tolillilitio, el 4-fenilbutillilitio y el
5 ciclohexillilitio.

Como ejemplos de compuestos multivinilsilano se pueden citar el tetravinilsilano, el metiltrivinilsilano, el dietildivinilsilano, el di-n-dodecildivinilsilano, el ciclohexiltrivinilsilano, el feniltrivinilsilano,
10 el benciltrivinilsilano y el (3-etilciclohexil)(3-n-butilfenil)divinilsilano.

Como ejemplos de compuestos multivinilfosfina se pueden citar la trivinilfosfina, la metildivinilfosfina, la dodecildivinilfosfina, la fenildivinilfosfina y la
15 ciclooctildivinilfosfina.

Pueden prepararse otros iniciadores de polimerización multifuncionales utilizando un compuesto organomonolitio, conjuntamente con un compuesto multivinilaromático o bien un dieno conjugado o un compuesto monovinilaromático, o ambos. Estos ingredientes pueden ser introducidos inicialmente, habitualmente en presencia de un hidrocarburo o de una mezcla de un hidrocarburo y de un compuesto polar orgánico que sirve de diluyente. En variante
20 puede prepararse un iniciador de polimerización multifuncional en un procedimiento de dos etapas, haciendo reaccionar el compuesto organomonolitio con un dieno conjugado o un aditivo de compuesto monovinilaromático, añadiendo luego el compuesto multivinilaromático. Puede utilizarse cualquiera de los dienos conjugados o compuestos monovinilaromáticos descritos. La cantidad de dieno conjugado
25
30

o de aditivo de compuesto monovinilaromático utilizada
deberá estar incluída preferentemente en la gama de
aproximadamente 2 á 15 moles de compuesto polimerizable
por cada mol de compuesto organolitio. La cantidad de
5 compuesto multivinilaromático utilizada deberá estar in-
cluída preferentemente en la gama de aproximadamente 0,05
á 2 moles por cada mol de compuesto organomonolitio.

Como ejemplos de compuestos multivinilaromáti-
cios se pueden citar el 1,2-divinilbenceno, el 1,3-divi-
10 nilbenceno, el 1,4-divinilbenceno, el 1,2,4-trivinilben-
ceno, el 1,3-divinilnaftaleno, el 1,8-divinilnaftaleno,
el 1,3,5-trivinilnaftaleno, el 2,4-divinilbifenilo, el
3,5,4'-trivinilbifenilo y el 1,3-divinil-4,5,8-tributil-
naftaleno. Se prefieren los hidrocarburos divinilaromáti-
15 cos que contienen hasta 18 átomos de carbono por molécula,
particularmente el divinilbenceno, ya sea bajo la forma
de su isómero orto, meta o para, y el divinilbenceno com-
ercial, que consiste en una mezcla de los tres isómeros.
Otros compuestos, tales como los etilestirenos, sin tam-
20 bién bastante satisfactorios.

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

30 En variante, pueden utilizarse, si se desea, com

- [puestos organolitio específicos como iniciadores para la
 preparación de los polímeros de acuerdo con la invención.
 Estos pueden representarse por la fórmula $R'''(Li)_x$ don-
 de R''' representa un radical hidrocarbilo de 1 á 20 áto-
 5 mos de carbono por grupo R''' , y x es un número entero
 incluído entre 1 y 4. Como ejemplos de compuestos organo-
 litio se pueden citar el metillitio, el isopropillitio,
 el n-butillitio, el sec-butillitio, el terc-octillitio,
 el n-decillitio, el definillitio, el 1-naftillitio, el
 10 4-butilfenillitio, el p-tolillitio, el 4-fenilbutillitio,
 el ciclohexillitio, el 4-butilciclohexillitio, el 4-ciclo
 hexilbutillitio, dilitiometano, el 1,4-dilitiobutano, el
 1,10-dilitiodecano, el 1,20-dilitioeicosano, el 1,4-dili
 tiociclohexano, el 1,4-dilitio-2-buteno, el 1,8-dilitio-
 15 3-deceno, el 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, el 1,4-dili
 tiobenceno, el 1,4-dilitio-naftaleno, el 9,10-dilitioan-
 traceno, el 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, el 1,3,5-trili
 tiopentano, el 1,5,15-trilitioeicosano, el 1,3,5-trili
 tiociclohexano, el 1,3,5,8-tetralitiodecano, el 1,5,10,20-
 20 tetralitioeicosano, el 1,2,4,6-tetralitio-ciclohexano y el
 4,4'-dilitiobifenil.

Puede utilizarse cualquiera de los compuestos
 orgánicos polares adecuados conocidos en la técnica para
 la distribución aleatoria, incluyéndo los éteres hidrocar
 25 bilo, los tioéteres, y las aminas. Estos compuestos po
 lares, particularmente los éteres tales como el tetrahi-
 drofurano, tienden a proporcionar polímeros con un con-
 tenido sustancial de insaturación vinílica con respecto a
 la porción derivada del monómero de dieno conjugado.

30 [Cuando se desea una distribución aleatoria sin]

- [vinilización o con un mínimo de vinilización, entonces]
pueden utilizarse otros tipos de compuestos para produ-
cir copolímeros de bajo contenido en vinilo. Como ejem-
plos de estos otros tipos de compuestos pueden indicarse
5 los compuestos alquilpotasio tales como el metilpotasio,
el etilpotasio, el n-propilpotasio, el isopropilpotasio,
terc-butilpotasio, el terc-amilpotasio, el n-hexilpotasio y el ciclohexilpotasio.

Otros agentes aleatorios adecuados son las sa-
10 les de potasio de alcoholes mono- y polihídricos, los
fenoles mono- y polihídricos, incluyendo los bisfenoles,
y los análogos sulfurados del mismo. Como ejemplos espe-
cíficos de tales compuestos se pueden citar las sales de
potasio del alcohol de metilo, del alcohol de etilo, del
15 alcohol de n-propilo, del alcohol de isopropilo, del
alcohol de terc-butilo, del alcohol de terc-amilo, del
alcohol de n-hexilo, del alcohol de ciclohexilo, del
alcohol de bencilo, del fenol, del catecol, del resorci-
nol, de la hidroquinona, del pirogalol, del 1-naftol,
20 del 2-naftol, del 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, del
etanotiol, del 1-butanotiol, el 2-pentanotiol, del 2-iso-
butanotiol, el tiofenol, el 1,12-dodecanoditol, el
2-naftalenotiol, el ciclohexanotiol, el 1,8-octanoditol,
el 1,4-bencenoditol, el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-
25 butilfenol y el 2,2'-isopropilideno-bis(6-ciclohexil-p-cre-
sol).

Pueden utilizarse las sales de potasio de los
ácidos mono- y policarboxi y sulfuros análogos, tales
como las sales de potasio del ácido isovalérico, del áci-
30 do caprilico, el ácido laurico, del ácido esteárico, del

- [ácido oleico, el ácido linolenico, del ácido ciclopentano
carboxílico, del ácido fenilacético, del ácido benzoico,
del ácido azelaico, del ácido ftálico, del ácido 1,8,16-
hexadecanotricarboxílico, del ácido 2-naftoico, del áci-
5 do hexanoditioico, y del ácido tiolobenzoico.

Como ejemplos de carbonatos de potasio adecua-
dos y similares del sulfuro se pueden citar las sales de
potasio del ácido terc-butilcarbónico, del ácido n-hexil
carbónico, del ácido 3,5-dimetilhexilcarbónico y del áci-
10 do n-dodecilcarbónico.

Como ejemplos de sales de potasio de aminas se-
cundarias adecuadas para utilización como agentes aleato-
rios se pueden citar las sales de potasio de dimetilamina
de di-n-butilamina, de metil-n-hexilamina, de di(3,5-die-
15 tiloctil)amina, de difenilamina y de dibencilamina.

Otros agentes aleatorios eficaces con reducido
contenido de vinilo son las hexaalquifosforamidas utili-
zadas solas, o junto con los compuestos de potasio ante-
riormente mencionados, particular y preferentemente con
20 los alcóxidos de potasio. Como ejemplos de compuestos de
este tipo pueden indicarse la hexametilfosforamida pre-
ferida en la actualidad, así como la hexaetilfosforamida,
la hexa-n-propilfosforamida y la trimetiltrihexilfosfora-
mida.

25 En todas las referencias a los anteriores agen-
tes de distribución aleatoria a base de potasio, pueden
utilizarse los compuestos equivalentes de sodio, cesio o
rubidio, si bien los compuestos de potasio y particular-
mente los alcóxidos de potasio son los preferidos por su
30 [eficacia y su disponibilidad. En estas condiciones se]

— [hace referencia a agentes de distribución aleatoria a base de metales alcalinos distintos de los agentes de distribución aleatoria a base de litio.]

5 Los haluros de silicio utilizados en la fase de polimerización del proceso de polimerización continua de acuerdo con el procedimiento de la invención, pueden representarse por la fórmula R_nSiX_{4-n} en la cual X es un halógeno y puede ser cloro, bromo, o yodo, R. es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de
10 carbono. El radical n es igual a cero a o un número entero de 1 ó 2. Cuando R es un alquilo, este puede ser normal, secundario o terciario, si bien se prefieren grupos alquilo normales. El valor de n es preferiblemente de 0 ó 1. Así, los haluros de silicio adecuados incluyen
15 di-, tri-, o tetra-cloruro de silicio, bromuro, y yoduro, metiltriclorosilano, diclorodimetilsilano, n-butiltribromosilano, n-deciltriyodosilano, di-sec-butildiclorosilano, t-amiltribromosilano, triclorosilano y dibromosilano. Cualquiera de estos elementos pueden ser utilizados solos
20 o mezclados, si se desea. El tipo preferido en la actualidad por razones de conveniencia y disponibilidad son los tetrahaluros de silicio, y el tipo especialmente preferido es el tetracloruro de silicio.

25 La polimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de un diluyente a base de hidrocarburo que puede estar constituido por uno o varios compuestos aromáticos, parafínicos o cicloparafínicos, preferentemente uno o varios compuestos conteniendo de 4 a 10 átomos de carbono por molécula, y que se presenta bajo la
30 [fórmula de un líquido en las condiciones del tratamiento.]

- Como ejemplos se pueden citar el butano, pentano, el isooctano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno, el etilbenceno, y el hexano, solos o mezclas.

5 Las temperaturas de polimerización pueden variar en una amplia gama, por ejemplo de -20°C á 150°C , aunque la gama de temperaturas preferida se extiende entre 30°C y 125°C . La presión utilizada debe ser suficiente para mantener las condiciones en fase sustancialmente
10 líquida en la zona de reacción.

La cantidad de iniciador utilizada puede variar ampliamente, por ejemplo aproximadamente entre 0,2 y 5, y preferentemente entre 0,2 y 1,5 miliequivalentes de litio activo por 100 gramos de monómero.

15 Utilizando el agente de distribución aleatoria a base de potasio preferido en la actualidad, sera posible utilizar una relación atómica Li:K situada en una amplia gama, incluida por ejemplo entre 0,25:1 y 100:1, siendo preferida la gama de 1:1 á 50:1. "K" puede ser
20 cualquier metal alcalino distinto del litio. Será preciso tener en cuenta el hecho de que un tetrahaluro de silicio u otro haluro de silicio utilizado para la eliminación del gel, destuye efectivamente el agente de distribución aleatoria a base de metal alcalino en la operación
25 de adición, y por lo tanto es necesario añadir una cantidad de este agente de distribución aleatoria a base de metal alcalino, igual a la cantidad de miliequivalentes de (tetra)haluro de silicio añadidos para la eliminación del gel, más la cantidad eficaz de agente de distribución
30 aleatoria necesaria para proporcionar una eficaz distribu

- [ción aleatoria del dieno conjugado con un compuesto mono-
vinilaromático deseado.]

5 Cuando se utiliza otro aditivo de distribución
aleatoria, por ejemplo una hexaalquilfosforamida, un éter
de hidrocarbilo, un tioeter, o una amina, se considera
ejemplar y adecuada una relación molar entre el agente
aleatorio y los átomos gramo de litio en el iniciador in-
cluída en la gama de 0,2:1 á 0,01:1, y preferentemente de
0,1:1 á 0,01:1.

10 El aditivo a base de haluro de silicio utiliza-
do en el primer reactor se hace en una cantidad adecuada
para reducir sustancialmente el ensuciamiento en el pri-
mer reactor. Con este propósito, se considera como canti-
dad ejemplar y adecuada la cantidad incluída en la gama
15 de 0,1 á 2 miliequivalentes de haluro de silicio (basada
en los miliequivalentes de halógeno) por 100 gramos de
monómero total, siendo la cantidad más preferida la de
0,2 á 1, en la que se considera que un grupo haluro es
equivalente a un litio.

20 El haluro de silicio puede aplicarse al primer
reactor bajo la forma de una solución o de una dispersión
en un diluyente hidrocarburo, tal como ciclohexano, con
una concentración conveniente. En variante el haluro de
silicio puede ser mezclado y ser introducido con uno u
25 otro de los monómeros, o con las corrientes de diluyente,
o por separado, según sea deseable o conveniente, aunque
desde luego no deberá ser introducido con el agente de
distribución aleatoria o con el iniciador.

30 Cuando la mezcla de reacción de polimerización
pasa del penúltimo reactor al último de la serie, la poli

merización está sustancialmente terminada. En el reactor final de la serie se termina la mezcla de polimerización es decir que se acaba el polimerlítico, bien efectuando un acabado de tipo no copulante convencional realizado con agua, ácido, alcohol inferior, o similares, o mediante reacción con un agente de copulación.

Los agentes de copulación se utilizan en la actualidad en el modo preferido, debido a que los productos resultantes presentan una reducción deseable de la plasticidad en frío así como de otras propiedades.

El término "copulación", se utiliza aquí como un término genérico amplio que significa que se juntan y unen, con un átomo central de radical copulante, dos o más de las cadenas de polímero terminadas en litio orgánico.

A este efecto pueden utilizarse una amplia variedad de compuestos adecuados. Entre los agentes de ramificación adecuados se encuentran los compuestos multivinilaromáticos, los multiepóxidos, los multiisocianatos, los multiimidias, los multialdehidos, las multicetonas, los multihaluros, los multianhídridos, los multiésteres que son ésteres de polialcoholes con ácidos monocarboxílicos y los diésteres que son ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos dicarboxílicos.

Como ejemplos de compuestos multivinilaromáticos adecuados se pueden citar 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 los hidrocarburos divinilaromáticos, particularmente el divinilbenceno en cualquiera

de sus isómeros orto, meta o para. El divinilbenceno comercial constituido por una mezcla de los tres isómeros y otros compuestos es muy satisfactorio.

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

Como ejemplos de multiisocianatos adecuados se pueden citar el 1,2,4-bencenotriisocianato y el 1,2,5,7-naftalenotetraisocianato. Un producto especialmente adecuado es un producto conocido comercialmente bajo el nombre de PAPI-1, es decir un poliarilpoliisocianato que incluye un promedio de 3 grupos isocianato por molécula y con un peso molecular medio de aproximadamente 380. Este compuesto puede considerarse como constituido por una serie de anillos bencénicos isocianato sustituidos que están unidos por enlaces metileno.

Las multiiminas, que son también conocidas como compuestos multiaziridinil, preferentemente son aquellas que contienen 3 o más anillos aziridina por molécula. Como ejemplos de tales compuestos se pueden citar los sulfuros u óxidos de fosfina triaziridinil tales como el 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 multialdehídos están representados por los compuestos tales como el 1,4,7-naftaleno tricarboxialdehído, el 1,7,9-antraceno tricarboxialdehído, el 1,1,5-pentano tricarboxialdehído, y los compuestos alifáticos y aromáticos que contienen multialdehído.

Las multiketomas pueden estar representadas por compuestos tales como la 1,4,9,10-antracenetetrona y la 2,3-diacetonilciclohexanona.

10 Como ejemplos de multianhídridos se pueden citar el dianhídrido piromelítico y los copolímeros de anhídrido maleico estireno.

15 Como ejemplos de multiésteres se pueden citar el dietiladipato, el trietilcitrato y el 1,3,5-tricarbetoxybenceno.

Entre los multihaluros, se prefieren en la actualidad los tetrahaluros de silicio tales como el tetracloruro de silicio, el tetrabromuro de silicio, y el tetrayoduro de silicio, y los trihalosilanos tales como el 20 trifluorosilano, el triclorosilano, el tricloroetilsilano y el tribromobencilsilano. También se prefieren los hidrocarburos de multihalógeno sustituido, tales como el 1,3,5-tri(bromometil)benceno, y el 2,5,6,9-tetracloro-3,7-decadieno, en los cuales el halógeno está ligado con un 25 átomo de carbono que es alfa a un grupo activador tal como una enlace etéreo, un grupo carbonilo, o un enlace doble carbono carbono. Unos sustituyentes inertes con respecto a los átomos de litio contenidos el polímero reactivo terminal, pueden también encontrarse presentes en los 30 compuestos que contienen un halógeno activo. Alternativa-

mente pueden encontrarse presentes otros grupos de reactivos adecuados distintos del halógeno como se ha descrito anteriormente.

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

Además de los multihaluros de silicio anteriormente descritos, pueden utilizarse fácilmente como agentes de copulación o ramificación otros multihaluros metálicos, particularmente los de estaño, plomo, o germanio.

También pueden utilizarse componentes difuncionales de estos agentes, con lo cual se obtiene un polímero lineal en lugar de un polímero ramificado.

En términos generales y a título de ejemplo, se utiliza una gama de 0,01 á 4,5 miliequivalentes de agente de copulación por 100 gramos de monómero, prefiriéndose en la actualidad una gama de 0,01 á 1,5, para obtener la viscosidad Mooney deseada. Las cantidades superiores tienden a producir polímeros que contienen grupos terminales reactivos o con una copulación insuficiente. Se considera que un equivalente de agente de tratamiento por cada equivalente de litio es óptimo para una ramificación máxima. El agente de copulación puede añadirse bajo la forma de una solución de hidrocarburo, por ejemplo, ciclohexano, a la mezcla de polimerización en el reactor final, efectuándose un mezclado adecuado para la distribu-

- [ción y la reacción.]

Como se realiza corrientemente en los procesos depolimerización, es preferible añadir un antioxidante al efluente del reactor final para retrasar los potencia
6 les efectos nocivos producidos por el contacto con el oxígeno. Un antioxidante típico es el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y una cantidad ejemplar está incluida en la gama de 0,5 á 1 parte en peso por ciento partes de monóme-
ro.

10 Se trata la mezcla de reacción para destruir los enlaces residuales de carbono-litio que pueden encontrarse presentes y recuperar el polímero. De este modo, el polímero puede precipitarse y los residuos de radica-
les litio, si existen, pueden ser desactivados mediante
15 la adición de un alcohol inferior, tal como el alcohol isopropílico, después de lo cual se separa el polímero obtenido del residuo y del diluyente de polimerización, utilizando procedimientos tales como la decantación, la filtración, la centrifugación, o la limpieza por vapor,
20 junto con la eliminación de los elementos volátiles a presión reducida y temperatura moderada de 60°C aproximadamente.

Los polímeros pueden estar compuestos por una variedad de ingredientes incluyendo cargas, colorantes,
25 pigmentos, agentes de curado o reticulación, suavizadores, agentes reforzadores, y similares, en varias operaciones de composición.

Los polímeros cauchotosos, producidos de acuerdo con la invención tienen utilidad en aplicaciones donde
30 se emplean cauchos naturales y sintéticos, y pueden fabri

- [carse o manufacturarse en una variedad de artículos aca-]
bados, mediante moldeo, extrusión o procedimientos simi-
lares. Los copolímeros cauchotosos aleatorios obtenidos
de acuerdo con la invención tienen una aplicación parti-
5 cular como superficie de rodadura de neumáticos y mate-
rial de flanco de los mismos.

El equipo utilizado en estas operaciones con-
sistía en un grupo de tres reactores, es decir, tres reac-
tores conectados en serie. Los conductos de entrada al
10 primer reactor suministraban mediante bombeo a partir de
los respectivos depósitos, estireno, butadieno, ciclohe-
xano, una solución ciclohexano utilizada como iniciador,
y una solución ciclohexano utilizada como agente aleato-
rio. Estos reactivos han sido purificados antes de su uso,
15 mediante operaciones individuales apropiadas bien conoci-
das en la técnica. Los dos primeros reactores se mantuvie-
ron a 100°C. calentando el material de alimentación y ca-
lentando los reactores externamente. Se mezclaron el bu-
tadieno y estireno con ciclohexano caliente justo antes
20 de la introducción de esta mezcla caliente a 85-110°C,
en el fondo del primer reactor por un conducto común. El
agente de distribución aleatoria, t-amiloxido de potasio,
se suministró al primer reactor por un conducto de monó-
mero/disolvente. Se añadió a los reactores tetracloruro
25 de silicio por un conducto separado.

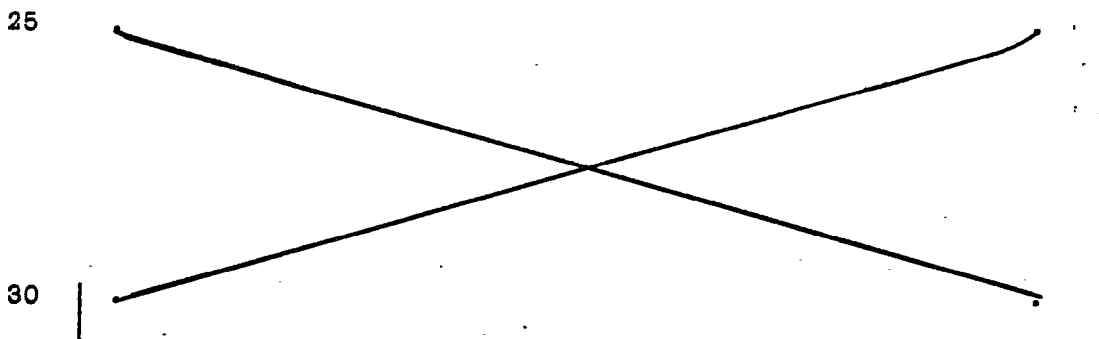
Los dos primeros reactores estaban constituidos
por matraces de vidrio con fondo redondo sometidos a agi-
taciones, con una capacidad de 1,42 litros (3 pintas),
introducidos cada uno en un baño de agua a temperatura con-
30 trolada, estando cada reactor equipado con un serpentín de

- refrigeración.

El tercer reactor estaba constituido por un conducto de hierro de 38 cm. de largo por 5 cm. de diámetro (15" x 2"). La tapa de fondo estaba unida a dos conductos concéntricos más pequeños penetrando el cemento de polímero por el conducto exterior y penetrando el tetracloruro de silicio u otro agente de copulación por el conducto interior. Estas corrientes se mezclan con un agitador helicoidal que se hace girar para impulsar al cemento hacia abajo. Se dejó que la presión bajara hasta el valor de la presión atmosférica, y los volátiles se evacuaron a medida que el cemento de polímero se extraía por un brazo lateral cerca de la parte superior del conducto. Una válvula unidireccional situada en la tubería de efluente evita la entrada del aire en el tercer reactor.

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

La siguiente Tabla y fórmula de polimerización indica los resultados y las condiciones de polimerización.



Fórmula de polimerización

	Butadieno	85 phm ¹
	Estireno	15 phm
	Butenos y otros hidrocarburos ²	103 phm
	Ciclohexano	700 phm
	Iniciador (MCI) ³	Variable
	t-amilóxido potásico (KTA)	Variable
5	Tetracloruro de silicio en el reactor 1	Variable
	Tetracloruro de silicio en el reactor 2	Variable
	Tetracloruro de silicio en el reactor 3	Variable
	Temperatura (Reactores 1 y 2) ⁴	100°C.
	Presión	
	Reactor 1	7,480 atm 110 (psig)
	Reactor 2	7,140 atm 105 (psig)
	Reactor 3	ambiente ⁴
10	Tiempo promedio de estancia	
	Reactor 1	13 min.
	Reactor 2	13 min.
	Reactor 3	13 min.

(1) Partes en peso por cien partes en peso de monómero.

(2) Hidrocarburo % en peso

15	C ₃ & más ligero	0,04
	Isobutano	0,04
	n-butano	0,16
	1-buteno	39,4
	isobutileno	59,2
	trans-2-buteno	0,29
	cis-2-buteno	0,15
	Isopreno	0,09
	Ciclohexano	0,46
20	Residuo	0,07

(3) Iniciador multilitio solubilizado en 1,3-butadieno, preparado por agitación en un tambor de una mezcla de 420 ml. de ciclohexano, 0,258 moles de 1,3-butadieno, 24 mmoles de isómeros mezclados de divinilbenzeno y 75 mmoles de n-butilitio, a 7°C, durante 40 minutos, seguido de dilución en ciclohexano con una concentración de 0,145 determinada por hidrólisis y valoración con ácido standard.

25 (4) El tercer reactor no se calentó, y la temperatura varió en todo el tercer reactor desde un valor calculado de 40°C. hasta un valor calculado de 80°C. Se dejó que la presión bajara a la presión atmosférica.

30

30 25 20 15 10 5

(El asterisco denota la continuación de la operación anterior con cambios en el material de alimentación como se indica)

Operación	REACTOR 1		REACTOR 2		REACTOR 3		PRODUCTO			
	MCI, KTA	SiCl ₄ Gel ¹	SiCl ₄ Conv ²	SiCl ₄ Conv.,	SiCl ₄	Mooney ³	Estireno ⁴			
	meqhm ⁵	mm	%	%	meqhm	ML-4	%			
1 *	1,0	0,33	0,27	0	87	0	97	0	76,5	4,5
2 *								0,95	154	7
3 *	1,0	0,33	0,33	1	86	0	93	0	85	-
4 *					83	0,1	92	0	118	-
5 *					87	0,2	93	0	154	-
6 *	1,2	0,37	0,27	0	89	0,13	95	0	84	9,3
7 *					88	0,20	96	0	100	-
8 *					87	0,27	96	0	110	10,3
9 *					86	0,33	96	0	127	-
10 *					87	0,40	96	0	140	10,8
11 *	1,0	0,33	0,27	film ⁹	85	0,21	91	0	135	-
12 *								0,51	slip ¹⁰	-
13 *	0,67	0,67	0	2	90		100	0	47	-
14 *					85	0,19	95	0	90	-
15 *								0,93	69	-
16 *								0,75	153	-
17 *	0,91	0,13	0	3	88	0	99	0	9	-
18 *					92	0,27	99	1,14	12	-
19 *								0	17	-
20 *								1,16	32	-

- 1) Capa de gel sobre la pared interior del reactor. El espesor medido en milímetros de humedad, gel hinchado acumulado durante un periodo de 8 á 12 horas.
- 2) Determinado a partir del porcentaje en peso de sólidos contenidos en el efluente del reactor.
- 5 3) ASTM D-1646-63.
- 4) Determinado por análisis ultravioleta.
- 5) Miliequivalentes de gramo por cien gramos de monómero.
- 6) Milimoles de gramo por cien gramos de monómero.
- 7) El guión denota que no está determinado.
- 10 8) Acumulado en una operación de 5,5 horas.
- 9) Película de gel observada - insuficiente para que pueda ser medida.
- 10) Demasiado importante para que pueda ser medida.

Los resultados reseñados en la tabla anterior ilustran la utilidad de esta invención para la inhibición de la formación de gel en el primer reactor de un grupo de tres reactores. En las operaciones 1 á 12 de la invención, el primer reactor contenía tetracloruro de silicio. La formación de gel en el primer reactor de las Operaciones 1 á 12 fué significativamente inferior a la que se observó en las Operaciones comparativas 13 á 20.

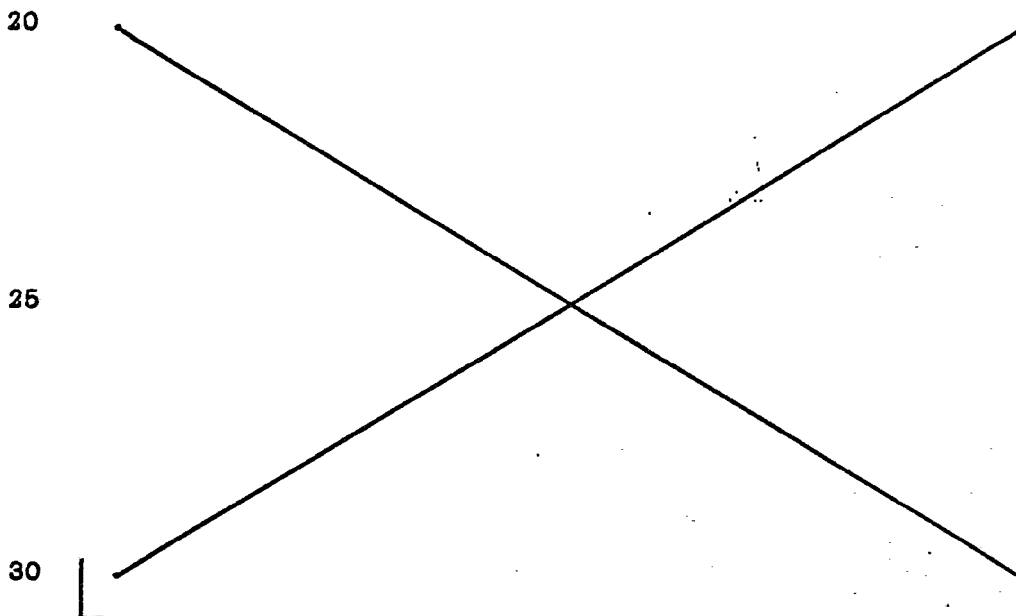
Las operaciones de la invención también ilustran el hecho de que si se utiliza un agente de copulación (tetracloruro de silicio en estas operaciones), este puede añadirse, bien al segundo reactor, o bien al tercer reactor, o a ambos reactores. Sin embargo, si se desea la copulación del polímero, las operaciones de la invención y las operaciones comparativas muestran una mayor eficacia de utilización del agente de copulación si se añade por lo menos una parte del agente de copulación al segun-

- do reactor.

Tambien se observa en las operaciones de acuerdo con la invención que el estireno se incorpora al polímero en una cantidad ligéramente inferior a la que se emplea en la carga de monómero. Consecuentemente, con el fin de obtener un polímero de composición específica, puede ser deseable enriquecer ligéramente con estireno la carga de monómero.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas 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 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 elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio que comprende copolimerizar por lo menos un dieno conjugado con por lo menos un compuesto monovinilaromático sustituido bajo condiciones de temperatura y presión para polimerización en solución, utilizando un iniciador organolitio y por lo menos un agente de distribución aleatoria en una cantidad suficiente para obtener una copolimerización sustancialmente aleatoria de dicho dieno conjugado y dicho compuesto monovinilaromático sustituido, en el cual dicha polimerización se lleva a cabo de forma continua por lo menos en dos reactores en serie, dicho dieno conjugado, dicho compuesto monovinilaromático, dicho iniciador organolitio, dicho agente aleatorio y cualquier diluyente, se suministran al primero de dichos reactores, y dicho copolímero es extraído de por lo menos este reactor, caracterizado porque se introduce en dicho primer reactor por lo menos un polihaluro de silicio en una cantidad eficaz para evitar sustancialmente la formación de gel en el primer reactor.

2). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho dieno conjugado contiene de 4 á 12 átomos de carbono por molécula, y dicho compuesto monovinilaromático contiene de 8 á 20 átomos de carbono por molécula.

3). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicho dieno con-

119


- [jugado está seleccionado entre el grupo formado por el
1,3-butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
el piperileno, el 3-butil-1,3-octadieno, el 2-fenil-1,3-
5 butadieno, y las mezclas de los mismos; y dicho compues-
to monovinilaromático está seleccionado entre el grupo
formado por el estireno, el 1-vinilnaftaleno, el 2-vinil
naftaleno, el 3-metilestireno, el 4-propilestireno, el
4-ciclohexilestireno, el 4-dodecilestireno, el 2-etil-4-
10 bencilestireno, el 4-p-tolilestireno, el 4-(4-fenilbutil)
estireno, y las mezclas de los mismos.

4). Procedimiento para la elaboración de un co-
polímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según las
reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado porque se
15 copolimerizan de 50 á 95 partes en peso de dieno conju-
gado con 5 á 50 partes en peso de compuesto monovinila-
romático.

5). Procedimiento para la elaboración de un co-
polímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una
cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri-
20 zado porque se utiliza una cantidad de dicho polihaluro
de silicio incluida en la gama de 0,1 á 2 miliequivalen-
tes por 100 gramos de monómero.

6). Procedimiento para la elaboración de un co-
polímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una
25 cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri-
zado porque el haluro de silicio tiene la fórmula R_nSiX_{4-n} ,
en la cual cada R es hidrógeno o un alquilo que incluye de
1 á 12 átomos de carbono, y n es igual a 0, 1 ó 2.

7). Procedimiento para la elaboración de un co-
30 polímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según la




- [reivindicación 6), caracterizado porque el haluro de silicio es metiltriclorosilano, diclorodimetilsilano, n-butiltribromosilano, n-deciltriyodosilano, di-sec-butildiclorosilano, t-amiltribromosilano, triclorosilano, dibromosilano, yodosilano, di-, tri-, o tetrabromuro de silicio, cloruro o yoduro, o mezclas de estos materiales.

5
10 8). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho dieno conjugado está provisto, al menos en parte, por una corriente de dieno de caja concentración como se ha definido anteriormente.

15 9). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el iniciador organolitio es multifuncional.

20 10). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el iniciador organolitio se utiliza en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,2 a 5 miliequivalentes de litio por 100 gramos de monómero.

25 11). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de distribución aleatoria es un éter, un tioéter, una amina, una sal de potasio de un alcohol o de un ácido mono- o policarboxílico o de un fenol, incluyendo los compuestos sulfurados análogos a
30 [los compuestos de oxígeno orgánico mencionados, o de una]



hexaalquifosforamida.

12). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según la reivindicación 11), caracterizado porque dicho agente de distribución aleatoria es una sal de potasio de un alcohol, y se utiliza en una cantidad suficiente para proporcionar una relación atómica L:K incluida entre 0,25:1 y 100:1

13). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado además por la operación que consiste en acabar la copolimerización, después de haber completado sustancialmente la conversión de los monómeros, con un compuesto multivinilaromático, un multiepóxido, un multiisocianato, una multiimina, un multialdehído, una multiketona, un multianhídrido, un multiéster de un ácido monocarboxílico con un polialcohol, un multihaluro, o un diéster de un alcohol monohídrico con un ácido dicarboxílico, utilizando de 0,01 á 4,5 miliequivalentes del agente de acabado por 100 gramos de monómero utilizado en dicha copolimerización.

14). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según la reivindicación 13), caracterizado porque dicho multihaluro es un multihaluro de silicio, plomo, germanio, o estaño, y se utiliza como agente de terminación en una cantidad de 0,01 á 1,5 miliequivalentes por 100 gramos de monómero.

15). Procedimiento para la elaboración de un co-

polímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones 3 á 14, caracterizado porque dicho dieno conjugado es butadieno, dicho compuesto monovinilaromático es estireno, dicho diluyente hidrocarburo incluye ciclohexano, dicho iniciador es un iniciador multilitio solubilizado en 1,3-butadieno, preparado a partir de divinilbenceno y n-butillitio, dicho agente de distribución aleatoria es t-amilóxido potásico, dicho haluro de silicio es tetracloruro de silicio y dicha copolimerización se termina con tetracloruro de silicio.

16). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según la reivindicación 15), caracterizado porque la terminación se efectúa en el último reactor, después de haber completado sustancialmente la conversión de los monómeros.

17). Procedimiento para la elaboración de un copolímero cauchotoso sustancialmente aleatorio, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la copolimerización se realiza a una temperatura del orden de -20 á $+150^{\circ}\text{C}$.

18). "PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACIÓN DE UN COPOLÍMERO CAUCHOTOSO SUSTANCIALMENTE ALEATORIO".

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

MADRID, 9 de Septiembre de 1.977.

P.A.

Modesto Gil
P. P.