



283102

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS VULCANIZABLES", a favor de la firma MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, de nacionalidad italiana, residente en MILAN (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros esencialmente lineales y de peso molecular elevado de una diolefina conjugada con uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas superiores

5.

En patentes anteriores de la peticionaria se ha descrito la preparación de copolímeros de alfa-olefinas con diolefinas mediante el uso de ciertos catalizadores preparados a base de compuestos de metal de transición y compuestos alquilometálicos, más particularmente alquiles

10.

24 DIC.



283102

de aluminio. Los productos así obtenidos están constituidos por copolímeros, y no por mezclas mecánicas de homopolímeros; no obstante, dan por vulcanización elastómeros con propiedades que no son siempre satisfactorias para

5. todos los diversos tecnológicos, más particularmente cuando se requieren valores bajos de deformación permanente después de la rotura y de módulo elástico. Los productos obtenidos tienen, en efecto, una deformación permanente a la rotura superior al 50% y un módulo bastante alto a 300% de alargamiento.
- 10.

Estas propiedades insatisfactorias de los productos vulcanizados se deben probablemente a mala distribución de las insaturaciones a lo largo de las macromoléculas del copolímero. Puede asumirse, en efecto, que ciertas macromoléculas de los copolímeros obtenidos por los procedimientos antes mencionados son particularmente ricas en insaturación respecto a la composición media del producto crudo obtenido, mientras que otras macromoléculas tienen un contenido muy bajo de enlaces dobles.

15.

20.

Ahora se ha descubierto, conforme al invento que aquí se expone, que si en la polimerización de diolefinas con uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas superiores se emplean sistemas catalíticos constituidos por el producto de la reacción entre compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos y algunos compuestos organocalumínicos particulares, pueden obtenerse copolímeros que, después de vulcanización, dan elastómeros con características mecánicas mejoradas.

25.

30.

Los productos de copolimerización obtenidos por el procedimiento que es objeto de este invento muestran

283102



una distribución más homogénea (comparada con la del copolímero semejante que se obtiene según la práctica anterior) de las insaturaciones en las cadenas poliméricas y por lo tanto se los puede definir como de composición homogénea.

5. Esto significa que, en contraste con lo que sucedía hasta ahora, no existen concentraciones ni rarefacciones de las insaturaciones en las cadenas poliméricas y que estas insaturaciones están distribuidas de manera uniforme y homogénea.

10. Una confirmación de la homogeneidad de los copolímeros la proporciona el hecho de que se obtienen productos bien vulcanizados que se caracterizan en particular por valores muy bajos de deformación permanente a la rotura y de módulo elástico.

15. Se ha comprobado, por ejemplo, que vulcanizando copolímeros de butadieno/etileno/propileno obtenidos por el procedimiento de este invento se obtienen elastómeros con una deformación permanente a la rotura, después del primer ciclo (determinada según la norma ASTM D 412/51 T),

20. inferior al 30% y un módulo elástico a 300% inferior a 30 kg/cm^2 . Estos resultados sorprendentes se logran, según el invento aquí expuesto, usando en la copolimerización sistemas catalíticos constituidos por el producto de

25. la reacción entre compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos y compuestos orgánicos de aluminio en los que una, por lo menos, valencia del aluminio está saturada con un grupo orgánico que tiene un gran impedimento estérico,

30. mientras una, por lo menos, de las valencias del vanadio y/o de las valencias restantes del aluminio están saturadas con un átomo de halógeno.

283102



Según el invento que aquí se expone, en la preparación del catalizador se usan derivados metalcoorgánicos de aluminio en los que los grupos orgánicos unidos directamente al aluminio están constituidos por alquilo ramificados, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, arilo, alquilari-
5. los o alquilenos, de preferencia ramificados, enlazados por puente con otro átomo de aluminio.

En la preparación del catalizador se usan, de preferencia:

10.

a) compuestos de trialquil-aluminio ramificados, de preferencia que contienen 1 a 8 átomos de carbono en la cadena lateral, tales como, por ejemplo, el tri-(3-metil-butyl)-aluminio o el tri-(4-metil-pentil)-
15. -aluminio;

15.

b) compuestos de tri-(ciclo-alkil)-aluminio y compuestos de tri-(ciclo-alkil-alkil)-aluminio, de preferencia que contienen de 5 a 12 átomos de carbono en cada grupo unido al aluminio, por ejemplo el tri-(ciclo-
20. -pentil-metil)-aluminio o el tri-(dimetil-ciclopentil-metil)-aluminio;

20.

c) compuestos de triaril-aluminio y compuestos de tri-(alkil-aril)-aluminio, estos últimos de preferencia con 1 a 8 átomos de carbono en la cadena lateral, tales como, por ejemplo, el trifenil-aluminio, el tritolil-aluminio, el tri-(2-fenil-etil)-aluminio o
25. el tri-(2-fenil-n-propil)-aluminio;

25.

30.

d) compuestos orgánicos de aluminio que contienen un

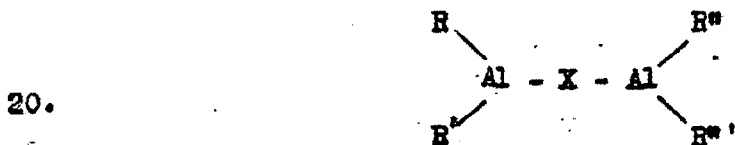
283102



puente, de preferencia ramificado, de átomos de carbono entre 2 átomos de aluminio, puente que contiene, de preferencia, de 4 a 20 átomos de carbono.

5. Estos compuestos se obtienen por ejemplo mediante reacción de adición entre un monohidruro de dialquilaluminio (o un monohidruro de dicicloalquil-, di-(alquilocicloalquil)-, diaril-, di-(alquilaril)- o di-(arilalquil)-aluminio) y una diolefina (por ejemplo, isopreno, 2-fenilbutadieno-1,3, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, butadieno-1,3, pentadieno-1,3) tal como por ejemplo el 1,4-di-(diisobutilaluminio)-butano, el 2,3-dimetil-di-(diisobutilaluminio)-butano o el 2-metil-1,4-di-(di-2-fenilpropilaluminio)-butano o compuestos orgánicos de aluminio obtenidos por adición de dichas diolefinas a los monohidruros de los
- 10.
15. compuestos antes mencionados.

Estos compuestos tienen la fórmula general:



en la que X es de preferencia un grupo alquileno ramificado, que contiene 4 a 20 átomos de carbono,

25.

y

R, R', R'', R''' son iguales o diferentes y significan alquilo lineal, alquilo ramificado, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, arilo, alquilarilo o un grupo alquileno, de preferencia ramificado, unido a otro átomo de aluminio.

30.



283102

En la preparación del catalizador pueden emplearse también los monohaluros de los compuestos orgánicos de aluminio antes mencionados, tales como, por ejemplo, el monoclóruo de di-(3-metil-butil)-aluminio, el monoclóruo de di-(ciclopentil-metil)-aluminio, el monoclóruo de difenil-aluminio, etc.

5.

También pueden usarse los compuestos orgánicos de aluminio en los que algunas valencias de aluminio están saturadas con grupos alquilo no ramificados y algunas otras con grupos que tienen un impedimento estérico elevado en el sentido antes mencionado.

10.

En la preparación de los catalizadores utilizados en el procedimiento de este invento se usan compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos; de estos compuestos se usan de preferencia los haluros u oxihaluros de vanadio, tales como el tetraclóruo de vanadio, el tricloruro de vanadilo o el tetrabromuro de vanadio.

15.

También pueden usarse en la preparación del catalizador los ortovanadatos de alquilo y los acilacetatos de vanadio o vanadilo, tales como los ortovanadatos de etilo, propilo, butilo, butilo terciario y 2-etil-hexilo, el triacetilacetato de vanadio y el diacetilacetato de vanadilo.

20.

Si en la preparación del catalizador se emplean compuestos de este último tipo, el compuesto metalorgánico de aluminio debe contener un halógeno. Asimismo pueden usarse en la preparación del catalizador los alcóxidos halogenados de vanadilo o los acilacetatos halogenados de vanadilo.

25.

30.

En este caso puede usarse en la preparación del



283102

catalizador un compuesto metaloorgánico halogenado o no halogenado.

5. La proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadio puede variar entre 3 y 30, y de preferencia entre 4 y 20, en el caso de que se use un compuesto de vanadio que no contenga halógeno.

En cambio, si se usan compuestos de vanadio halogenados, la proporción aluminio/vanadio está comprendida entre 1 y 10, y de preferencia entre 2 y 5.

10. Las alfa-olefinas que pueden usarse, además de etileno, en el procedimiento de copolimerización a que se refiere este invento están definidas por la fórmula general $CH_2=CHR$, en la que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

15. Se obtienen resultados particularmente ventajosos empleando propileno o buteno-1.

20. Las diolefinas para usar en la copolimerización se eligen de preferencia en el grupo constituido por el butadieno, el isopreno, el pentadieno-1,3 o el hexadieno-1,3, el heptadieno-1,3, etc. Se obtienen resultados particularmente ventajosos en la preparación de copolímeros de etileno con propileno (o buteno-1) y butadieno.

25. El procedimiento de copolimerización que constituye el objeto de este invento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre -80 y $+125^{\circ}C$.

30. Los mejores resultados, desde el punto de vista de las propiedades del copolímero, se obtienen sin embargo cuando la copolimerización se lleva a cabo a temperaturas inferiores a la ambiente, y de preferencia a temperaturas comprendidas entre 0 y $-50^{\circ}C$.

283102



3A DIC.

La copolimerización puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático, aromático o cicloalifático, tal como el butano, el pentano el n-heptano, el ciclohexano, el tolueno o sus mezclas.

5. Puede obtenerse una producción de copolímeros particularmente elevada si la copolimerización se realiza en ausencia de disolventes inertes, principalmente cuando deben prepararse terpolímeros, en presencia de una solución de etileno en la mezcla de alfa-olefina y diolefina conjugada que ha de copolimerizarse, mantenida en estado
10. líquido.

Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición, la relación entre las concentraciones de los monómeros que han de copolimerizarse y que están presentes en la fase líquida debe, de preferencia, mantenerse constante o tan constante como sea posible durante la

15. copolimerización.

Con este fin puede ser conveniente efectuar la copolimerización de manera continua por alimentación y

20. descarga continua de la mezcla monomérica con composición constante y actuando con grandes velocidades espaciales. Los componentes de los catalizadores, o el catalizador previamente formado, pueden alimentarse de manera continua durante la polimerización.

25. El sistema catalítico puede prepararse en ausencia de los monómeros o en presencia de todos los monómeros, cuando se actúa de manera continua.

- En cambio, si el procedimiento se lleva a cabo por partidas y el catalizador se prepara en presencia de
30. los monómeros, deben excluirse las diolefinas, es decir,

283102



debe prepararse el catalizador en presencia solamente de los monómeros olefínicos.

Variando la composición de la mezcla de los monómeros es posible variar la composición de los copolímeros dentro de límites amplísimos.

5.

Cuando se obtienen copolímeros de etileno, una o más alfa-olefinas y dienos conjugados, es conveniente por lo general introducir en las cadenas poliméricas cantidades de dieno inferiores a 20% en moles.

10.

En el caso de que se deseen copolímeros amorfos de una diolefina con etileno y propileno, es preferible mantener en la fase líquida de la reacción una relación entre las concentraciones molares del etileno y el propileno inferior, o a lo sumo igual, a 1:4; en cambio, si

15.

se usa buteno en lugar de propileno, la relación de etileno a buteno debe ser inferior, o a lo sumo igual, a 1:25.

20.

Los copolímeros obtenidos en estas condiciones aparecen completamente amorfos en el examen con los rayos X.

25.

Por examen infrarrojo, en el caso de los copolímeros con butadieno, se observa la banda de absorción alrededor de las 10,35 micras, debida al encadenamiento trans-1,4 del butadieno. Existen también pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo vinílico e insaturaciones debidas al encadenamiento cis-1,4 de las unidades monoméricas de butadieno. Según el invento aquí expuesto, pueden obtenerse también copolímeros de etileno, o de una alfa-olefina superior, con una diolefina conjugada. También estos copolímeros presentan estructura muy homogénea, en el sen-

30.

283102

36 DIC.



5. tido de que las unidades monoméricas individuales se siguen unas a otras con regularidad y uniformidad en la cadena de macromoléculas y, por consiguiente, las insaturaciones derivadas de las unidades diolefínicas que existen en la cadena aparecen distribuidas de manera homogénea.

10. Entre los copolímeros obtenidos a partir de monómeros pertenecientes al grupo antes mencionado, resultan particularmente interesantes los de etileno/butadieno. Estos copolímeros pueden ser amorfos o cristalinos según su contenido de unidades monoméricas de etileno.

No presentan cristalinidad de tipo polietilénico hasta un contenido de etileno del 70% en moles, mientras que los copolímeros que tienen mayor contenido de unidades etilénicas son cristalinos.

15. Los copolímeros amorfos son particularmente interesantes porque, por vulcanización, dan elastómeros con buenas propiedades mecánicas.

20. El análisis infrarrojo de los copolímeros de etileno/butadieno obtenidos por el procedimiento que es objeto de este invento, muestra la presencia de enlaces dobles internos debidos al encadenamiento 1,4 de las unidades butadiénicas y al mismo tiempo revela la presencia de secuencias metilénicas (bandas entre 13,0 y 13,8 micras). Existen también cantidades pequeñas de insaturaciones del tipo vinílico.

25. Los copolímeros obtenidos con el método a que se refiere este invento son fundamentalmente lineales, en el sentido de que manifiestan un comportamiento viscosimétrico semejante al de los copolímeros lineales conocidos. Poseen

30.

283102



un peso molecular, determinado por vía viscosimétrica, que excede en 20,000, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca en exceso de 0,5, según determinación en tetrahidronaftaleno a 135°C o en tolueno a 30°C. Los copolímeros crudos

5. obtenidos pueden vulcanizarse con los métodos empleados normalmente para los cauchos insaturados y conservan las características de gran resistencia al envejecimiento y a la oxidación que son peculiares de los elastómeros constituidos por copolímeros prácticamente saturados.

10. Por lo tanto, con el uso del procedimiento que es objeto de este invento resulta posible producir nuevos copolímeros crudos que tienen propiedades elastoméricas muy interesantes y que son vulcanizables con los métodos empleados normalmente en la industria del caucho. Estos copolí-
15. meros pueden usarse también en la preparación de mezclas con caucho natural y/o sintético. Los elastómeros obtenidos por vulcanización de los copolímeros a que se refiere este invento pueden utilizarse ventajosamente, por sus elevadas características mecánicas, en la preparación de diversos
20. artículos, tales como láminas, tubos, etc.

EJEMPLO 1

25. El aparato para la reacción consiste en un tubo de ensayo de vidrio, de 750 cc de capacidad y con diámetro de 5,5 cm, provisto de tubo para introducir los gases, de agitador mecánico y de camisa termométrica. La descarga se efectúa a través de un serpentín refrigerador enfriado a -35°C por medio de una mezcla de metanol y CO₂. El tubo
30. de admisión de gases llega hasta el fondo del recipiente y

283102



termina por un diafragma poroso (de 3,5 cm de diámetro).

5. El aparato se mantiene a la temperatura de -20°C y en él se introducen 350 cc de n-heptano anhidro; este disolvente se satura luego a -20°C pasando por él una mezcla que contiene propileno y etileno en la proporción molar de 4:1, con una velocidad de paso de 100 litros normales por hora.

10. Al mismo tiempo, por otro tubo de admisión, se hace circular butadieno con una velocidad de paso de 100 litros normales por hora.

Entretanto se prepara el catalizador, a la temperatura de -20°C , por mezcla de una solución de 4 milimoles de VCl_4 , en 30 cc de n-heptano, con 10 milimoles de 2-metil-1,4-di-(disobutil-aluminio)-butano.

15. El catalizador se introduce en el aparato reaccional al cabo de 1 minuto de su preparación. La mezcla de etileno y propileno se alimenta continuamente con una velocidad de paso de 100 litros normales por hora y el butadieno con una velocidad de paso de 10 litros normales por hora.

20. 45 minutos después de la introducción del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,4 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

25. Se depura el producto mediante tratamientos repetidos, bajo atmósfera de nitrógeno, con ácido clorhídrico acuoso y con agua.

Luego se coagula completamente el producto con un exceso de mezcla de acetona/metanol.

30. Después de secado en vacío, el producto asciende a 10 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece completamente amorfo en el examen con los rayos X.



283102

En el espectro infrarrojo de este producto aparece la banda debida a la presencia de enlaces dobles internos, atribuibles a unidades monoméricas de butadieno polimerizadas con encañamiento 1,4. También existen pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo vinílico (bandas a 11 micras).

5.

En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

10.

La mezcla así obtenida se vulcaniza en una prensa durante 30 minutos a 150°C, con lo que se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes (determinadas según la norma ASTM D 412/51 T):

15.

resistencia a la tracción	58 kg/cm ²
alargamiento de rotura	900%
módulo a 300% de alargamiento	10 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	28%.

20.

E J E M P L O 2.

Esta prueba se efectua en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. En el aparato para la reacción, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a la temperatura de -20°C con una mezcla gaseosa de etileno/propileno en la proporción molar de 4:1, se introducen 0,175 moles (15 cc) de butadieno.

25.

30.



283102

El catalizador se prepara tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Catorce minutos después de iniciada la polimerización, se añade una cantidad de catalizador igual a la introducida inicialmente.

5. Al cabo de 50 minutos se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contienen 0,4 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina). El producto, purificado y aislado tal como se ha expuesto en el ejemplo 1, asciende a 11 g de un producto osucoso blanco que aparece amorfo en el examen con los rayos X.

Tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,8 y es completamente extraíble con n-hexano hirviente.

15. En el espectro infrarrojo de este producto aparece la banda de insaturación en las 10,35 micras, debida al encadenamiento trans-1,4 de las unidades butadiénicas.

- Basándose en el examen del espectro infrarrojo, puede concluirse que este terpolímero contiene alrededor de 4% en peso de butadieno polimerizado, con encadenamiento trans-1,4.
- 20.

La proporción molar de propileno a etileno es aproximadamente de 1,5:1.

25. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

30. Luego se vulcaniza esta mezcla en una prensa, a 150°C, durante 30 minutos; de la lámina vulcanizada se pre-

283102



para las probetas para las pruebas según la norma ASTM D 412/51 T; se obtienen los valores siguientes (determinados a 25°C):

5.	resistencia a la tracción	48,6 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	580%
	módulo a 300% de alargamiento	17 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	20%.

10. EJEMPLO 3.

La prueba se efectúa en las condiciones del ejemplo 2, pero se usa en la fase gaseosa circulante una proporción molar de propileno a etileno de 3.

15. En el aparato reaccional, que contiene 350 cc de n-heptano saturado a la temperatura de -20° con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 3:1, se introducen 0,2 moles (17 cc) de butadieno.

20. El catalizador se prepara tal como se ha descrito en el ejemplo 1. 18 minutos después de iniciada la polimerización, se añade una cantidad de catalizador igual a la introducida al principio.

25. Pasados 45 minutos, se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,4 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

El producto, purificado y aislado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, asciende a 13 g de un producto cauchoso, blanco, que aparece amorfo en el examen con los rayos X.

30. En el espectro infrarrojo de este producto está

283102



5. presente la banda de insaturación en las 10,35 micras. A base del examen del espectro infrarrojo, puede concluirse que este terpolímero contiene alrededor de 3,5% en peso de butadieno polimerizado con encañamiento trans-1,4. La proporción molar de propileno a etileno es de 1:1 aproximadamente.

10. En una mezcladora de rodillos para Laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

15. La mezcla obtenida se vulcaniza en una prensa a 150°C, durante 30 minutos, con lo que se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	57,5 kg/cm ²
alargamiento de rotura	560%
módulo a 300% de alargamiento	20,5 kg/cm ²
20. deformación permanente a la rotura	24%.

E J E M P L O 4.

25. La prueba se efectúa en las condiciones del ejemplo 3. En el aparato de reacción, que contiene 350 cc de n-heptano, saturados a la temperatura de -20°C con una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 3:1. se introducen 0,175 moles (15 cc) de butadieno.

30. El catalizador se prepara en la forma descrita en el ejemplo 1. 13 minutos después de la introducción



283102

del catalizador, se añaden otros 0,058 moles (5 cc) de butadieno. Al cabo de 15 minutos, se introduce una cantidad de catalizador igual a la inicial. Después de 35 minutos, se añaden otros 0,058 moles (5 cc) de butadieno.

5. 45 minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por introducción de 20 cc de metanol que contienen 0,4 g de fenil-naftilamina.

10. El producto, purificado y aislado en la forma descrita en el ejemplo 1, asciende a 14 g de un producto cauchoso, blanco, que aparece amorfo en el examen con los rayos X.

En el espectro infrarrojo de este producto se manifiesta la banda de insaturación en las 10,35 micras.

15. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del terpolímero con 1 parte de fenil-beta-naftil-amina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiureamo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

20. Luego se vulcaniza la mezcla en una prensa, a 150°C, durante 30 minutos.

La lámina vulcanizada tiene las características siguientes (determinadas como en los ejemplos precedentes):

- 25.
- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| resistencia a la tracción | 41,6 kg/cm ² |
| alargamiento de rotura | 600% |
| módulo a 300% de alargamiento | 16,4 kg/cm ² |
- 30.
- | | |
|------------------------------------|-----|
| deformación permanente a la rotura | 20% |
|------------------------------------|-----|



283102

EJEMPLO 5.

5. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a -20°C , se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de butadieno líquido y se hace circular luego, con la velocidad de paso de 100 litros normales por hora, una mezcla de propileno/etileno en la proporción molar de 3:1.

10. Se prepara el catalizador a la temperatura de -20°C por mezcla de una solución de 4 milimoles de VCl_4 en 30 cc de n-heptano, con 12 milimoles de tri-(3-metil-butil)-aluminio.

15. Se introduce el catalizador en el aparato reaccional 1 minuto después de su preparación. La mezcla de etileno y propileno se alimenta de manera continua con una velocidad de paso de 100 litros normales por hora.

20. Después de 21 minutos de la adición del catalizador, se interrumpe la reacción agregando 30 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilemina. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Se obtienen 5,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

25. En el espectro infrarrojo de este producto se manifiestan las bandas debidas a la presencia de unidades butadiénicas con encadenamiento trans-1,4.

A base del espectro infrarrojo, puede concluirse que este terpolímero contiene alrededor del 6% en peso de butadieno polimerizado con encadenamiento trans-1,4.

30. La proporción molar de propileno/etileno es

283102



de 1,3:1 aproximadamente.

Se vulcaniza el terpolímero empleando la misma mezcla y las mismas modalidades que en el ejemplo 1. El producto vulcanizado manifiesta las características siguientes:

5.

tes:

	resistencia a la tracción	42 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	590%
10.	módulo a 300% de alargamiento	13 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	27%.

EJEMPLO 6.

15.

La prueba se efectúa como en el ejemplo 5, pero en lugar de tri-(3-metil-butil)-aluminio, se usan en la preparación del catalizador 10 milimoles de diisobutil-monociclopentil-metil-aluminio.

20.

Después de polimerizar durante 43 minutos, y de purificar y aislar como se ha descrito en el ejemplo 1, se obtienen 5,6 g de terpolímero de etileno/propileno/butadieno, que aparece amorfo en el examen con los rayos X.

25.

En el examen infrarrojo muestra alrededor del 4% en peso de butadieno con encadenamiento trans-1,4, y la proporción molar de propileno a etileno es de 1,2:1 aproximadamente.

30.

El producto se vulcaniza en la forma descrita en el ejemplo 1 y da una lámina vulcanizada de las características siguientes:



283102

resistencia a la tracción	37,5 kg/cm ²
alargamiento de rotura	380%
módulo a 300% de alargamiento	15 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	22%.

5. EJEMPLO 7.

La prueba se efectúa actuando como en el ejemplo 5, pero con empleo de 10 milimoles de tri-(1,2-dimetil-ciclopentil-metil)-aluminio en lugar de tri-(3-metil-butyl)-aluminio.

10.

Después de polimerizar durante 11 minutos, se obtienen 8 g de un producto amorfo sólido, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

15.

Vulcanizándolo en la forma descrita en el ejemplo 1, da una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	50 kg/cm ²
alargamiento de rotura	520%
módulo a 300% de alargamiento	14 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	20%.

20.

EJEMPLO 8.

25.

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a -20°C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 25 cc de butadieno.

Se forma previamente el catalizador, a -20°C, empleando 8 milimoles de tetracloruro de vanadio y 24 mili-

30.

moles de tri-(2-fenil-propil)-aluminio.

283102



Después de polimerizar durante 45 minutos, se obtienen 3,35 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 2,3.

5. El examen infrarrojo muestra que el copolímero contiene 3% en peso de butadieno con encaadenamiento trans-1,4 y que la proporción molar de propileno a etileno es aproximadamente de 1,2:1.

10. Se vulcaniza el copolímero con la misma mezcla que se ha descrito en el ejemplo I. El producto vulcanizado manifiesta las características siguientes:

	resistencia a la tracción	50,5 kg/cm ²
15.	alargamiento de rotura	600%
	módulo a 300% de alargamiento	13,5 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	18%.

20. EJEMPLO 9.

La prueba se efectua actuando como en el ejemplo 5, pero en la preparación del catalizador se usan 10 milimoles de 1,4-(diisobutil-aluminio)-butano en lugar de tri-(3-metil-butyl)-aluminio.

25. Se polimeriza durante 40 minutos y al final se obtienen 4,7 g de un producto amorfo sólido, con una viscosidad intrínseca de 2,1.

30. El examen infrarrojo manifiesta que el terpolímero contiene 2% en peso de unidades butadiénicas con encaadenamiento trans-1,4.



293102

La proporción molar de propileno a etileno en el terpolímero es de 1,3:1 aproximadamente.

Se vulcaniza el terpolímero empleando la misma mezcla que se ha descrito en el ejemplo 1, y se obtiene

5. una lámina de las característas siguientes:

resistencia a la tracción	37 kg/cm ²
alargamiento de rotura	580 %
módulo a 300% de alargamiento	10 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	20% .

10. EJEMPLO 10

La prueba se efectua actuando como en el ejemplo 5, pero se usan 10 milimoles de 2,3-dimetil-1,4-di-
-(diisobutil-aluminio)-butano en lugar de tri-(3-metil-
-butil)-aluminio en la preparación del catalizador.

15. Se prosigue la polimerización durante 12 minutos y se obtiene 4 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X. El examen infrarrojo revela la presencia de 5% en peso de unidades butadiénicas con encañamiento trans-1,4. La proporción molar de propileno a etileno en el terpolímero es de 1,5:1 aproximadamente. La vulcanización se realiza con las modalidades y la mezcla que se han descrito en el ejemplo 1.

20. El producto vulcanizado presenta las características siguientes:

25. resistencia a la tracción	50 kg/cm ²
alargamiento de rotura	600%
módulo a 300% de alargamiento	10 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	17%.



EJEMPLO 11.

283102

5.

La operación se efectua como en el ejemplo 5, pero en lugar de tri-(3-metil-butil)-aluminio se usan 12 milimoles del producto obtenido haciendo reaccionar isopreno con el compuesto preparado por calentamiento de 2-metil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano a 100°C y en vacío (el calentamiento ocasiona el desprendimiento de 1 mol de isobutano por átomo-gramo de aluminio).

10.

La polimerización se prosigue durante 24 minutos. Se obtienen 2,9 g de un producto amorfo, sólido y con una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidro-naftaleno a 135°C, de 2,2. El producto vulcanizado manifiesta las características siguientes:

15.

resistencia a la tracción	47,2 kg/cm ²
alargamiento de rotura	405%
módulo a 300% de alargamiento	15 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	18%.

EJEMPLO 12.

20.

La operación se efectua como en el ejemplo 5, pero en lugar de tri-(3-metil-butil)-aluminio se emplean 12 milimoles del producto obtenido haciendo reaccionar 2,3-dimetilbutadieno con el compuesto preparado por calentamiento de 2,3-dimetil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano a 100°C, en vacío (el calentamiento ocasiona el desprendimiento de 1 mol de isobutano por átomo-gramo de aluminio).

25.

La polimerización se prosigue durante 11 minutos.

Se obtiene 5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado. El examen infrarrojo

30.

3102

4 DIC.



demuestra la presencia de 6% en peso de unidades butadiénicas, polimerizadas con encaadenamiento trans-1,4. La proporción molar de propileno a etileno es de 1:1 aproximadamente.

5. La vulcanización se efectua tal como se ha descrito en el ejemplo 1. El producto vulcanizado manifiesta las características siguientes:

	resistencia a la tracción	51 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	520%
	módulo a 300% de alargamiento	14 kg/cm ²
10.	deformación permanente a la rotura	23%.

EJEMPLO 13

15. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a -20°C, se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y luego se satura ésta haciendo circular, con una velocidad de paso de 100 ^{litros}/normales por hora, una mezcla gaseosa de propileno/etileno que contiene los gases en la proporción molar de 3:1.

Se introducen luego alrededor de 15 cc de butadieno líquido.

20. Se prepara el catalizador a la temperatura de -20°C, bajo nitrógeno, por mezcla de una solución de 4 milimoles de tricloruro de vanadilo, en 20 cc de n-heptano, con una solución de 10 milimoles de 2-metil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano en 20 cc de n-heptano.

25. El catalizador se introduce en el aparato de la reacción alrededor de 1 minuto después de preparado.

La mezcla gaseosa de propileno/etileno se alimenta y descarga de manera continua, con una velocidad de 100 li-



tros normales por hora. 283102

5. 16 minutos después de añadir el catalizador, se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,2 g de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 4,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

10. En el espectro infrarrojo de este producto se manifiestan las bandas debidas a la presencia de unidades butadiénicas con encañamiento trans-1,4.

A base del espectro infrarrojo, puede concluirse que este terpolímero contiene alrededor de 5,5% en peso de butadieno polimerizado con encañamiento trans-1,4.

15. La proporción molar de propileno a etileno es de 1:1 aproximadamente.

20. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del terpolímero de etileno/propileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

25. La mezcla obtenida se vulcaniza en una prensa a 150°C durante 30 minutos, con lo que se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción	50 kg/cm ²
alargamiento de rotura	860%
módulo a 300% de alargamiento	13 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	26%.

EJEMPLO 14

283102



En una autoclave de 600 cc, previamente desaireada, se introducen 95 g de butadieno y se eleva la presión hasta 8 atmósferas por medio de etileno.

5. Se forma previamente el catalizador en un matraz de 100 cc, bajo nitrógeno, por mezcla de una solución de 4 milimoles de tetracloruro de vanadio, en 20 cc de n-heptano anhidro, con una solución de 10 milimoles de 2-metil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano en 20 cc de n-heptano anhidro.

10. El catalizador así formado de antemano se pasa por succión a un frasco, desde el cual se le inyecta luego a la autoclave por medio de contrapresión de nitrógeno. La presión en la autoclave llega a las 13 atmósferas y la temperatura empieza a subir despacio a partir de la temperatura ambiente.

15. Se deja que la presión disminuya hasta 12 atmósferas y luego se la mantiene a este nivel por introducción de etileno.

20. La temperatura vuelve a subir de nuevo y, cuando ha llegado a los 65°C, se interrumpe la reacción por adición de 2000 de metanol que contiene 0,2 g de fenil-beta-naftilamina.

25. Se descargan los gases de la autoclave, se la abre y se purifica el producto mediante tratamientos sucesivos, bajo nitrógeno, con ácido clorhídrico acuoso y con agua.

Se obtienen 15 g de un producto blanco, sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X. El exa-



283102

men infrarrojo muestra bandas debidas a la presencia de enlaces dobles internos, atribuibles a unidades de butadieno polimerizadas con encadenamiento 1,4, y bandas entre 13,4 y 13,8 micras, debidas a la presencia de secuencias metilénicas.

5.

EJEMPLO 15

El aparato para la reacción consiste en un cilindro de vidrio de 750 cc de capacidad y 5,5 cm de diámetro, provisto de tubo para la introducción de los gases, de agitador mecánico y de camisa termométrica. Los gases se descargan a través de un serpentín refrigerador enfriado a -35°C por medio de una mezcla de metanol y CO_2 . El tubo para introducir los gases llega hasta el fondo del cilindro y termina por un diafragma poroso (de 3,5 cm de diámetro).

10.

15.

Se mantiene el aparato a -20°C y se introducen 140 cc de n-heptano anhidro y 90 cc de butadieno-1,3 líquido.

20.

Por el tubo para la introducción de los gases se hace entrar despacio una mezcla gaseosa, equimolecular, de etileno radiactivo y nitrógeno, que se hace circular a la velocidad de paso de 30 litros normales por hora. El catalizador se prepara aparte, bajo nitrógeno y a la temperatura de -20°C , por mezcla de una solución de 2 milimoles de VCl_4 , en 30 cc de n-heptano, con 5 milimoles de tri-(3-metil-butil)-aluminio. El catalizador se introduce en el aparato reaccional alrededor de 1 minuto después de su preparación.

25.



293102

2 DIC

La mezcla de etileno y nitrógeno se alimenta de manera continua, con una velocidad de paso de unos 30 litros normales por hora. Al cabo de 30 minutos de la introducción del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contiene 0,2 g de antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

5. El producto se purifica por tratamientos sucesivos, bajo nitrógeno, con ácido clorhídrico acuoso y con agua.

10. Por último se coagula el producto completamente con un exceso de una mezcla de acetona y metanol.

Después de secado en vacío, el producto asciende a 10 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece completamente amorfo en el examen con los rayos X.

15. El examen radioquímico muestra un contenido de etileno de 35% en moles.

En el espectro infrarrojo del producto se manifiestan las bandas debidas a la presencia de enlaces dobles internos, atribuibles a unidades monoméricas polimerizadas con encaadenamiento 1,4, y bandas en las 13,4 y las 13,8 micras, debidas a la presencia de secuencias metilénicas.

20. También aparecen pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo vinílico (banda en las 11 micras).

25. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se mezclan 100 partes en peso del copolímero de etileno/butadieno con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de ácido laurílico, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de azufre, 1 parte de bisulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

30.

283102



La mezcla obtenida se vulcaniza en una prensa a 150°C, durante 30 minutos, con lo que se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes (determinadas según la norma ASTM D 412/51 T):

5.	resistencia a la tracción	45 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	400%
	módulo a 300% de alargamiento	14 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura	17%

10. EJEMPLO 16

En el aparato descrito en el ejemplo 15 se introducen 140 cc de n-heptano anhidro y 90 cc de butadieno líquido.

15. Por el tubo de admisión de gas se introduce una corriente de etileno radiactivo, que se hace circular a la velocidad de paso de unos 60 litros normales por hora.

20. El catalizador se prepara aparte bajo nitrógeno, a la temperatura de -20°C, por mezcla de una solución de 2 milimoles de VCl₄, en 30 cc de n-heptano, con 5 milimoles de 2-metil-1,4-di-(diisobutil-aluminio)-butano.

El catalizador se introduce en el aparato para la reacción 1 minuto aproximadamente después de preparado. El etileno se alimenta de manera continua con una velocidad de paso de unos 80 litros normales por hora.

25. 30 minutos después de la introducción del catalizador, se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol que contiene 0,2 g de un antioxidante (fenil-beta-naftilamina).

283102

94 DIC.



El producto se purifica y aísla en la forma que se ha descrito en el ejemplo 15. Después de secar en vacío, asciende a 14 g de un sólido blanco.

5. El análisis radioquímico demuestra un contenido de etileno de 83% en moles. El examen con los rayos X manifiesta la presencia de bandas de cristalinidad debidas a secuencias metilénicas largas.

10. En el espectro infrarrojo del producto aparecen las bandas debidas a la presencia de enlaces dobles internos atribuibles a unidades monoméricas de butadieno polimerizadas con encañamiento 1,4, y bandas entre 13,4 y 13,8 micras, debidas a la presencia de secuencias metilénicas.

15. Existen también pequeñas cantidades de insaturaciones del tipo vinílico (banda en las 11 micras).

EJEMPLO 17

20. En el aparato descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a -20°C , se introducen 350 cc de n-heptano anhidro. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno, en la proporción molar de 2:1, que se hace circular con la velocidad de paso de 200 litros normales por hora. El catalizador se forma de antemano en un matraz de 100 cc, haciendo reaccionar, a -20°C y bajo atmósfera de nitrógeno, 4 milimoles de tetracloruro de vanadio y 12 milimoles de 2-metil-1,4-

25. -di-(diisobutil-aluminio)-butano en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se introduce en el reactor mediante presión de nitrógeno. Luego

283102



se alimenta y descarga de manera c3ntinua, a la velocidad de 400 litros normales por hora, la mezcla gaseosa de etileno y propileno. 20 minutos despu3s de iniciada la reacci3n, se la interrumpe por adici3n de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

5.

El producto se purifica y se aisla en la forma descrita en el ejemplo 1. Despu3s de secar en vacio, se obtienen 4,4 g de producto s3lido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviente y tiene el aspecto de un elast3mero no vulcanizado.

10.

El examen infrarrojo demuestra la presencia de 1% aproximadamente de isopreno, polimerizado con encaadenamiento 3,4 (banda en las 11,2 micras).

15.

El terpol3mero de etileno/propileno/isopreno se vulcaniza con el mismo procedimiento y la misma formulaci3n que se han descrito en el ejemplo 1.

Se obtiene una l3mina vulcanizada de las caracter3sticas siguientes:

20.

resistencia a la tracci3n	37 kg/cm ²
alargamiento de rotura	900%
m3dulo a 300%	8 kg/cm ²

E J E M P L O 18

25.

En el aparato descrito en el ejemplo 1 se introducen 350 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de butadieno. Por el tubo de admisi3n de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en proporci3n molar de 4:1, que se



hace circular a la velocidad de paso de 20 litros norma
por hora. El catalizador se forma de antemano en un
matraz de 100 cc, mantenido a -20°C , bajo atmósfera de
nitrógeno, por reacción de 2,8 milimoles de triacetilaceto-
5. nato de vanadio y 14 milimoles de 2-metil-1,4-di-(isobutil-
-cloro-aluminio)-butano en 30 cc de tolueno anhidro.

El catalizador así preparado se introduce en el
reactor por presión de nitrógeno. Luego se alimenta y
descarga de manera continua la mezcla gaseosa de etileno y
propileno, a la velocidad de 200 litros normales por hora.
10. Una hora después de iniciada la reacción, se la interrumpe
mediante adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g
de fenil-beta-naftilamina. El producto se purifica y
se aísla de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 4 g de un producto
sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X,
es completamente soluble en n-heptano hirviendo y tiene el
aspecto de un elastómero no vulcanizado.

El examen infrarrojo demuestra la presencia de
20. 2% de butadieno, polimerizado con encadenamiento trans-1,4.
La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 apro-
ximadamente.



NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes italianas núms. 21.886/61 del 5 de Diciembre de 1961 y 2356/62 del 20 de Febrero de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

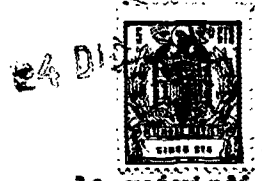
1. Un procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables, de peso molecular elevado y prácticamente lineales, de una diolefina conjugada con uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas superiores, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un sistema catalítico preparado a base de compuestos de vanadio, solubles en los hidrocarburos, y compuestos orgánicos de aluminio en los que una valencia del aluminio, por lo menos, está saturada con un grupo orgánico que presenta un gran impedimento estérico, mientras una valencia de vanadio, por lo menos, y/o una de las valencias restantes del aluminio están saturadas con un átomo de halógeno.

10.

15.

2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se usan derivados metaloorgánicos de aluminio en los que todas las valencias del aluminio están saturadas con grupos orgánicos que presentan un gran impedimento estérico.

20.



55102

3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se emplean derivados metalorgánicos de aluminio en los que dos valencias del aluminio están saturadas con un grupo orgánico que presenta un gran impedimento estérico, mientras la valencia restante está saturada con un átomo de halógeno.
5. 10. 15. 20. 25. 4. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se emplean derivados metalorgánicos de aluminio en los que una de las valencias del aluminio, por lo menos, está saturada con un grupo que presenta un gran impedimento estérico, mientras las valencias restantes están saturadas con radicales alquilo que tienen un pequeño impedimento estérico y/o con átomos de halógeno.
5. 20. 25. 5. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se emplean compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos, elegidos en la clase constituida por los haluros, los oxihaluros y los acilacetatos de vanadio, el acilacetato de vanadilo, los alcóxidos y acilacetatos halogenados de vanadilo y los ortovanadatos de alquilo.
6. 25. 6. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que en la prepara-



293102

- ción del catalizador se usan compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos, elegidos en la clase constituida por los ortovanadatos de etilo, propilo, butilo, butilo terciario y 2-etil-hexilo, el triacetilacetato de vanadio,
5. el diacetilacetato de vanadilo, los acetilacetatos halogenados de vanadilo, el tetracloruro de vanadio, el tetrabromuro de vanadio y el tricloruro de vanadilo.
7. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1, 3, y 4, caracterizado por el hecho de que en
10. la preparación del catalizador se emplean compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos, elegidos en la clase constituida por los ortovanadatos de alquilo, los acilacetatos de vanadio y los acilacetatos de vanadilo.
8. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadio varia entre 3 y 30, y de preferencia entre 4 y 20.
9. Un procedimiento conforma a lo definido en las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado por el hecho de que
20. en la preparación del catalizador se emplean compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos, elegidos en la clase constituida por los haluros de vanadio, los oxihaluros de vanadio, los alcóxidos halogenados de vanadilo y los acilacetatos de vanadilo.
25. 10. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindi-

283102



cación 9, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadio varia entre 1 y 10, y de preferencia entre 2 y 5.

5. 11. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 10, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre -80° y $+125^{\circ}\text{C}$.

10. 12. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 11, caracterizado, por el hecho de que la copolimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre 0° y -50°C .

15. 13. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de disolventes hidrocarburos elegidos en la clase constituida por los hidrocarburos aromáticos o alifáticos o sus mezclas.

20. 14. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de disolventes hidrocarburos elegidos en la clase constituida por el butano, el pentano, el n-heptano, el tolueno, el xileno o sus mezclas.

15. 15. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en ausencia de disolventes inertes,

283102



usando los monómeros en estado líquido.

5. 16. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico se prepara en ausencia de los monómeros que han de polimerizarse.
10. 17. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el sistema catalítico se prepara en presencia de los monómeros olefínicos.
15. 18. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua, por adición periódica o continua de los componentes del catalizador al sistema y manteniendo constante la proporción entre las concentraciones de los monómeros en la fase líquida.
20. 19. Un procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se polimeriza una mezcla de monómeros constituida por etileno, propileno y butadieno-1,3.
25. 20. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 19, caracterizado por el hecho de que la proporción de la concentración de etileno a la concentración de alfa-olefina en la fase líquida de la reacción es inferior, o a lo sumo igual, a 1:4.

283102



21. Un procedimiento para preparar copolimeros vulcanizables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 4 de Diciembre de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JAIÑE ISERN MRRALLES

P.P.