



CASE U. 412

287177

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

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros vulcanizables,
de peso molecular elevado, amorfos y fundamentalmente lineales
de dialquenil-cicloalcanos o polialquenil-cicloalcanos con
etileno, o con etileno y/o una o más alfa-olefinas alifáticas
5. de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquílico
con 1 a 6 átomos de carbono.

Más particularmente, este invento se refiere
a copolímeros vulcanizables, de peso molecular elevado,
amorfos y fundamentalmente lineales de los monómeros antes
10. mencionados, que contienen en cada macromolécula unidades



287,77

monoméricas procedentes de cada uno de los monómeros empleados.

5. Por copolímeros "fundamentalmente lineales" se designan los copolímeros carentes, o con cantidades muy pequeñas, de cadenas ramificadas largas, de modo que tienen propiedades, como en particular el comportamiento viscoso, practicamente idénticas a las de un copolímero lineal conocido, por ejemplo un copolímero de etileno y alfa-olefina.

10. Este invento se refiere también a un procedimiento para preparar dichos copolímeros usando catalizadores particulares que actúan con un mecanismo de tipo aniónico coordinado.

15. La preparación de copolímeros amorfos insaturados se ha expuesto ya en patentes anteriores o solicitudes de patentes anteriores a favor de la peticionaria.

Más particularmente se ha descrito la preparación de copolímeros amorfos de etileno y/o alfa-olefinas alifáticas con dienos lineales o cíclicos, conjugados o no conjugados, o con alquencilicloalquenos.

20. Por el contrario, no se había previsto ni indicado nunca hasta ahora la posibilidad de preparar copolímeros amorfos de etileno y/o alfa-olefinas superiores con dienos o polienos que contengan insaturaciones en las cadenas alifáticas ligadas a núcleos nafténicos.

25. Se sabe que las diolefinas alifáticas lineales se polimerizan dando estructura cíclica (polimerización inter- o intramolecular).

30. Ahora se ha descubierto que si los dos enlaces dobles, en lugar de estar separados por una cadena alifática, están separados por un ciclonafténico, la polimerización del dieno no se acompaña de ciclización.



287177

En efecto, la peticionaria ha comprobado que, si se copolimeriza un dialquenilcicloalcano o un polialquilcicloalcano con etileno o bien con etileno y/o una alfa-olefina alifática, cada unidad monomérica derivada del dialquenil-

5. -ciclo-alcano o del polialquenilcicloalcano contiene uno o más enlaces dobles.

Utilizando catalizadores particulares que actúan con un mecanismo aniónico coordinado, más particularmente catalizadores preparados a base de compuestos de metales de transición de los grupos IV y V y compuestos metalorgánicos de metales de los grupos I, II y III, o compuestos metalorgánicos complejos de metales de los grupos I y III, es posible obtener copolímeros lineales, amorfos y de peso molecular elevado de dialquenil- o polialquenil-cicloalcanos

10. con uno o más monómeros elegidos entre el etileno y las alfa-olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, los cuales copolímeros se componen de macromoléculas que contienen insaturaciones y constan de unidades monoméricas derivadas de cada uno de los monómeros usados.

15. 20.

Se obtienen resultados particularmente ventajosos empleando dialquenil- y polialquenil-cicloalcanos en los que uno por lo menos de los enlaces dobles se halla en posición terminal.

Ejemplos no limitativos de dialquenil- o polialquenil-cicloalcanos que pueden utilizarse en este procedimiento de copolimerización son: el trans-1,2-divinilciclobutano, el cis-1,2-divinilciclobutano, el 1,2-divinilciclopentano, el trans-divinilciclopropano, el 1,2-divinilciclohexano,

25. 30. los trivinilciclohexanos, los dialilciclohexanos y el 1-vinil-2-isopropenil-ciclobutano, el 1,2-divinil-1,2-dimetil-ciclo-butano, el 1-vinil-1-metil-2-isopropenil-ciclobutano.



287,77

Las olefinas utilizables junto con el etileno en la preparación de los copolímeros son las alfa-olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$ en que R es un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, y más particularmente el propileno y el buteno-1.

5.

Por ejemplo, copolimerizando una mezcla de etileno, propileno y/o buteno y trans-1,2-divinilciclobutano en las condiciones del procedimiento que es objeto de este invento, se obtiene un producto bruto de copolimerización constituido por macromoléculas que contienen cada una unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno (y/o del buteno-1) y del divinilciclobutano, distribuidas al azar.

10.

Cada unidad monomérica derivada de la polimerización de dialquenil- o polialquenil-cicloalcano contiene todavía una, o respectivamente más, insaturaciones libres. Por ejemplo, en el caso de los copolímeros obtenidos a base de monómeros de alquenilcicloalcanos en que los enlaces dobles son del tipo vinílico, el espectro infrarrojo de estos copolímeros manifiesta de hecho la presencia de bandas de las 10 y 11 micras, atribuibles a la presencia de grupos vinílicos.

15.

20.

Se ha descubierto además que en el espectro infrarrojo de los copolímeros aparece también una banda de absorción en las 10,35 micras. Esta banda se debe a la presencia de enlaces dobles trans, originados por la abertura del anillo nafténico que se produce durante la polimerización. Este fenómeno puede observarse particularmente con monómero como el 1,2-divinil-ciclobutano.

25.



287,77

Los copolímeros objeto de este invento tienen un peso molecular, determinado por vía viscosimétrica, superior a 20,000, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca en exceso de 0,5, según determinación en tetra-

5. hidronaftaleno a 135°C o en tolueno a 30°C (G. Moraglio "La química e l'Industria", 41, 10, 1959, págs. 984-987). La viscosidad intrínseca de los copolímeros puede variar de 0,5 a 10 o más. Sin embargo, para la mayoría de los fines prácticos se prefieren los copolímeros con viscosi-

10. dad intrínseca entre 1 y 5.

Los productos de copolimerización objeto de este invento pueden definirse como copolímeros que tienen composiciones prácticamente homogéneas. La homogeneidad de estos copolímeros está confirmada por la facilidad con

15. que se obtienen (por ejemplo, en el caso de un copolímero de etileno/propileno/dialquencilicloalcano) productos bien vulcanizados adoptando las técnicas usadas normalmente para vulcanizar los cauchos insaturados, de preferencia con

20. el caucho butílico. Esto demuestra que las insaturaciones están bien distribuidas por la cadena.

Los productos vulcanizados así obtenidos (a distinción de los copolímeros no vulcanizados, que son completamente solubles en n-heptano hirviente) resultan comple-

25. tamente insolubles en los disolventes orgánicos y solo son embebidos en grado limitado por algunos disolventes orgánicos aromáticos.

Además, los cauchos vulcanizados así obtenidos tienen resistencia mecánica muy buena y escasa deformación

30. permanente de la rotura.



287,77

Los sistemas catalíticos utilizables en el procedimiento objeto de este invento resultan muy dispersos o amorfos, coloidalmente dispersos o completamente disueltos en los hidrocarburos que pueden utilizarse como disolvente para los monómeros en la copolimerización, tales como el n-heptano, el benceno, el tolueno o sus mezclas.

5. Se preparan haciendo reaccionar compuestos metalorgánicos de metales de los grupos I, II y III, o compuestos metalorgánicos complejos de metales de los grupos I y III, con compuestos de metales de transición de los grupos IV y V.

Más particularmente, en la preparación del catalizador según el procedimiento que es objeto de este invento se emplean compuestos metalorgánicos como los trialquilos de aluminio, los monohaluros de dialquil-aluminio, los dihaluros de monoalquil-aluminio, los alquenilos de aluminio, los alquilenos de aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los cicloalquil-alquilos de aluminio, los arilos de aluminio, los arilos de alquil-aluminio, los tetraalquilos de litio y aluminio, los alquilos de litio, los dialquilos de berilio, los haluros de alquil-berilio, los diarilos de berilio, los dialquilos de zinc, los haluros de alquil-zinc, los dialquilos de cadmio, los diarilos de cadmio, los compuestos metalorgánicos en los que el metal está ligado con valencias principales no solamente a los átomos de carbono/de halógeno, sino también a átomos de oxígeno unidos a un grupo orgánico, como por ejemplo los alcóxicos de dialquilaluminio y los alcoxihaluros de alquil-aluminio, o complejos de los compuestos orgánicos de aluminio antes mencionados con bases Lewis, de preferencia débiles.



287177

- Como ejemplos no limitativos de compuestos meta-
loorgánicos que pueden utilizarse en la preparación del
catalizador, cabe mencionar: el trietil-aluminio, el
trisisobutil-aluminio, el trihexil-aluminio, el monocloruro
de dietil-aluminio, el monoyoduro de dietil-aluminio; el
5. monofluoruro de dietil-aluminio, el monocloruro de diisobu-
til-aluminio, el dicloruro de monoetil-aluminio, el dietil-
-butenil-aluminio, el isohexenil-dietil-aluminio, el
2-metil-1,4-(diisobutil-aluminio)-butano, el tri-(ciclopent-
10. tilmetil)-aluminio, el tri-(dimetilciclopentilmetil)-alu-
mino, el trifenil-aluminio, el tritolil-aluminio, el
monocloruro de di-(ciclopentilmetil)-aluminio, el monoclo-
ruro de difenil-aluminio, el monocloruro de diisobutil-
-aluminio en complejo con anisol, el tetrahexilo de litio/
15. aluminio, el butil-litio, el tetrabutilo de litio y alumi-
nio, el dietil-berilio, el cloruro de metil-berilio, el
dimetil-berilio, el di-n-propil-berilio, el diisopropil-
-berilio, el di-n-butil-berilio, el di-tercibutil-berilio,
el difenil-berilio, el dimetil-zinc, el diisobutil-cadmio,
20. el difenil-cadmio, el monoóxido de monocloromonosetil-alu-
minio, el propóxido de dietil-aluminio, el amilóxido de
dietil-aluminio, el monopropóxido de monocloro-monopropil-
-aluminio y el monoóxido de monocloro-monopropil-aluminio.

- Junto con los compuestos antes mencionados, se
25. emplean en la preparación del catalizador, como se ha dicho
antes, compuestos de metales de transición de los grupos
IV o V, como por ejemplo compuestos de titanio, circonio,
vanadio, niobio y tantalio.

- Sin embargo, los mejores resultados se obtienen
30. con catalizador preparado a base de compuestos de vanadio



y compuestos metalorgánicos de aluminio o berilio o compuestos metalorgánicos complejos de litio y aluminio.

Como medio para copolimerización se usan de preferencia compuestos de metales de transición que son solubles en los hidrocarburos empleados.

5.

Los compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos que pueden usarse en la preparación del catalizador son los haluros y los oxihaluros (como, por ejemplo, VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) y los compuestos en los que una, por lo menos,

10.

de las valencias metálicas está saturada por un heteroátomo (más particularmente oxígeno y nitrógeno) unido a un grupo orgánico, tales como el triacetilacetato de vanadio, el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato y los acetil-acetonatos halogenados de vanadilo, los trialcóxidos y los alcóxidos halogenados de vanadilo, los tetrahidrofuranatos, eteratos y aminatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo, los quinolinatos y los piridínatos de tri- y tetra-cloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo.

15.

También pueden usarse compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos, tales como las sales de un ácido orgánico, por ejemplo triacetato, tribenzoato o triestearato de vanadio.

20.

En tanto que con los haluros y los oxihaluros de vanadio es posible utilizar en la preparación del catalizador todos los compuestos metalorgánicos mencionados antes, con los compuestos de vanadio cuyas valencias metálicas están saturadas por átomos de oxígeno o de nitrógeno unidos a un grupo orgánico, los mejores resultados en la preparación del catalizador, se obtienen por el contrario, empleando compuestos metalorgánicos que contengan halógeno.

25.

30.



287177

Los compuestos de titanio solubles en los hidrocarburos que pueden emplearse en la preparación del catalizador son los haluros (como por ejemplo $TiCl_4$, TiI_4) y los compuestos en los que una por lo menos de las valencias está saturada por un heteroátomo (más particularmente, oxígeno o nitrógeno) unido a un grupo orgánico (por ejemplo, los alcóxidos y los alcóxidos halogenados de titanio; y los tetrahidrofuranatos; eteratos, aminatos, piridinatos y quinolinatos de tri- y tetra-cloruro de titanio).

5. En tanto que con los haluros de titanio es posible usar en la preparación del catalizador todos los compuestos metalorgánicos antes mencionados, con los compuestos de titanio cuyas valencias están saturadas por átomos de oxígeno o de nitrógeno unidos a grupos orgánicos, los mejores resultados en la preparación del catalizador se obtienen, por el contrario, empleando compuestos metalorgánicos que contengan halógeno.

10. Ejemplos no restrictivos de otros compuestos de metal de transición que pueden emplearse como componentes para formar el catalizador son: el $NbCl_5$, el $NbCl_4$, el $NbOCl_3$, el $NbBr_5$, el $NbOBr_3$, el $TaCl_5$, el $TaCl_4$, el $TaOCl_3$, el $TaBr_5$, el $TaOBr_3$, el $NbAcCl_2 (OC_2H_5)_2$, el $NbAcCl_2 (OCH_3)_2$ y el $TaAcCl_2 (OC_2H_5)_2$, donde Ac es el radical acetilacetonónico.

15. El procedimiento de copolimerización conforme a este invento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre -80° y 125° . En el caso de catalizadores preparados a base de triacetilacetonato de vanadio, diacetilacetonato de vanadilo, acetilacetonatos halogenados de vanadilo y, en general, de un compuesto de vanadio, en presencia de

20. 25. 30.



287177

haluros de alquil-aluminio, para obtener grandes rendimientos de copolímero por unidad de peso del catalizador empleado, es conveniente efectuar tanto la preparación del catalizador como la copolimerización a temperaturas comprendidas entre 0°C y -80°C, y de preferencia entre -10°C y -50°C.

5.

Procediendo en estas condiciones, los catalizadores tienen actividad mucho mayor que los mismos sistemas catalíticos preparados a temperaturas superiores. Además, actuando en la gama de temperaturas bajas que se ha mencionado antes, la actividad, del catalizador se mantiene prácticamente inalterada con el tiempo.

10.

Si se usan catalizadores preparados a base de un haluro de alquil-aluminio y de triacetilacetato de vanadio, trióxidos de vanadilo o alcóxidos halogenados de vanadilo a temperaturas comprendidas entre 0°C y 125°C, para obtener gran rendimiento de copolímero es preferible actuar en presencia de agentes particulares formadores de complejo, elegidos entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias o las fosfinas trisubstituidas que contienen por lo menos un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático.

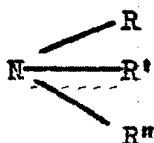
15.

20.

El agente formador de complejo puede ser un éter de la fórmula RYR', donde Y es oxígeno o azufre y R y R' representan cada uno un grupo alquílico lineal o ramificado que contiene de 1 a 14 átomos de carbono o un núcleo aromático que contiene de 6 a 14 átomos de carbono, siendo uno de los símbolos R y R' un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático; una amina terciaria de la fórmula

25.

30.

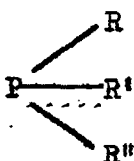




287,77

donde R, R' y R'' representan cada uno un grupo alquílico con 1 a 14 átomos de carbono, siendo uno de los símbolos R, R' y R'' un núcleo aromático; o una fosfina terciaria de la fórmula

5.



10.

donde R, R' y R'' representan cada uno un radical alquílico con 1 a 14 átomos de carbono o un núcleo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, siendo uno por lo menos de los símbolos R, R' y R'' un núcleo aromático.

15.

La cantidad de agente formador de complejo está comprendida de preferencia entre 0,05 y 1 mol por mol de haluro de alquil-aluminio.

20.

La actividad de los catalizadores utilizados en el procedimiento aquí descrito varia según la proporción molar entre los compuestos usados en la preparación del catalizador.

25.

Conforme a este invento, se ha descubierto que, cuando se emplean por ejemplo trialquilos de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, es conveniente usar catalizadores cuya proporción molar de trialquil-aluminio a compuesto de vanadio esté comprendida entre 1 y 5, de preferencia entre 2 y 4.

30.

Por el contrario, si se emplean monocloruro de dietil-aluminio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) y triacetilacetato de vanadio (VAc_3), los mejores resultados se obtienen con una



287,77

proporción molar de $Al(O_2H_5)_2Cl/VAc_3$ comprendida entre 2 y 20, y de preferencia entre 4 y 20.

5. La copolimerización objeto de este invento puede efectuarse en presencia de un disolvente hidrocarburo elegido entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tal como, por ejemplo, el butano, el pentano, el heptano, el ciclohexano, el tolueno, el xileno o sus mezclas.

10. También pueden emplearse como disolventes los hidrocarburos halogenados que en las condiciones de la polimerización no reaccionan con el catalizador, tales como por ejemplo el cloroformo, el tricloroetileno, el tetracloroetileno; los clorobencenos, etc.

15. Pueden obtener rendimientos particularmente elevados de copolímero por unidad de catalizador si se efectúa la copolimerización en ausencia de disolvente inerte, empleando los propios monómeros en estado líquido, por ejemplo en presencia de una solución de etileno en la mezcla de alfa-olefinas y de dialqueniil- o polialqueniil-cicloalcano
20. que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido.

25. Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición, la proporción, en la fase líquida reaccional, entre los monómeros que han de copolimerizarse debe de conveniencia mantenerse constante o tan constante como sea posible. Con este fin, puede ser conveniente efectuar la copolimerización de manera continua, alimentando y descargando continuamente una mezcla de monómeros que tenga una composición constante y actuando con coeficientes espaciales elevados.

30. La composición de los copolímeros puede variarse



287,77

dentro de amplios límites variando la composición de la mezcla de monómeros.

5. Cuando se producen copolímeros de etileno con un di- (o poli)-alquencil-cicloalcano, tal como por ejemplo el 1,2-divinilciclobutano o el trivinilciclohexano, para obtener materiales amorfos con propiedades elastoméricas es necesario regular la mezcla de monómeros de modo que se obtengan copolímeros con un contenido de dieno (o de polieno) relativamente elevado, de preferencia superior al 20%.
10. Si se desean copolímeros amorfos de un dialquencil- o polialquencil-cicloalcano con etileno y propileno, debe mantenerse en la fase líquida de la reacción una proporción molar de etileno a propileno inferior, o a lo sumo igual, a 1:4, lo que corresponde a una proporción molar de etileno a propileno de 1:1 en condiciones normales en la fase gaseosa. Son satisfactorias proporciones molares en la fase líquida de 1:200 a 1:4.
15. Por el contrario, si se usa buteno-1 en lugar de propileno, la proporción molar de etileno a buteno en la fase líquida debe ser inferior, e a lo sumo igual, a 1:20. La composición molar correspondiente en condiciones normales en la fase gaseosa es de 1:1,5. Son satisfactorias proporciones molares en la fase líquida de 1:1000 a 1:20.
20. En estas condiciones se obtienen tercopolímeros amorfos que contienen menos de un 75% en moles de etileno. Si se excede de estos valores, el copolímero presenta cristalinidad de tipo polietilénico.
25. El límite inferior del contenido de etileno no es crítico; sin embargo, es preferible que los copolímeros
- 30.



287:77

contengan por lo menos 5% en moles de etileno. El contenido de alfa-olefina en el copolímero amorfo puede variar de preferencia entre un contenido mínimo de 5% en moles y un contenido máximo de 95% en moles.

5. El contenido de alquencilicloalqueno en el terpolímero es de preferencia de 0,1 a 20% en moles. Este límite superior puede elevarse; pero, particularmente por motivos económicos, no es conveniente introducir en el copolímero un contenido de alquencilicloalcano superior al 20% en moles.
10. Los copolímeros objeto de este invento presentan las propiedades de los elastómeros no vulcanizados, pues tienen un módulo inicial de elasticidad muy bajo y gran alargamiento en la rotura. La presencia de insaturaciones en las macromoléculas que constituyen estos polímeros, permite vulcanizarlos con los métodos usados normalmente para los cauchos insaturados, y más particularmente para los cauchos de escasa insaturación.
15. Los productos vulcanizados poseen gran alargamiento elástico reversible y, más particularmente si se usan en la mezcla cargas de refuerzo como el negro de humo, manifiestan también gran resistencia a la tracción.
20. Los elastómeros obtenidos vulcanizando los copolímeros según este invento pueden, a causa de sus elevadas características mecánicas, utilizarse ventajosamente en la preparación de diversos artículos, como por ejemplo artículos moldeados, tubos, láminas, fibras elásticas, etc. Como extensores o aglomerantes pueden emplearse por lo general aceites de petróleo. Se prefieren los aceites parafínicos y nafténicos; sin embargo, pueden utilizarse también aceites aromáticos.
- 25.
- 30.



287177

EJEMPLO 1.

5. El aparato para la reacción consiste en un cilindro de vidrio de 5,5 cm de diámetro y 750 cc de capacidad, provisto de agitador y tubos para admisión y descarga de gas e inmerso en un baño termostático a -20°C .

El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del cilindro y termina por un diafragma grueso (3,5 cm de diámetro).

10. En el reactor, mantenido bajo nitrógeno, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

15. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar de 4:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

20. En un matraz de 100 cc, mantenido a -20°C , se forma previamente bajo nitrógeno el catalizador haciendo reaccionar 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de tolueno anhidro. El catalizador así formado de antemano se mantiene a -20°C durante 5 minutos y luego se pasa por sifonación al reactor, bajo presión de nitrógeno.

25. La mezcla gaseosa de etileno/propileno se alimenta continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora. Al cabo de 20 minutos de iniciada la operación, se ha formado una cantidad de catalizador igual a la precedente, y se la pasa por sifonación al reactor. Ochenta minutos después del principio, se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

30.



287177

Se purifica el producto en un embudo separador, bajo nitrógeno, por tratamientos repetidos con ácido clorhídrico diluido y luego con agua y por último se le coagula en acetona.

5. Después de secar en vacío, se obtienen 13 g de un producto sólido, amorfo, que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

10. El espectro infrarrojo del producto manifiesta la presencia de bandas en las 10 y las 11 micras, atribuibles a la presencia de grupos vinílicos. La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1.

15. 100 partes en peso de etileno/propileno/divinilciclobutano se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftilamina, 2 partes de azufre, 5 partes de dióxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5 partes de mercaptobenzotiazol.

La mezcla así obtenida se vulcaniza en una prensa a 150°C durante 30 minutos.

20. Se obtuvo de este modo una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| resistencia a la tracción | 23,3 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 500% |
| 25. módulo a 300% | 10,5 kg/cm ² |
| deformación permanente en la rotura | 8%. |

30. Si además de los ingredientes anteriores se añaden también 50 partes en peso de negro de humo HAF y se realiza la vulcanización de la manera que se ha expuesto antes, se



287177

obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|----|-------------------------------------|------------------------|
| | resistencia a la tracción | 300 kg/cm ² |
| 5. | alargamiento en la rotura | 520% |
| | módulo a 300% | 125 kg/cm ² |
| | deformación permanente en la rotura | 8%. |

EJEMPLO 2.

10. En el aparato que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinil-ciclobutano trans.

15. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar de 2:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

20. En una matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador a -20°C haciendo reaccionar 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 10 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor, bajo presión de nitrógeno.

25. La mezcla de propileno/etileno se alimenta y se descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

30. Cuarenta y cinco minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 200 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica y aísla el producto en la forma que se ha expuesto



287,77

en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 10 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con rayos X, tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

5. En el espectro infrarrojo aparecen las bandas en 10 y 11 micras, atribuibles a la presencia de grupos vinílicos.

El terpolímero de etileno/propileno/divinilciclobutano se vulcaniza empleando la melaza y las modalidades que se han expuesto en el ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|-----|-------------------------------------|-----------------------|
| 15. | resistencia a la tracción | 19 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | 380% |
| | módulo a 300% | 14 kg/cm ² |
| | deformación permanente en la rotura | 4%. |

EJEMPLO 3.

20. En el aparato que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinil-ciclobutano trans.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar de 2:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente, a -20°C, el catalizador, por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de trihexil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

30.



287:77

El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor bajo presión de nitrógeno. La mezcla de propileno/etileno se alimenta y se descarga de manera continua a la velocidad de 400 litros normales por hora.

5.

Doce minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

Se purifica y aísla el producto tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 6 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

15.

En el espectro infrarrojo son visibles las bandas en 10 y 11 micras, debidas a grupos vinílicos. La proporción molar de etileno/propileno en el copolímero obtenido es de 1.

El terpolímero de etileno/propileno/divinilciclobutano se vulcaniza empleando la mezcla y las modalidades expuestas en el ejemplo 1.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|-----|-------------------------------------|-----------------------|
| 25. | resistencia a la tracción | 27 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | 540% |
| | módulo a 300% | 16 kg/cm ² |
| | deformación permanente en la rotura | 14%. |

287177



EJEMPLO 4.

En el aparato descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a +25°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinil-ciclobutano trans.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador a +25°C, por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de trihexilaluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

15. El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor, bajo presión de nitrógeno. La mezcla de propileno/etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

20. 10 minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 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 3,2 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

25. En el espectro infrarrojo son visibles las bandas en 10 y 11 micras, atribuibles a la presencia de grupos vinílicos.

EJEMPLO 5.

30. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, que se mantiene a 25°C, se introducen 200 cc de heptano y



287177

7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

5.

En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador haciendo reaccionar, a la temperatura de 25°C, 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de tolueno anhidro.

10.

El catalizador así preparado se mantiene a 25°C durante 1 minuto y luego se pasa por sifonación al reactor, bajo presión de nitrógeno.

La mezcla gaseosa de propileno/etileno se alimenta y se descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

15.

Una hora después de iniciada la reacción, se detiene esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

20.

El polímero se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 2,1 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.

25.

El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos de vinilo (bandas en 10 y 11 micras).

El terpolímero de etileno/propileno/divinilciclobutano se vulcaniza empleando la mezcla y las particularidades que se han expuesto en el ejemplo 1.

30.



Se obtiene una lámina vulcanizada que, a diferencia del producto no vulcanizado, es insoluble en los disolventes orgánicos hirvientes.

5. EJEMPLO 6.

El aparato para la reacción consiste en un matraz de tres cuellos y 100 cc de capacidad, provisto de agitador y tubos para admisión y descarga de gas, inmerso en un baño termostático a -20°C y mantenido bajo nitrógeno.

10. Se introducen en este reactor 25 cc de n-heptano anhidro y 4 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla que contiene etileno radiactivo y nitrógeno en la proporción de 1:10 y se la hace circular a la velocidad de

15. unos 30 litros normales por hora.

En un matraz de 50 cc, mantenido a -20°C bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 10 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 15 cc de n-heptano

20. anhidro.

El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor bajo presión de nitrógeno.

La mezcla de etileno radiactivo y nitrógeno se alimenta y se descarga continuamente a la velocidad de unos

25. 30 litros normales por hora.

Dos horas después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

El copolímero se purifica y aísla tal como se

30. ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío,



287177

se obtienen 1,1 g de un producto sólido, completamente soluble en n-heptano hirviendo y que tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

5. El examen radioquímico manifiesta la presencia de una cantidad de etileno correspondiente al 35% en peso (65,5% en moles).

10. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de insaturaciones del tipo de vinilo (banda en 11 micras) y de bandas en la zona comprendida entre 13,3 y 13,8 micras, a causa de secuencias metilénicas de diversa longitud.

15. El examen con los rayos X revela que el producto es amorfo y esto demuestra que el divinilciclobutano está realmente copolimerizado con el etileno.

EJEMPLO 7.

20. En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 6, mantenido a -20°C , se introducen 25 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinil-ciclobutano trans.

- Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa que contiene etileno radiactivo y nitrógeno, en la proporción molar de 1:15, y se la hace circular a la velocidad de 30 litros normales por hora.

25. En un matraz de 50 cc se forma previamente el catalizador haciendo reaccionar, a -20°C y bajo nitrógeno, 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de trihexil-aluminio en 15 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor bajo presión de nitrógeno.

30. La mezcla de etileno y nitrógeno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 30 litros norma-



287177

les por hora. Tres horas después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

5. El producto se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 1,3 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.

10. El examen radioquímico manifiesta la presencia de una cantidad de etileno correspondiente al 28% en peso (60% en moles).

15. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de insaturaciones del tipo del vinilo (banda en 11 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (bandas en 13,3 y 13,8 micras).

EJEMPLO 8.

20. En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, inmerso en un baño termostático a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

30. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno se forma previamente el catalizador, a -20°C , haciendo reaccionar 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de tolueno anhidro.

287177



El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor bajo presión de nitrógeno.

La mezcla gaseosa de propileno y etileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400

5. litros normales por hora.

Veinte minutos después de iniciada la operación, se introduce en el reactor una cantidad de catalizador igual a la precedente.

Una hora y veinte minutos después de iniciada la
10. reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contiene 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

El polímero se purifica en un embudo separador, bajo nitrógeno, por lavados repetidos con ácido clorhídrico acuoso y luego con agua y se coagula en acetona.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 13 g de un producto sólido blanco, que aparece amorfo en el examen con los rayos X y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la
20. banda de absorción debida a la presencia de grupos de vinilo (banda en 11 micras).

100 partes en peso del copolímero de etileno/pro-
pileno/divinilciclobutano se mezclan en una mezcladora de
rodillos para laboratorio con 1 parte de fenil-beta-naftil-
25. amina, 2 partes de azufre, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametil-tiuramo y 0,5 partes de mercapto-
benzotiazol.

La mezcla obtenida se vulcaniza en una prensa
a 150°C durante 30 minutos. Se obtiene así una lámina vul-
30. canizada de las características siguientes:

287177



| | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| resistencia a la tracción | 23,3 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 500% |
| módulo a 300% | 10,5 kg/cm ² |
| deformación permanente en la rotura | 6%. |

5.

EJEMPLO 9.

Se forma previamente el catalizador en un tubo de ensayo de 250 cc, actuando bajo nitrógeno y haciendo reaccionar 2,8 milimoles de pentacloruro de niobio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 100 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se aspira a una autoclave de 500 cc, previamente desaireada y evacuada, que contiene algunas bolas de acero.

15.

En esta autoclave se introducen 3 cc de 1,2-divinilciclobutano trans, 9 g de etileno y 90 g de propileno.

Luego se agita la autoclave a temperatura ambiente, durante 5 horas. A continuación se inyectan en ella 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

20.

Se abre la autoclave y se purifica y aísla el producto de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

Después de secar en vacío, se obtienen 11 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.

25.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles de vinilo (banda en 10 y 11 micras).

30.

El terpolímero de etileno/propileno/1,2-divinil-

287177



ciclobutano trans se vulcaniza empleando la mezcla y las particularidades expuestas en el ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

- 5.
- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 60 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 680% |
| módulo a 300% | 18 kg/cm ² |

10. EJEMPLO 10.

En el aparato para reacción que se ha descrito en el ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 120 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de 1,2,4-trivinilciclohexano.

15. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno, en la proporción molar de 4:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

20. En un matraz de 100 cc, mantenido a -20°C, se forma previamente el catalizador, bajo nitrógeno, haciendo reaccionar 1,4 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 7 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de tolueno anhidro.

25. Al cabo de 5 minutos, el catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor mediante presión de nitrógeno.

La mezcla gaseosa de propileno y etileno se suministra y se descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

30. Treinta minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

287177



Se purifica y aísla el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

5. Después de secar en vacío, se obtienen 9 g de un producto soluble, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviente y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado.

El examen espectrográfico infrarrojo revela la presencia de enlaces dobles de vinilo (banda en 10 y 11 micras).

10. La proporción molar de etileno/propileno es de 1 aproximadamente.

El terpolímero de etileno/propileno/1,2,4-trivinilciclohexano se vulcaniza empleando la mezcla y las particularidades expuestas en el Ejemplo 1.

15. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|---------------------------|--------------------------|
| resistencia a la tracción | 21,7 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 650% |
| módulo a 300% | 7,3 kg/cm ² . |

20. EJEMPLO 11

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de 1,2,4-trivinilciclohexano.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno, en la proporción molar de 2:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno

287177



y a la temperatura constante de -20°C , se forma previamente el catalizador por reacción de 0,5 milimoles de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano.

5. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno y propileno se suministra y se descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

10. Ocho minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

Se purifica y se aísla el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 22 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviente y tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado. Su viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C , es

20. de 1,8.

El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de enlaces dobles de vinilo (banda en 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente.

25. Se vulcaniza el terpolímero de etileno/propileno/1,2,4-trivinilciclohexano empleando la mezcla del Ejemplo 1, con adición de 50 partes en peso de negro de humo HAF, y las modalidades expuestas en dicho Ejemplo 1.

30. Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:



resistencia a la tracción 220 kg/cm²
 alargamiento en la rotura 460%
 módulo a 300% 140 kg/cm²
 deformación permanente en la rotura 10 %.

5. EJEMPLOS 12 a 14

Se adoptan las condiciones del Ejemplo 11, pero empleando cantidades crecientes de trivinilciclohexano. Los resultados de las pruebas están resumidos en la tabla 1.

| Ej. | Condiciones de la operación | | Pro-duc-to, en g | Propiedades del producto vulcanizado | | | |
|-----|-----------------------------|---------------------------------------|------------------|--|------------------------------|-------------------------------------|--|
| | trivinilciclohexano, en cc | tiempo de polimerización (en minutos) | | resistencia a la tracción, en kg/cm ² | alargamiento en la rotura, % | módulo a 300% en kg/cm ² | deformación permanente en la rotura, % |
| 12. | 12,5 | 9 | 22 | 225 | 360 | 180 | 8 |
| 13. | 15 | 9 | 20 | 234 | 340 | 198 | 7 |
| 14. | 20 | 7 | 25 | 245 | 320 | 215 | 7 |

20. EJEMPLO 15

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de 1,2,4-trivinilciclohexano.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno, en la proporción de 2:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros

287177



normales por hora.

5. En un matraz de 100 cc, mantenido a -20°C y bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de trihexil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

10. El catalizador así formado de antemano se pasa por sifonación al reactor mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa de etileno y propileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

Doce minutos después de iniciada la reacción, se la detiene por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica y aísla el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 14 g de un producto sólido, amorfo en el examen con los rayos X, que tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y que es completamente soluble en n-heptano hirviente.

20. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de enlaces dobles de vinilo (banda en 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1 aproximadamente.

25. Se vulcaniza el terpolímero de etileno/propileno/1,2,4-trivinilciclohexano empleando la mezcla y las particularidades del Ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

resistencia a la tracción $87,5 \text{ kg/cm}^2$



alargamiento en la rotura 660%
módulo a 300% 25,5 kg/cm².

EJEMPLO 16

5. En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -10°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de 1,2,4-trivinilciclohexano.

10. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de etileno/buteno-1, en la proporción molar de 1:3, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

15. En un matraz de 100 cc, mantenido a -20°C y bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador haciendo reaccionar 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se hace pasar al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

20. La mezcla gaseosa de etileno/buteno-1 se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

Al cabo de 5 minutos del principio de la reacción, se detiene esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

25. Se purifica y aísla el producto tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.



Después de secar en vacío, se obtienen 12 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.

5. El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de enlaces dobles de vinilo (bandas en 10 y 11 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona entre 13 y 13,8 micras), así como de grupos metílicos (banda en 7,25 micras).

10. Se vulcaniza el terpolímero de etileno/buteno/1,2,4-trivinilciclohexano empleando la mezcla y las particularidades expuestas en el Ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|-----|-------------------------------------|-----------------------|
| 15. | resistencia a la tracción | 30 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | 460% |
| | módulo a 300% | 13 kg/cm ² |
| | deformación permanente en la rotura | 8%. |

20. EJEMPLO 17

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhídrido y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno, en la proporción molar de 2:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

En un matraz de 100 cc se forma previamente el

287177



catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 7,5 milimoles de dietil-berilio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

5.

La mezcla gaseosa de etileno/propileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10.

Quince minutos después de iniciada la reacción, se la detiene por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

15.

Se purifica y aísla el producto en la forma descrita en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 4 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene el aspecto de un elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

20.

El examen espectrográfico infrarrojo manifiesta la presencia de grupos de vinilo (bandas en 10 y 11 micras). La proporción molar de propileno a etileno es de 1:1 aproximadamente.

25.

Se vulcaniza el terpolímero de etileno/propileno/divinilciclobutano con la mezcla y las particularidades que se han expuesto en el Ejemplo 1.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 15 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 580% |
| módulo a 300% | 14 kg/cm ² |



EJEMPLO 18

287177

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno/etileno en la proporción molar de 4:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc, se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, haciendo reaccionar 5 milimoles de tetrahexilo de litio y aluminio y 2 milimoles de tetracloruro de titanio en 50 cc de tolueno anhidro.

15. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla de etileno/propileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

Una hora después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

20. Se purifica y aísla el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 3,1 g de producto sólido.

25. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de grupos de vinilo (bandas a 10 y 11 micras), de grupos de metilo (banda a 7,25 micras) y de sucesiones metilénicas de diversa longitud (zona comprendida entre las 13 y las 13,8 micras).



287177

EJEMPLO 19

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 15 cc de 1,2,4-trivinilciclohexano.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno/etileno en la proporción molar de 3:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 2 milimoles de tricloruro de vanadilo y 10 milimoles de monoclорuro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

15. La mezcla gaseosa se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

Ocho minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

20. Se purifica y aísla el producto tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 15 g de producto sólido, que se presenta amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

25. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de grupos de vinilo. La proporción molar de propileno a etileno es de 1:1 aproximadamente.

La vulcanización del copolímero se efectúa con la mezcla y las particularidades expuestas en el Ejemplo 1.



287177

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|----|-------------------------------------|-----------------------|
| | resistencia a la tracción | 25 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | 400% |
| 5. | módulo a 300% | 12 kg/cm ² |
| | deformación permanente en la rotura | 8% |

EJEMPLO 20

10. En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 3:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

15. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 2 milimoles de tricloruro de vanadilo y 10 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

20. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno. La mezcla gaseosa se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

Veinte minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

25. Se purifica y aísla el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 10 g de producto sólido, que aparece amorfo en

287177



el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de grupos de vinilo (bandas a 10 y 11 micras). La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente. La viscosidad intrínseca, medida a 30°C en tolueno, es de 2,1.

El copolímero se vulcaniza con la mezcla y las particularidades que se han expuesto en el Ejemplo 1.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 24 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 380% |
| módulo a 300% | 13 kg/cm ² |
| deformación permanente en la rotura | 6% |

EJEMPLO 21

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 4:1, que se hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 2,8 milimoles de piridinato de tricloruro de vanadio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de tolueno



287177

anhidro.

El catalizador así formado de antemano se mantiene a -20°C durante 5 minutos y luego se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

5. La mezcla gaseosa se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

Cuarenta minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica y aísla

10. el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 6 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

15. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de grupos de vinilo (bandas a 10 y 11 micras).

La proporción molar de etileno/propileno es de 1:1 aproximadamente.

20. Se vulcaniza el producto adoptando la mezcla y las particularidades del Ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 35 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 600% |
| 25. módulo a 300% | 9 kg/cm ² |



EJEMPLO 22

287177

En el aparato que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador, a -20°C , por reacción de 2 milimoles de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de 2-metil-1,4-di(diisobutil-aluminio)-butano en 30 cc de n-heptano anhidro.

15. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación bajo presión de nitrógeno.

La mezcla gaseosa de propileno y etileno se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

20. Doce minutos después de iniciada la reacción, se detiene esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

25. Se purifica y aísla el producto tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 7 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviendo.

En el espectro infrarrojo del producto son visibles las bandas en 10 y 11 micras, atribuibles a la presencia



287177

de grupos de vinilo.

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

5. Se vulcaniza el terpolímero de etileno/propileno/divinilciclobutano empleando la mezcla y las particularidades que se han expuesto en el Ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|-----|---------------------------|-------------------------|
| 10. | resistencia a la tracción | 25 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | 520% |
| | módulo a 300% | 13 kg/cm ² . |

EJEMPLO 23

15. En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 10 cc de 1,2-divinilciclohexano trans.

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 a la velocidad de 200 litros normales por hora.

20. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador actuando a -20°C, bajo nitrógeno, y haciendo reaccionar 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

25. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación bajo presión de nitrógeno.

La mezcla gaseosa se alimenta y se descarga conti-



287177

nualmente a la velocidad de 400 litros normales por hora. Treinta minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol que contiene 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

5. Se purifica y aísla el producto de la manera que se ha expuesto en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 9 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, es completamente soluble en n-heptano hirviendo y tiene aspecto de elastómero no vulcanizado.
10. El examen espectrográfico infrarrojo revela la presencia de grupos de vinilo (bandas a 10 y 11 micras). La proporción molar de propileno a etileno es de 1:1 aproximadamente.



287177

EJEMPLO 24

En el aparato que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C , se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de 1,3,5-trivinilciclohexano.

5. Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

10. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador, a -20°C , por reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro.

El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación mediante presión de nitrógeno.

15. La mezcla de propileno y etileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

20. Veinte minutos después de iniciada la reacción, se interrumpe esta por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina. Se purifica y seca el producto de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

- Después de secar en vacío, se obtienen 20 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

En el espectro infrarrojo son visibles las bandas en 10 y 11 micras, atribuibles a la presencia de grupos de vinilo.

La proporción molar de etileno a propileno es



287177

de 1 aproximadamente.

Se vulcaniza el terpolímero de etileno/propileno/1,3,5-trivinilciclohexano con la mezcla y las particularidades del Ejemplo 1.

5. Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 26 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 510% |
| módulo a 300% | 13 kg/cm ² |

10. EJEMPLO 25

En el aparato para reacción que se ha descrito en el Ejemplo 1, mantenido a -20°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 20 cc de una mezcla constituida por 40% de 1,2,4-trivinilciclohexano y 60% de 1,3,5-trivinilciclohexano.

15.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1, y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

20.

En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador actuando a -20°C y haciendo reaccionar 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así preparado se pase al reactor por sifonación bajo presión de nitrógeno.

25.

La mezcla gaseosa de propileno y etileno se suministra y descarga continuamente a la velocidad de 400



287177

litros normales por hora.

Quince minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

- 5. Se purifica y se aísla el polímero de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 20 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.

En el espectro infrarrojo se hallan las bandas en 10 y 11 micras, atribuibles a grupos de vinilo. La proporción molar de etileno a propileno es de 1:1 aproximadamente.

- 15. Se vulcaniza el copolímero de etileno/propileno/trivinilo en ciclohexano empleando la mezcla y las particularidades del Ejemplo 1.

Se obtiene una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | | |
|-----|---------------------------|-------------------------|
| 20. | resistencia a la tracción | 24 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | 460% |
| | módulo a 300% | 12 kg/cm ² . |

EJEMPLO 26

- 25. En el aparato para reacción del Ejemplo 1, mantenido a -10°C, se introducen 200 cc de n-heptano anhidro y 7 cc de 1,2-divinilciclobutano trans.

Por el tubo de admisión de gas se introduce una mezcla gaseosa de etileno/propileno/buteno-1 en la proporción



287,77

molar de 1:2:2 y se la hace circular a la velocidad de 200 litros normales por hora.

5. En un matraz de 100 cc, mantenido bajo nitrógeno, se forma previamente el catalizador, a -10°C , por reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 5 milimoles de monoclорuro de dietil-aluminio en 30 cc de n-heptano anhidro. El catalizador así formado de antemano se pasa al reactor por sifonación bajo atmósfera de nitrógeno.

10. La mezcla gaseosa de etileno/propileno/buteno-1 se alimenta y descarga continuamente a la velocidad de 400 litros normales por hora.

Al cabo de 7 minutos se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

15. Se purifica y aísla el producto de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1. Después de secar en vacío, se obtienen 11 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y es completamente soluble en n-heptano hirviente.
20. El examen infrarrojo muestra la presencia de grupos de vinilo (bandas en 10 y 11 micras), de enlaces dobles trans (banda en 10,35 micras), de secuencias metilénicas de diversa longitud (bandas comprendidas entre 13 y 13,8 micras), de grupos de metilo (banda de 7,25 micras) y de grupos de etilo (bandas de 12,95-13 micras) en cantidad correspondiente a la mitad más o menos de uno de los grupos de metilo.
- 25.

30. El copolímero de etileno/propileno/buteno/divinilciclobutano se vulcaniza con ayuda de la misma mezcla y con las mismas particularidades que en el ejemplo 1. Se obtiene



287177

una lámina vulcanizada de las características siguientes:

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 27 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | 420% |
| 5. módulo a 300% | 13 kg/cm ² |

= . =

287177



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 7639/62 del 18 de abril de 1962.

1. Un procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables, amorfos, de peso molecular elevado y fundamentalmente lineales de dialquenil- o polialquenil-cicloalcanos con uno o más monómeros elegidos en el grupo constituido por el etileno y las alfa-olefinas alifáticas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, donde R es un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre;
 10. a) compuestos de metales de transición de los grupos IV y V
 - b) compuestos metalorgánicos de metales de los grupos I, II y III o de compuestos metalorgánicos complejos de metales de los grupos I y III.
2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se polimeriza la mezcla de monómeros en presencia de un catalizador obtenido a base de compuestos de zirconio, titanio, vanadio, tantálio o niobio.
- 20.

287177



3. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un catalizador obtenido a base de compuestos de vanadio solubles en los hidrocarburos.
- 5.
4. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de vanadio elegidos entre: los haluros de vanadio, los oxihaluros de vanadio y los compuestos en que una, por lo menos, de las valencias del metal está saturada con un heteroátomo, más particularmente oxígeno o nitrógeno, unido a un grupo orgánico.
- 10.
5. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de vanadio elegidos entre: el tetracloruro de vanadio, el tricloruro de vanadilo, el tetrabromuro de vanadio, el triacetilacetato de vanadio, el tribenzoilacetato de vanadio, el diacetilacetato de vanadilo, los halogenacetilacetatos de vanadilo, los trialcóxidos y los alcóxidos halogenados de vanadilo, y los tetrahidrofuranatos, eteratos, aminatos, piridinatos y quinolinatos de tri- y tetracloruro de vanadio y de tricloruro de vanadilo.
- 15.
- 20.
6. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos de vanadio insolubles en los hidrocarburos, elegidos entre las sales de los ácidos orgánicos, de preferencia en la clase constituida por el
- 25.



287177

triacetato, el tribenzoato y el triestearato de vanadio.

7. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se obtiene a base de compuestos metaloorgánicos elegidos en
5. el grupo constituido por: los trialquilos de aluminio, los monohaluros de dialquil-aluminio, los dihaluros de monoalquil-aluminio, los alquenilos de aluminio, los alquilenos de aluminio, los cicloalquilos de aluminio, los cicloalquil-alquilos de aluminio, los arilos de aluminio, los alquilarilos
10. de aluminio, complejos de los compuestos orgánicos de aluminio antes mencionados con bases Lewis, de preferencia débiles, los alquilos de litio, los tetraalquilos de litio y aluminio, los dialquilos de berilio, los haluros de alquil-berilio, los diarilos de berilio, los dialquilos de zinc, los haluros
15. de alquil-zinc, los dialquilos de cadmio, los diarilos de cadmio, los alcóxidos de dialquil-aluminio y los alcoxihaluros de alquil-aluminio.
8. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador
20. se obtiene a base de compuestos metaloorgánicos de aluminio, berilio o litio/aluminio.
9. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido por el producto de la reacción entre:
25. a) un compuesto de vanadio o de titanio cuyas valencias de metal están saturadas con heteroátomos, más particularmente oxígeno o nitrógeno, unidos a un grupo orgánico,



b) un compuesto metaloorgánico de aluminio o berilio que contiene halógeno.

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

10. 11. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado por el hecho de que se usan catalizadores obtenidos a base de un compuesto de vanadio y un haluro de alquil-aluminio, efectuándose tanto la preparación del catalizador como la polimerización a temperaturas comprendidas entre 0° y -80°C , de preferencia entre -10° y -50°C .

15. 12. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado por el hecho de que se usa un catalizador obtenido a base de un haluro de alquil-aluminio y un compuesto de vanadio elegido entre el triacetilacetionato de vanadio, los trióxidos de vanadilo y los alóxidos halogenados de vanadilo, a temperaturas comprendidas entre 0°C y 125°C y en presencia de un agente formador de complejo, 20. por lo menos.

25. 13. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el agente formador de complejo se elige entre los éteres, los tioéteres, las aminas terciarias y las aminas trisubstituidas que contienen por lo menos un grupo alquílico ramificado o un núcleo aromático.



287,77

14. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado por el hecho de que la cantidad de agente formador de complejo está comprendida entre 0,05 y 1 mol por mol de haluro de alquil-aluminio.
5. 15. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se usan catalizadores obtenidos a base de trialkilos de aluminio y haluros u oxihaluros de vanadio, estando comprendida la proporción molar de trialkilo de aluminio a compuesto de vanadio entre 1 y 5, y de preferencia entre 2 y 4.
10. 16. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se usa un catalizador obtenido a base de monocloruro de dietil-aluminio y triacetilacetato de vanadio, estando comprendida la proporción molar de monocloruro de dietil-aluminio a triacetilacetato de vanadio entre 2 y 20, y de preferencia entre 4 y 10.
15. 17. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de los monómeros en estado líquido, en ausencia de cualquier disolvente inerte.
20. 18. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente inerte.
25. 19. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente inerte, elegido



287,77

entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

20. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 19, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente inerte, elegido entre el butano, el pentano, el n-heptano, el ciclohexano, el tolueno, el xileno o sus mezclas.
- 5.
21. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente hidrocarburo halogenado, que es inerte respecto al catalizador en las condiciones de la reacción.
- 10.
22. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 21, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente hidrocarburo halogenado, elegido entre el cloroformo, el tricloroetileno, el tetracloroetileno y el clorobenceno.
- 15.
23. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa de manera continua.
- 20.
24. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa añadiendo periódica o continuamente los componentes del catalizador al sistema y manteniendo constante la proporción entre las concentraciones de los monómeros en la fase líquida.
- 25.



287.77

25. Un procedimiento para preparar un copolímero de un dialquenil- o polialquenil-cicloalcano con etileno y propileno, conforme a lo definido en la reivindicación 1 y caracterizado por el hecho de que la proporción molar de etileno a propileno en la fase líquida de la reacción es inferior, o a lo sumo igual, a 1:4.
- 5.
26. Un procedimiento para preparar un copolímero de un dialquenil- o polialquenil-cicloalcano con etileno y buteno-1, conforme a lo definido en la reivindicación 1, y caracterizado por el hecho de que la proporción molar de etileno a buteno-1 en la fase líquida de la reacción es inferior, o a lo sumo igual a 1:20.
- 10.
27. Un procedimiento para preparar copolímeros vulcanizables.
- 15.

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

20.

Madrid, a 17 de abril de 1963.

P. a.

JUAN SEFERN MALLAS

P. a.