



PATENTE DE INVENCION

387788

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TERPOLIMEROS OLEFINICOS,
AMORFOS Y VULCANIZABLES, A PARTIR DE ALFA-OLEFINAS Y POLIENOS
QUE CONTENGAN DOS DOBLES ENLACES CONJUGADOS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16

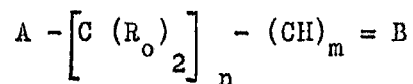
Prioridad: Solicitudes de Patentes N^o 19653 A/70 y
N^o 19655 A/70, depositadas ambas en Italia
en 22 de Enero de 1970.

387788



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de terpolímeros olefínicos, amorfos y vulcanizables, a partir de alfa-olefinas y polienos que contengan dos dobles enlaces conjugados.

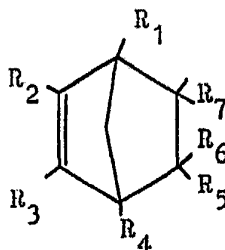
5 Particularmente la presente invención se refiere a la obtención de nuevos terpolímeros constituidos por dos alfa-olefinas y un hidrocarburo polieno que contiene dos dobles enlaces conjugados, de la siguiente fórmula general:



10 en la que A es un radical que consiste en un anillo que contiene un grupo endometileno; B puede ser bien un radical alcadieno lineal, bien un radical alqueno o cicloalqueno sustituido e insustituido; R_o puede ser hidrógeno, o un radical arilo o alquilo; n es un número comprendido entre
 15 0 y 3 y m es un número seleccionado entre 0 y 1, siendo m 0 si n es diferente de 0, mientras que m puede ser 0 y 1 si n es 0.

En la fórmula mencionada, si n es diferente de 0, A es un radical del tipo

20

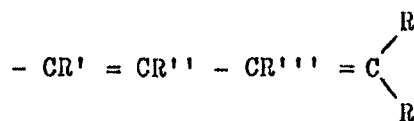


25 en donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ y R_7 son usualmente hidrógeno, pero pueden ser también radicales alquilo, cicloalquilo o arilo; B es un grupo alcadieno que contiene dos dobles

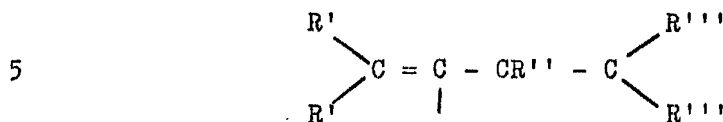
387788



enlaces conjugados y está seleccionado entre los radicales siguientes:

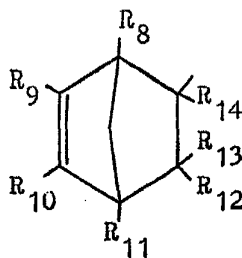


y

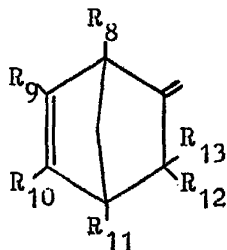


en donde R es siempre un radical alquilo; R', R'', R''' pueden ser hidrógeno, o radicales alquilo o arilo.

En el caso en que n es 0, A es un radical que tiene
10 por fórmula



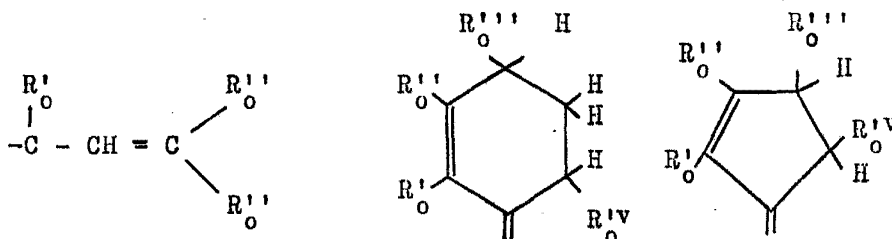
15 si m es 1; si m es 0, A es el siguiente radical



20

En ambos casos R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ y R₁₄ son usualmente hidrógeno, pero pueden ser también radicales alquilo que tengan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5; B es un radical escogido entre los siguientes

387788



5 en los que R'_O , R''_O , R'''_O y R''''_O pueden ser hidrógeno o radicales alquilo que tengan de 1 a 5 átomos de carbono.

Son conocidos terpolímeros que están formados a partir de etileno, propileno, u otras olefinas y compuestos dienos.

Se ha observado sin embargo que estos polímeros, si bien
10 presentan una elevada utilización del monómero dieno y una estabilidad muy buena con respecto a agentes químicos, particularmente con respecto a la acción química del ozono y agentes atmosféricos, gracias a su bajo grado de insaturación, adolecen del inconveniente de tener un más bien bajo grado de
15 vulcanización. Además, la reacción de vulcanización continúa a veces indefinidamente, es decir sin tener un fin real. Este inconveniente afecta negativamente las propiedades del terpolímero y limita considerablemente su uso, ya que, además de afectar las características del propio polímero, no permite
20 una co-vulcanización satisfactoria con otros elastómeros usuales que tengan un elevado grado de vulcanización.

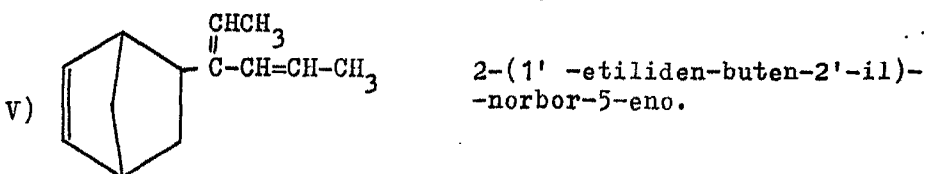
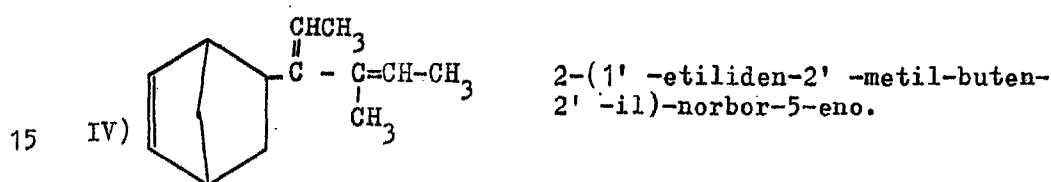
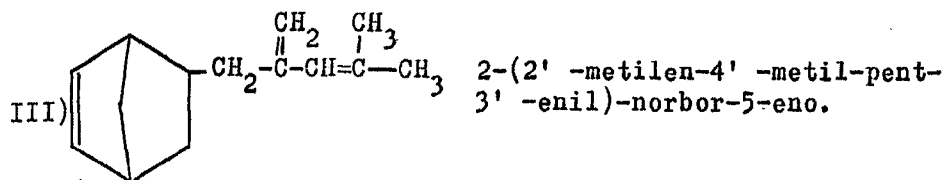
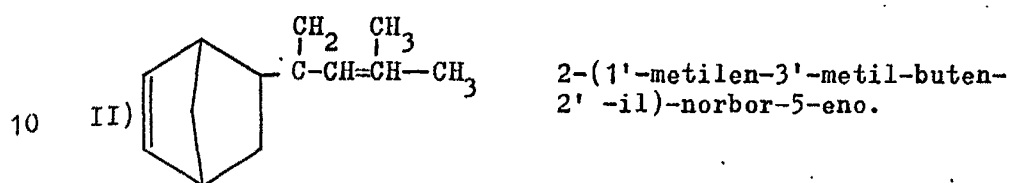
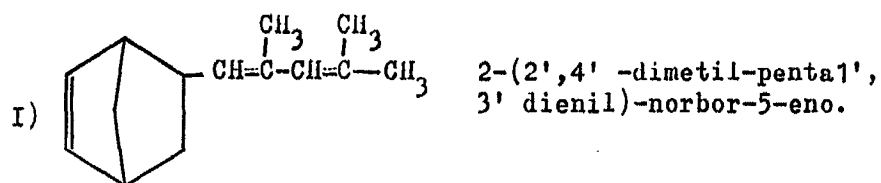
Se ha encontrado que si los polienos del tipo especificado más arriba son usados como termonómeros, el grado de vulcanización del terpolímero resultante es alrededor del
25 100 % mayor que el de un correspondiente terpolímero que contenga los tradicionales compuestos dienos.



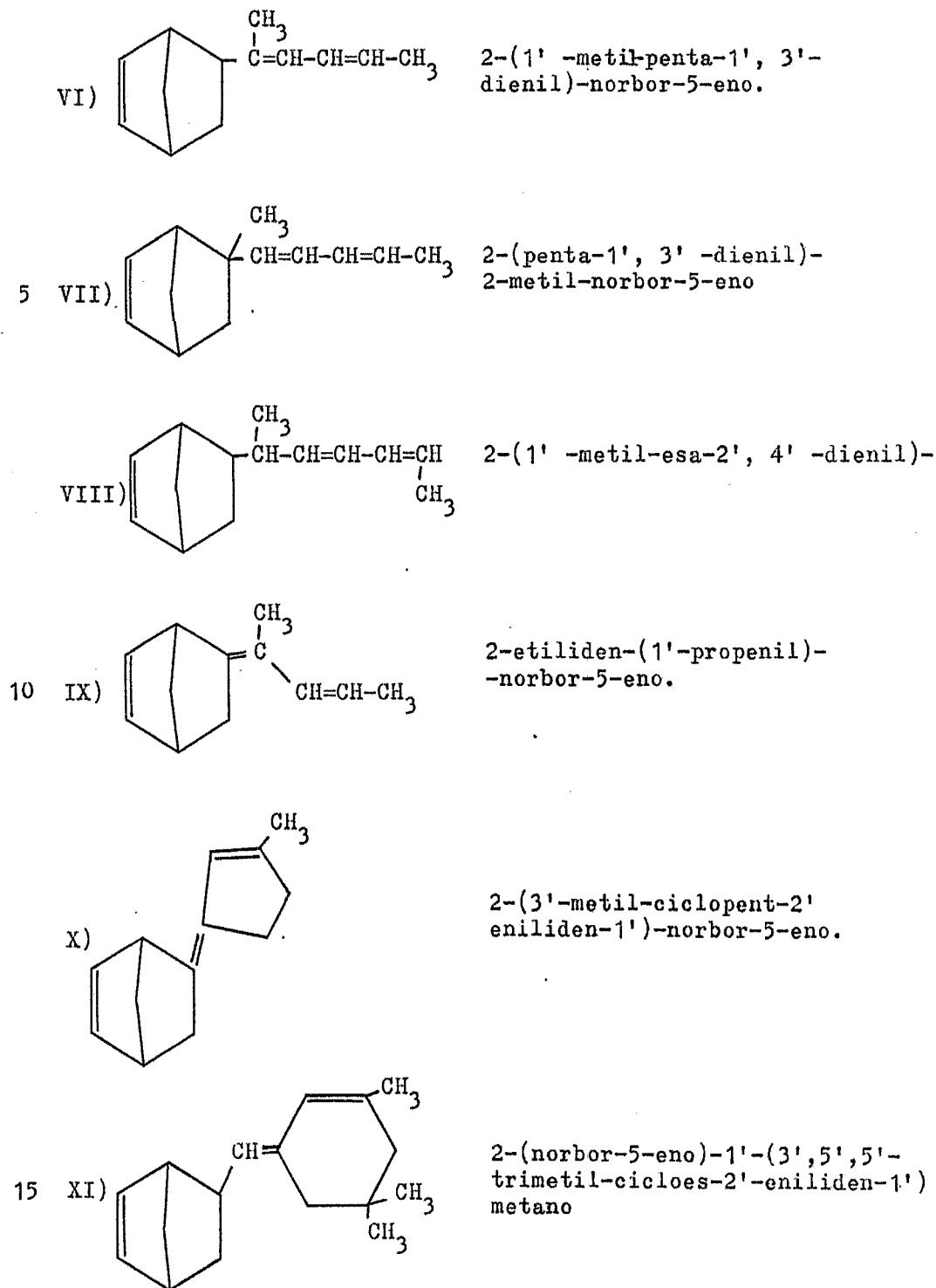
Como ejemplos de alfa-olefinas adecuadas para la obtención de los terpolímeros según la presente invención se citan el etileno, propileno, butenos, pentenos, metil-pentenos, hexenos, y análogos.

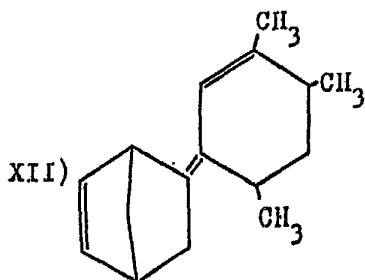
5 Preferiblemente se utiliza el par etileno-propileno.

Como ejemplos de termonómeros adecuados se incluyen los siguientes:

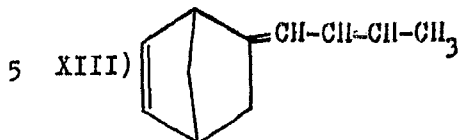


387788





2-(3',4', 6'-trimetil-cicloes-2'
eniliden-1')-norbor-5-eno.



2-(but-2'-eniliden-1')-norbor 5-
eno.

Obviamente es posible utilizar mezclas de los compuestos de polieno mencionados más arriba en lugar de un solo termonómero.

Los termonómeros según la presente invención son fácilmente producidos a bajo costo. Por ejemplo es posible emplear
10 los métodos de preparación descritos en otra solicitud de patente de la propia entidad solicitante.

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la preparación de los terpolímeros mencionados, comprende la polimerización de una mezcla de las dos alfa-olefinas
15 distintas y del polieno en presencia de un catalizador de polimerización.

Un ejemplo de un catalizador de polimerización adecuado comprende un compuesto de un metal de transición de los grupos IV a VIII del Sistema Periódico de los elementos, y
20 un compuesto de aluminio reductor de fórmula general $AlYX_1X_2 \cdot n_1Z$ en donde Y se escoge entre hidrógeno o radicales hidrocarburo que tengan de 1 a 10 átomos de carbono; cada uno de los términos X_1 y X_2 , que pueden ser iguales o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo

387788



que tenga de 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de un halógeno o un radical de amina secundaria; Z es una base Lewis; y n_1 es 0, 1 ó 2.

Alternativamente, el compuesto de aluminio puede ser un poliiminoalano, tal como se describe en la Patente italiana N^o 778.353 de la misma entidad solicitante.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte o en los mismos monómeros (alfa-olefinas) mantenidos en estado líquido.

El catalizador puede ser formado previamente en presencia o en ausencia de un monómero, o puede ser formado "in situ".

Las temperaturas son las utilizadas normalmente en este tipo de reacción y, por ejemplo, pueden oscilar desde -60°C a 100°C.

Se utilizan presiones comprendidas entre la presión necesaria para mantener al menos parcialmente los monómeros en fase líquida y 100 atmósferas, preferiblemente de 1 a 80 atmósferas.

En el caso en que las dos alfa-olefinas sean etileno y propileno, la relación preferida entre estos dos monómeros oscila desde 1:4 a 4:1, y preferentemente entre 1,5:1 a 1:3.

Preferiblemente, el polieno constituye del 1 al 25 % en peso del terpolímero.

La presente invención se ilustra ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

En los ejemplos el curso de la reacción de vulcanización



se estudia mediante el impulso rotativo registrado por un vulcámetero de plato oscilante (reómetro del tipo Zwick) durante la vulcanización. El impulso rotativo es proporcional al grado de vulcanización. Se admite que la variación máxima del impulso rotativo es la diferencia entre el impulso rotativo medido después de los 250 primeros minutos de vulcanización y el impulso rotativo medido inicialmente, es decir, $G_{250} - G_{\min} = G_{\max}$; además, se supone que la concentración de dobles enlaces en un tiempo t es $G_{250} - G_t$, es decir la diferencia entre el supuesto máximo y el impulso rotativo en un tiempo t . Los grados de vulcanización, medidos en las condiciones específicas, con un exceso de azufre, dependen substancialmente tan sólo de la concentración de dobles enlaces.

El curso de la reacción de vulcanización satisface una ecuación cinética de segundo orden, la cual puede ser expresada como sigue:

$$\frac{dG_t}{dt} = K (G_{\max} - G_t)^2$$

A partir de esto es posible calcular la constante de vulcanización K , una vez conocidos G_{\max} y t_{90} , siendo este último el tiempo requerido para obtener 90 % de $G_{\max} - G_{\min}$, utilizando la siguiente ecuación.

$$K = \frac{1}{G_{\max} \cdot t_{90}}$$

Ejemplo 1

En un reactor de 800 cc fueron introducidos bajo

387788



vapor de nitrógeno 500 cc de n-heptano anhidro; el aparato, equipado con un agitador eficiente, un embudo de carga y un revestimiento termométrico, se introdujo en un baño termostático a 0°C y fue mantenido a esta temperatura durante la totalidad del tiempo de polimerización.

Seguidamente se insufló en el n-heptano, durante aproximadamente 30 minutos, una mezcla gaseosa de propileno y etileno, con una relación molar propileno/etileno de 2,5 y un caudal de 600 N litros/hora. Para facilitar la consecución del equilibrio de saturación, el disolvente fue agitado y la mezcla gaseosa fue forzada a alcanzar el fondo del reactor, el cual fue adecuadamente conformado para llevar a cabo una rápida distribución de los gases en el n-heptano.

Fueron entonces introducidos en el reactor 2,4 mmoles/litro de $AlEt_2 Cl$, siendo enérgicamente agitado el disolvente: en una segunda vez fueron introducidos 2,7 cc de una solución de heptano del compuesto I.

La reacción de terpolimerización fue iniciada mediante la introducción de 0,4 mmoles/litro de VAc_3 (vanadio-triacetilacetato): simultáneamente continuaba siendo insuflada una corriente gaseosa de etileno y propileno en la solución catalizadora de igual composición y del mismo caudal iniciales.

Cada minuto fueron vertidos 4 cc de la citada solución de heptano.

La polimerización continuó durante 15 minutos: se

387788



terminó con la adición en el reactor de unos pocos mililitros de n-butanol.

La solución final fue lavada realizando una adecuada emulsión mediante la adición de 500 cc de H₂O a la cual se le había añadido un 1 % de un agente superficialmente tensoactivo (Drezinato); la emulsión fue vigorosamente agitada durante 30 minutos, y fue seguidamente destruida por adición de 50 cc de ácido acético puro.

La fase acuosa fue extraída y la solución del polímero fue todavía lavada por 500 cc de H₂O que contenía 6 g de sal sódica de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), mientras que el pH fue regulado alrededor de 4,5 por adición de ácido acético.

La mezcla obtenida fue poderosamente agitada durante 30 minutos, y lavada entonces dos veces con agua. De esta forma los residuos inorgánicos fueron totalmente extraídos de la fase orgánica.

La solución del terpolímero fue coagulada por la adición de un exceso de acetona; después de secar, se obtuvieron 17,5 g de elastómero incoloro, conteniendo una cantidad de óxidos (residuos de catalizadores) menor de 100 ppm.

En el examen de rayos X el polímero obtenido resultó completamente amorfo y mostró un contenido del 59 % de C₂, mientras que su viscosidad intrínseca, medida en tolueno a 30°C, fue 1,3 dl/g. El examen de rayos ultravioleta de una muestra de terpolímero, purificada mediante repetidas

387788



disoluciones y precipitaciones, indicó la presencia de
dobles enlaces conjugados ($\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ m}\mu$): con referencia
al termonómero puro, fue posible calcular una cantidad del
compuesto I de 11,0 en peso basada en la absorción observada;
5 la misma cantidad se obtuvo por medio de absorción de IBr en
una solución de terpolímero en una mezcla $\text{C Cl}_4 + \text{CH Cl}_3$
(60:40).

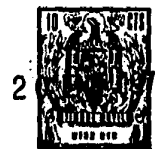
Una fracción del terpolímero se sometió a vulcanización
a 145°C en un reómetro Zwick de plato oscilante, provisto de
10 un ángulo de giro $\alpha = 1,5$, utilizando la siguiente formula-
ción:

polímero	100 partes
HAF (negro de humo)	50 "
ZnO	5 "
15 Circosol 4240	5 "
MBT (mercaptobenzotriazol)	0,5 "
TMTD (tetrametiltiuramedio- sulfuro)	1 "
azufre	2 "

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- 20 $t_i =$ (tiempo de inducción) = 30''
 $t_{50} =$ (tiempo requerido para obtener 50 % del módulo
máximo) = 4'30''
 $t_{90} =$ (tiempo requerido para obtener 90 % del módulo
máximo) = 23'
25 $K =$ (Valor constante para la total reacción de
vulcanización) = $0,838 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

387788



$G_{\max} =$ (impulso rotativo máximo medido al final de la vulcanización) = 0,345 m kg

$G_{\min} =$ 0,08 m kg

Ejemplo 2

5 Se repitió el ejemplo precedente con la diferencia de que la solución de heptano añadida cada minuto consistió en 1,65 cc del componente I y 48,5 cc de n-heptano, y las concentraciones de los componentes del sistema catalizador fueron las siguientes:

10 Al $\text{Et}_2\text{Cl} = 1,8$ mmoles/litro, y $\text{VA } c_3 = 0,3$ mmoles/litro. Después de 17 minutos de terpolimerización se obtuvieron 19,5 gr conteniendo una cantidad de termonómero = 6,0 % en peso.

Esta muestra indicó una viscosidad intrínseca
15 $[\eta] = 2,86$ dl/g, determinada en tolueno, y un contenido de C_2 igual al 59 %.

Los datos tecnológicos fueron los siguientes:

$K = 0,388 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
 $t_i = 3'20''$
20 $t_{90} = 28'$
 $G_{\max} = 0,435$ m kg

A título comparativo, se preparó una muestra de terpolímero conteniendo dicitlopentadieno, en las mismas condiciones que las descritas más arriba: la muestra mostró
25 $[\eta] = 2,60$ dl/g y un contenido de dicitlopentadieno del 6,5 %.
Después de la vulcanización en las mismas condiciones citadas, los resultados obtenidos fueron:

387788



$$K = 0,128 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$t_i = 5'$$

$$t_{90} = 101'30''$$

$$G_{\text{max}} = 0,488 \text{ m kg}$$

5 Estos resultados ponen de relieve el más elevado grado de vulcanización de los terpolímeros que contienen compuestos del tipo I.

Ejemplo 3

Las condiciones operativas fueron las mismas del ejemplo precedente con la diferencia de que la solución de heptano del termonómero contenía 3,5 cc del compuesto II disuelto en 46,5 cc de heptano, y las concentraciones de $\text{Al Et}_2 \text{Cl}$ y V Cl_4 fueron 2,4 mmoles/litro y 0,4 mmoles/litro.

15 A -20°C se obtuvieron 15,1 g de terpolímero después de 15 minutos, teniendo un contenido de termonómero igual al 11,8 % en peso.

El examen ultravioleta confirmó asimismo la cantidad de insaturación mencionada más arriba: el espectro puso de manifiesto la naturaleza de los dobles enlaces conjugados de las macromoléculas.

Esta muestra presentó una $[\eta]$ en tolueno igual a un 3,10 dl/g y un contenido en C_2 del 58 %.

Los datos tecnológicos fueron los siguientes:

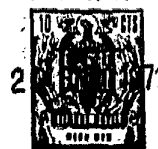
$$K = 1,145 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$25 \quad t_i = 3'40''$$

$$t_{50} = 4'30''$$

$$t_{90} = 22'$$

387788



Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo precedente con la sola diferencia de que el termonómero utilizado fue el compuesto IV.

Después de 10 minutos de polimerización se obtuvieron
5 9,8 g de elástómero que señalaban $[\eta] = 3,50$ dl/g, un contenido de $C_2 H_4$ igual al 60 % en peso y un contenido de termonómero del 9,2 % en peso, medido por absorción del IBr.

En el examen por rayos ultravioleta, las soluciones de hexano del terpolímero mostraron la absorción típica
10 de los dobles enlaces conjugados del compuesto IV.

Ejemplo 5

En un reactor de 800 cc fueron introducidos bajo vapor de nitrógeno 500 cc de n-heptano anhidro; el aparato, equipado con un agitador eficiente, un embudo de carga y
15 un revestimiento termométrico, se introdujo en un baño termostático a $0^{\circ}C$ y fue mantenido a esta temperatura durante la totalidad del tiempo de polimerización.

Seguidamente fue insuflada en el n-heptano, durante aproximadamente 30 minutos, una mezcla gaseosa de propileno
20 y etileno, con una relación molar propileno/etileno de 2,5 y un caudal de 600 N litros/hora. Con el fin de facilitar la consecución del equilibrio de saturación, el disolvente fue agitado y la mezcla gaseosa fue obligada a alcanzar el fondo del reactor, el cual fue adecuadamente
25 conformado para llevar a cabo una rápida distribución de los gases en el n-heptano.

Fueron introducidos en el reactor 2,8 mmoles/litro

387788



de $\text{Al Et}_2 \text{Cl}$, siendo el disolvente enérgicamente agitado: en una segunda vez fueron introducidos 2,7 cc de una solución de heptano del compuesto IX (20 cc de IX en 50 cc de n-heptano).

5 La reacción de terpolimerización se inició introduciendo 0,4 mmoles/litro de VAc_3 (vanadio-triacetilacetato): simultáneamente continuaba siendo insuflada una corriente gaseosa de etileno y propileno en la solución catalizadora de igual composición y del mismo caudal iniciales.

10 Cada minuto fueron vertidos 4 cc de la anteriormente mencionada solución de heptano.

La polimerización continuó durante 15 minutos: se terminó con la adición en el reactor de unos pocos mililitros de n-butanol.

15 La solución final fue lavada realizando una adecuada emulsión mediante la adición de 500 cc de H_2O a la cual se le había añadido 1 % de un agente superficialmente tensoactivo (Drezinato); la emulsión fue vigorosamente agitada durante 30 minutos, y fue seguidamente destruida
20 por adición de 50 cc de ácido acético puro.

La fase acuosa fue extraída y la solución del polímero fue todavía lavada por 500 cc de H_2O que contenía 6 g de sal sódica de EDTA (ácido etilendiamino-tetracético), mientras que el pH fue regulado alrededor
25 de 4,5 por adición de ácido acético.

La mezcla obtenida fue poderosamente agitada durante 30 minutos, y lavada entonces dos veces con agua. De esta



forma los residuos inorgánicos fueron totalmente extraídos de la fase orgánica.

La solución del terpolímero fue coagulada por la adición de un exceso de acetona; después de secar, se
5 obtuvieron 22,3 g de elástómero amorfo, conteniendo una cantidad de C_2 del 60 % en peso, un contenido del compuesto IX igual al 6,3 %, y teniendo una viscosidad intrínseca $[\eta] = 2,24$ dl/g.

Ejemplo 6

10 De acuerdo con el ejemplo precedente, fue utilizado a $0^\circ C$ un catalizador constituido por 0,8 mmoles/litro de VAc_3 y 5,6 mmoles/litro de $Al Et_2 Cl$. Fueron usados además 3 cc del compuesto XI: 1 cc fue añadido entonces, mientras que los 2 cc restantes fueron añadidos para el tiempo de
15 reacción total.

Después de 12 minutos, fueron obtenidos 17,5 g de elástómero teniendo $[\eta] = 2,90$ dl/g, un contenido de C_2H_4 del 59 % en peso y 12,1 % del compuesto IX, medido por valoración mediante IBr.

20 Una fracción del terpolímero fue sometida a vulcanización a $145^\circ C$ en un reómetro Zwick de plato oscilante provisto de un ángulo de giro $\alpha = 1,5^\circ$, utilizando la siguiente formulación:



387788



polímero	100 partes
HAF	50 "
ZnO	5 "
Circosol 4240	5 "
5 MBT	0,5 "
TMTD	1 "
azufre	2 "

Los resultados obtenidos fueron los siguientes

	t_1	=	3'50''
10	t_{50}	=	2'50''
	t_{90}	=	16'40''
	G_{max}	=	0,320 m kg
	K	=	1,74 m ⁻¹ kg ⁻¹ min ⁻¹

Ejemplo 7

15 Se repitió el ejemplo precedente con la diferencia de que se utilizó el termonómero X y la reacción se prolongó durante 10 minutos.

Fueron obtenidos 19,7 g de polímero elástico, teniendo la apariencia de goma vulcanizada y presentando dobles
20 enlaces conjugados al examen ultravioleta.

La viscosidad intrínseca fue 3,28 dl/g y el contenido en C₂ fue igual al 63 % en peso.

N O T A

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.

387788



También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en las solicitudes de Patentes Nos. 19653 A/70 y 19655 A/70, depositadas ambas en Italia el 22 de Enero de 1970, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los 5 Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la obtención de terpolímeros olefínicos, amorfos y vulcanizables, a partir de alfa-olefinas 10 y polienos que contengan dos dobles enlaces conjugados, caracterizado porque se polimeriza una mezcla de dos alfa-olefinas diferentes y de un polieno en presencia de un sistema catalizador que comprende:

A) un compuesto de un metal de transición de los grupos 15 IV a VIII del sistema periódico de los elementos;

B) un compuesto reductor de aluminio, que tiene por fórmula $AlYX_1X_2 \cdot n_1Z$, en la que Y es seleccionado entre hidrógeno o radicales hidrocarburos que tengan de 1 a 10 átomos de carbono; cada uno de los términos X_1 y X_2 , que 20 pueden ser iguales o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo que tenga de 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de un halógeno o un radical de una amina secundaria; Z es una base Lewis; y n_1 es 0, 1 ó 2.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto reductor de aluminio es un 25 poliiminoalano.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª,

387788



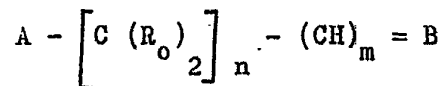
caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -60 y $+100^{\circ}\text{C}$ y a una presión de 1 a 80 atmósferas.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a,
5 caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el disolvente inerte es n-heptano.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a,
10 caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en ausencia de disolventes, siendo el monómero el medio de reacción.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a y cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 6^a, caracterizado porque la
15 polimerización se efectúa de modo que los terpolímeros olefínicos, amorfos y vulcanizables obtenidos presentan un muy alto grado de vulcanización y están constituidos de etileno, una alfa-olefina de 3 a 10 átomos de carbono y un hidrocarburo polieno que contiene dos dobles enlaces conju-
20 gados, según la siguiente fórmula general

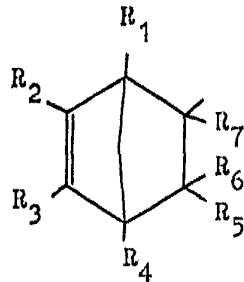


en la que A es un radical constituido por un anillo que contiene un grupo endometileno; B puede ser bien un radical alcadieno lineal, bien un radical alqueno o cicloalqueno sus-
25 tituido e insustituido; R_o puede ser hidrógeno, o un radical arilo o alquilo, n es un número comprendido entre 0 y 3; y



m es un número seleccionado entre 0 y 1, siendo m 0 si n es diferente de 0, mientras que m puede ser 0 y 1 si n es 0.

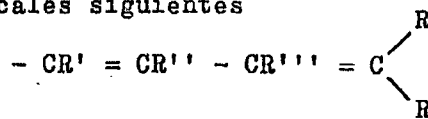
8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque n es diferente de 0, A es un radical que tiene 5 por fórmula



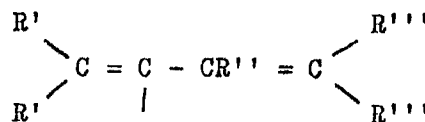
10

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son hidrógeno o radicales alquilo, cicloalquilo o arilo; B es un grupo alcadieno que contiene dos dobles enlaces conjugados y está seleccionado entre los radicales siguientes

15



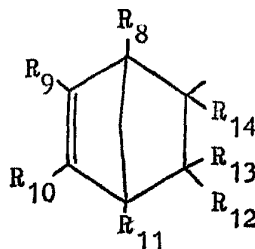
y



en donde R es siempre un radical alquilo, y R', R'' y R''' pueden ser hidrógeno, o radicales alquilo o arilo.

20

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque n es 0, A es un radical que tiene por fórmula



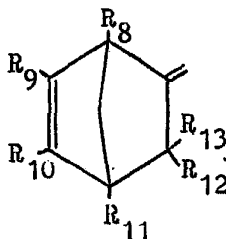
25



387788

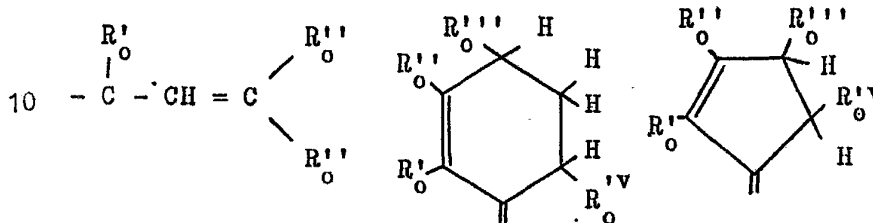


si m es 1, y por fórmula



5.

si m es 0, siendo R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ y R₁₄ hidrógeno o radicales alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; B es un radical seleccionado entre los siguientes



en los que R'₀, R'₀, R'₀ y R'₀ pueden ser hidrógeno o radicales alquilo que tengan de 1 a 5 átomos de carbono.

15

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a ó la reivindicación 9^a, caracterizado porque el termonómero consiste en una mezcla de los compuestos polieno mencionados.

20

11^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la alfa-olefina se escoge preferentemente entre propileno, butenos, pentenos, metilpentenos y hexenos.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11^a, caracterizado porque la alfa-olefina es propileno.

25

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a ó la reivindicación 9^a, caracterizado porque la cantidad de polieno en el elastómero oscila del 1 % al 25 % en peso.

387788



14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque la relación entre etileno y propileno oscila desde 1:4 a 4:1, y preferiblemente desde 1,5:1 a 1:3.

5 15ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TERPOLIMEROS OLEFINICOS, AMORFOS Y VULCANIZABLES, A PARTIR DE ALFA-OLEFINAS Y POLIENOS QUE CONTENGAN DOS DOBLES ENLACES CONJUGADOS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veintitres hojas mecanografiadas por
10 una sola cara.

BARCELONA, 20 de Enero de 1971.

SNAM PROGETTI.S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEV
p. Firmado W. Stöbel Signer