



PATENTE DE INVENCION

407898

407898

Int. Cl.: C 8 F

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE  
ETILENO-BUTADIENO"

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

Prioridad: Solicitud de Patente N° 30362 A/71,  
depositada en Italia en  
27 de Octubre de 1971.

407898



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de copolímeros de etileno-butadieno.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de copolímeros de etileno-  
5 butadieno mediante empleo de catalizadores binarios, basados en compuestos alquilo de aluminio y derivados orgánicos de vanadio que contengan oxígeno.

Es sabido que algunos sistemas de catalizadores Ziegler corrientemente empleados, no son capaces de producir un tal  
10 tipo de copolimerización: en efecto, generalmente dan lugar a mezclas de los dos homopolímeros, o a copolímeros de muy bajo peso molecular, que presentan una homogeneidad muy pobre y una tal distribución de insaturaciones que no pueden ser entrecruzados convenientemente con azufre. De acuerdo  
15 con la presente invención se obtienen copolímeros de alto peso molecular, de elevado grado de cristalinidad de tipo de polietileno con un contenido de etileno relativamente alto, y que además pueden ser vulcanizados mediante recetas de base de azufre, empleando catalizadores que comprendan:

- 20 a) un compuesto orgánico de vanadio que contenga oxígeno, es decir un compuesto en el que existan enlaces  $V - O - C$ , tales como por ejemplo  $OV(OR)_3$ ,  $V(OR)_4$ ,  $V(OR)_3$ , en los que R puede ser un radical alquilo, arilo o cicloalquilo, o derivados de acetilacetato  
25 tales como  $OV(Ac)_3$ ,  $V(Ac)_3$ , en los que Ac es el grupo acetilacetona;
- b) un compuesto de aluminio con la fórmula  $AlR'_x X_{3-x}$ ,

407898



en la que R' es un radical alquilo, arilo, cicloalquilo, o un átomo de hidrógeno, X es un átomo halógeno y  $1 \leq x \leq 2$ .

La relación molar entre el compuesto de aluminio y el  
5 compuesto de vanadio varía de 1 : 1 a 30 : 1.

El catalizador resultante puede ser sometido a un proceso de envejecimiento antes de ser utilizado, aunque ello no es necesario.

La copolimerización se lleva a cabo en presencia de un  
10 disolvente que puede ser un hidrocarburo alifático, aromático o cicloalifático, y derivados halogenados del mismo, a una presión que varía entre la presión atmosférica y 150 atmósferas, y a una temperatura que varía entre  $-30^{\circ}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Al final de la reacción, el copolímero puede recuperarse según  
15 métodos convencionales, por ejemplo mediante adición de un alcohol alifático que contenga un antioxidante, y es secado bajo vacío antes de su empleo.

Los monómeros pueden introducirse en conjunto al comienzo de la reacción, en las proporciones deseadas; sin embargo,  
20 es ventajoso introducir primero la cantidad prefijada de butadieno y luego añadir etileno a presión constante durante el tiempo deseado de polimerización, o bien alimentar una mezcla de los monómeros, de una composición constante, durante el curso de la polimerización. Es preferible mezclar los com-  
25 ponentes del catalizador en presencia de ambos monómeros.

Según la composición de partida de la mezcla de monómeros, se obtienen copolímeros conteniendo butadieno en una cantidad

407898



que varía desde menos de 1 % hasta aproximadamente 95 %  
en moles.

Las unidades de butadieno en el copolímero presentan  
una configuración trans 1,4, o bien una configuración 1,2  
5 próxima a la configuración trans 1,4; sin embargo, está  
última es la configuración predominante.

Los pesos moleculares del copolímero son generalmente  
elevados, calculados en base de la correspondiente viscosidad  
intrínseca, determinada en decalina a 135°C, que suele llegar  
10 generalmente hasta el valor de 10; variando las condiciones  
de polimerización es posible regular el peso molecular hasta  
que se obtengan copolímeros con valores de viscosidad intrín-  
seca inferiores a 1.

Generalmente, los copolímeros obtenidos son completa-  
15 mente solubles en tolueno hirviente o en otros disolventes  
hidrocarburos con un punto de ebullición superior, pero de  
todos modos a temperaturas próximas a la temperatura de  
fusión del polietileno, debido a la ausencia de entrecruza-  
mientos antes de que se efectúe la vulcanización con azufre.

20 La homogeneidad de composición queda demostrada por el  
examen de la composición de las fracciones obtenidas some-  
tiendo los copolímeros en bruto a un fraccionamiento de  
acuerdo con los métodos convencionales en la química macro-  
molecular, que permiten separar y caracterizar una cantidad  
25 relativamente elevada de fracciones con diferentes pesos  
moleculares.

La composición de copolímeros conteniendo butadieno

407898



hasta un 20 % en moles se calcula generalmente a partir de diagramas de calibración obtenidos por correlación de los resultados del análisis NMR y las intensidades de banda IR. Particularmente, se emplean las relaciones entre el contenido  
5 de unidades de butadieno trans 1,4 y los valores de las relaciones  $D_{10,35\mu} / D_{13,90\mu}$  o  $D_{10,35\mu} / D_{2,30\mu}$ .

La relación  $D_{11\mu} / D_{10,35\mu}$  se mide para determinar las unidades de butadieno en la configuración 1,2. Cuando se trata de examinar copolímeros que contengan una cantidad  
10 de butadieno igual o superior a 20 % en moles, se utiliza el análisis directo NMR.

El examen por rayos X de los copolímeros de elevado contenido de etileno ( $>95\%$ ) demuestra la presencia de cristalinidad de tipo polietileno superior al 70 % y generalmente próxima al 90 %, mientras que no se puede adjudicar  
15 cristalinidad alguna a secuencias de butadieno. La cristalinidad de tipo polietileno y de tipo polibutadieno puede observarse en copolímeros de un contenido de butadieno igual o superior al 20 % en moles, siendo la última la predomi-  
20 nante.

El entrecruzamiento de los copolímeros de etileno-butadieno, que se efectúa generalmente en productos con un bajo contenido de butadieno ( $<10\%$  en moles), según la presente invención, se puede comprobar:

25 a) por medición de la cantidad de gel producida por el tratamiento con azufre y comprobada sometiendo el copolímero, antes y después del tratamiento, a una

407898



extracción continua con xileno hirviente;

b) por los resultados de los experimentos de compresión, que son diferentes antes y después de la vulcanización. De este modo se obtiene evidencia de la mayor  
5 resistencia a la deformación del copolímero después de la vulcanización, según el entrecruzamiento que ha tenido lugar.

Los copolímeros de bajo contenido de butadieno poseen las mismas peculiares y excelentes propiedades del polietileno  
10 homopolímero, después del entrecruzamiento con azufre, y además presentan una resistencia térmica superior.

Los copolímeros así obtenidos son de particular importancia en su aplicación a campos en los que hasta el presente se utilizan materiales más costosos, tales como en el recu-  
15 brimiento de cables para usos especiales, tubos para líquidos calientes, y en general materiales que deben ofrecer una resistencia particular a disolventes o vapores de alta temperatura, en la industria del automóvil, etc.

Por otra parte, el entrecruzamiento de los copolímeros  
20 según la invención puede llevarse a cabo empleando compuestos de peróxido o radiaciones.

Los copolímeros citados pueden emplearse también en reacciones oxidativas de demolición que pueden dar lugar, atacando el doble enlace, a oligómeros con funciones oxige-  
25 nadas como grupos terminales.

A continuación se indican algunos ejemplos ilustrativos pero no limitativos de la invención.

407898



Ejemplo 1

Se utilizó un autoclave de acero inoxidable de 1 l, provisto de un agitador magnético giratorio y de una camisa exterior para controlar la temperatura mediante circulación de un líquido, del cual se extrajo el aire; se introdujeron en él:

- 380 ml de tolueno en que estaban disueltas 0,4 mmoles de  $OV(OC_4H_9)_3$  y 13,5 g de butadieno.

Se alimentó etileno a una presión de  $14,5 \text{ kg/cm}^2$ , y la temperatura se mantuvo a  $15^\circ\text{C}$ . Luego se introdujeron 2,8 mmoles de  $Al(C_2H_5)Cl_2$  disueltas en 20 ml de tolueno, a una presión de etileno de  $15 \text{ kg/cm}^2$ .

La polimerización se inició rápidamente, tal como se pudo comprobar por un aumento de temperatura de  $3,5^\circ\text{C}$ . La mezcla de polimerización se mantuvo bajo agitación durante una hora, a la temperatura de  $15^\circ\text{C}$  y a la presión de  $15 \text{ kg/cm}^2$ , regulándose esta última mediante conexión del autoclave al cilindro desde el cual se alimentaba el etileno. Al final se interrumpió la polimerización mediante adición de alcohol metílico que contenía un antioxidante. El exceso de los monómeros se extrajo y se restableció la presión atmosférica; se añadió un exceso de alcohol metílico acidulado con HCl, y el polímero, en forma de sólido pulverulento, se recuperó por filtración, se lavó repetidas veces con alcohol metílico que contenía un antioxidante y se secó a  $50^\circ\text{C}$  bajo vacío.

Se obtuvieron 32,5 g de copolímero con una relación

407898



$D_{10,35\mu} / D_{2,35\mu}$ , en el análisis IR, igual a 3,62, correspondiente a una cantidad de butadieno, entrelazado en configuración trans 1,4, variable entre 1 y 2 % en moles (además estaban presentes unidades de butadieno 1,2 en proporción 0,08 : 1 con respecto a las unidades trans 1,4).  $[\eta]$  en decalina a 135°C era de 5,15. La cristalinidad de tipo polietileno era de 89 %. El copolímero era completamente soluble cuando fue sometido a extracción con tolueno hirviendo durante 50 horas. Una parte del producto se entrecruzó por presión en caliente a 200°C durante 30 minutos, según la siguiente receta:

	Copolímero	100
	Antioxidante 2246	1
	ZnO	5
15	Acido esteárico	1
	NOBS especial (N-oxidietilbenzotiaril-sulfuramida)	2,5
	Vulcacit DM (dibenzotiarildisulfuro)	0,5
20	Azufre	1,5

Antes y después del entrecruzamiento el copolímero se sometió:

- a) a una extracción con xileno hirviendo durante 20 horas. El residuo de la extracción era de 0,6 % antes del tratamiento con azufre; y de 69 % después de dicho tratamiento;
- b) a experimentos de compresión con piezas experimentales de 6 mm de espesor. Particularmente, las piezas expe-

# 407898



rimentales, sumergidas en un baño de aceite de  
silicona a la temperatura constante de 200°C, se  
sometieron a una carga de 3,2 kg/cm<sup>2</sup>, y el aplana-  
miento se midió con respecto al tiempo. El diagrama  
de la Fig. 1, en el que el aplanamiento se indica en  
5 mm (en el eje de las ordenadas) con respecto al tiem-  
po, muestra un comportamiento típico de tales expe-  
rimentos. Es evidente que la mayor resistencia la  
presentó el copolímero después de la vulcanización.  
10 La curva 1 se refiere al copolímero como tal, mien-  
tras que la curva 2 se refiere al producto vulcanizado.

## Ejemplo 2

El experimento de copolimerización se llevó a cabo de  
acuerdo con el ejemplo 1 y la siguiente receta:

15	Tolueno	400 ml
	OV(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,4 mmoles
	Butadieno	20 g
	Etileno (presión)	15 kg/cm <sup>2</sup>
	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub>	2,8 mmoles
20	1 hora a 15°C.	

El rendimiento de polímero sólido era de 17 g.

El copolímero contenía 5,6 % en moles de unidades de  
butadieno trans 1,4 (la proporción entre las unidades  
trans 1,4 y las unidades trans 1,2 era superior a 20 : 1).

25  $[\eta]$  en decalina a 135°C era de 2,63.

La cristalinidad en rayos X de tipo polietileno era de  
89 %. Con el fin de demostrar la homogeneidad de la distri-



bución de las unidades de butadieno, el copolímero se sometió a un fraccionamiento a 135°C según el método de extracción en columna, realizado de acuerdo con los métodos convencionales; (no disolvente: 79,9 % de butil "Cellosolve"; 20 %  
 5 de decalina; 0,1 % p-ionol; disolvente: 45 % de butil "Cellosolve"; 54,9 % de decalina; 0,1 % de p-ionol). De esta forma se separaron 20 fracciones con diferentes valores  $[\eta]$ , cuya composición correspondía a una distribución suficientemente homogénea de unidades de butadieno trans 1,4 (Tabla 1).

10 Además, el copolímero se entrecruzó con azufre. Antes de dicho tratamiento el copolímero era soluble en xileno hirviente; después del tratamiento era insoluble en un 61 %. En la Fig. 2 se ilustra la comparación de la resistencia a la compresión, antes y después del tratamiento con azufre, que  
 15 confirma el entrecruzamiento que ha tenido lugar.

La curva 1 se refiere al copolímero como tal, mientras que la curva 2 se refiere al copolímero vulcanizado. En el eje de las ordenadas se indican los mm, mientras que en el eje de las abscisas se indica el tiempo en minutos.

### 20 Ejemplo 3

De acuerdo con el ejemplo 1, se efectuó un experimento de copolimerización de acuerdo con la siguiente receta:

	Tolueno	400 ml
	$OV(O-n C_4H_9)_3$	0,4 mmoles
25	Butadieno	13,5 g
	Etileno (presión)	15 kg/cm <sup>2</sup>
	$Al(C_2H_5)Cl_2$	3,6 mmoles

407898



1 h a 15 - 20°C.

El rendimiento de copolímero sólido era de 35,5 g.

El análisis IR indicó un contenido de unidades de butadieno trans 1,4 igual a 2,3 % en moles (además el copolímero contenía también unidades de butadieno 1,2 y la relación entre las unidades 1,2 y las unidades trans 1,4 era de aproximadamente 0,11 : 1).  $[\eta]$  a 135°C en decalina era de 3. La cristalinidad en rayos X de tipo polietileno era de 90 %.

En la extracción con diferentes disolventes en ebullición (50 horas por extracción) el copolímero era soluble en los siguientes porcentajes:

Eter etílico	2,5 %
Benceno	1,9 %
Tolueno	91 %

y los extractos de benceno y tolueno contenían unidades de butadieno trans 1,4 prácticamente iguales a las del copolímero en bruto.

El entrecruzamiento con azufre dió lugar a una formación de gel de un 26 % (medida por extracción con xileno hirviente).

#### Ejemplo 4

De acuerdo con el ejemplo 1 se llevó a cabo un experimento de copolimerización de acuerdo con la siguiente receta:

Heptano	400 ml
OV(O-n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,5 mmoles
Butadieno	10 g
Etileno (presión)	15 kg/cm <sup>2</sup>

407898



$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  4,5 mmoles

1 hora a  $15^\circ\text{C}$ .

El rendimiento de copolímero sólido era de 16,5 g.

El análisis IR indicó una relación  $D_{10,35\mu}/D_{2,35\mu}$  igual  
 5 a 2,34 correspondiente a un contenido de unidades de butadieno  
 trans 1,4 próximo a 1 % (unidades de butadieno 1,2 estaban  
 en proporción de aproximadamente 0,11 : 1 con respecto a las  
 unidades trans 1,4). La cristalinidad en rayos X de tipo  
 butadieno era de 81 %.  $[\eta]$  a  $135^\circ\text{C}$  en decalina era de 5,20.

10 El entrecruzamiento producido después del tratamiento  
 con azufre se comprobó por los resultados de los experimen-  
 tos de compresión indicados en la Fig. 3, en la que las  
 curvas 1 y 2 se refieren al polímero como tal y al polímero  
 vulcanizado, respectivamente.

#### 15 Ejemplo 5

De acuerdo con el ejemplo 1 se llevó a cabo un experi-  
 mento de copolimerización empleando la siguiente receta:

	Tolueno	400 ml
	$\text{OV}(\text{O-n C}_4\text{H}_9)_3$	0,4 mmoles
20	Butadieno	90 g
	Etileno (presión)	15 $\text{kg/cm}^2$
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	3,5 mmoles
	1 hora a $15^\circ\text{C}$ .	

Se obtuvieron 5,2 g de copolímero sólido, conteniendo  
 25 22,7 % en moles de unidades de butadieno, entrecruzadas  
 esencialmente en configuración trans 1,4. La cristalinidad  
 en rayos X era de 80 % comprendiendo tanto la cristalinidad

407898



de tipo polietileno como de tipo polibutadieno: esta última era predominante.  $[\eta]$  a  $135^{\circ}\text{C}$  en decalina era de 2,43.

#### Ejemplo 6

De acuerdo con el ejemplo 1, se efectuó el experimento de copolimerización empleando la siguiente receta:

	Tolueno	410 ml
	$\text{OV}(\text{O-n C}_4\text{H}_9)_3$	0,2 mmoles
	Butadieno	13,5 g
	Etileno (presión)	7 $\text{kg/cm}^2$
10	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1,8 mmoles
	1 hora a $15^{\circ}\text{C}$ .	

Se obtuvieron 12,4 g de copolímero sólido. El análisis IR indicó una relación  $D_{10,35\mu} / D_{2,35\mu}$  igual a 2,50 correspondiente a un contenido de unidades de butadieno trans 1,4 igual aproximadamente a 1 % (había también unidades 1,2 en una proporción de 0,18 : 1 con respecto a las unidades trans 1,4).  $[\eta]$  a  $135^{\circ}\text{C}$  en decalina era de 6,24. La cristalinidad en rayox X de tipo polietileno era de 86 %.

El copolímero era completamente soluble cuando fue sometido a extracción con xileno hirviente durante 20 horas; después del entrecruzamiento con azufre, quedó un residuo insoluble igual a un 65 %. Los resultados de los experimentos de compresión, antes y después del tratamiento de entrecruzamiento (curva 1 y curva 2), indicados en la Fig. 4, confirmaron que se había efectuado el entrecruzamiento.

#### Ejemplo 7

De acuerdo con el ejemplo 1 se llevó a cabo un experi-

407898



mento de copolimerización empleando la siguiente receta:

	Tolueno	400 ml
	VAc <sub>3</sub>	0,4 mmoles (Ac = grupo acetilacetona)
	Butadieno	13,5 g
5	Etileno (presión)	15 kg/cm <sup>2</sup>
	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl	3,6 mmoles
	1 hora a 15°C.	

Se obtuvieron 9 g de copolímero sólido. El análisis IR indicó una relación C<sub>10,35</sub>μ/D<sub>2,35</sub>μ igual a 1,07, correspondiente a un contenido de butadieno, entrecruzado en configuración trans 1,4, inferior a 1 % en moles. [η] a 135°C en decalina era de 9,06. La cristalinidad en rayox X de tipo polietileno era de 86 %.

#### Ejemplo 8

15 El experimento de polimerización se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable vibratorio con capacidad de 0,750 l, equipado con una camisa exterior de refrigeración por circulación de un fluido. De acuerdo con el ejemplo 1, el experimento se llevó a cabo empleando la siguiente receta:

20	Heptano	400 ml
	V(O-i C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	0,5 mmoles
	Butadieno	13,5 g
	Etileno (presión)	25 kg/cm <sup>2</sup>
	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub>	4,5 mmoles
25	80 minutos a 35°C.	

Se obtuvieron 38 g de copolímero sólido. El contenido de unidades de butadieno trans 1,4 era de 3,5 % (además había

407898



unidades de butadieno 1,2 en proporción de 0,1 : 1 con respecto a las unidades trans 1,4).  $[\eta]$  a 135°C en decalina era de 2,44.

El copolímero era completamente soluble en xileno hirviente (extracción durante 20 horas); después del tratamiento de entrecruzamiento con azufre, el residuo de la extracción con xileno era de 37 %. La evaluación de la resistencia a la compresión, antes y después del tratamiento de entrecruzamiento, indicada en la Fig. 5, confirmó el entrecruzamiento efectuado. También en este caso la curva 1 se refiere al copolímero como tal y la curva 2 al producto reticulado.

#### Ejemplo 9

De acuerdo con el ejemplo 8, se llevó a cabo un experimento de copolimerización empleando la siguiente receta:

Heptano	400 ml
V(0-i C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	0,25 mmoles
Butadieno	50 g
Etileno (presión)	15 kg/cm <sup>2</sup>
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub>	2,25 mmoles
80 minutos a 15°C.	

Se obtuvieron 5 g de copolímero sólido con un contenido de butadieno, reticulado esencialmente en configuración trans 1,4, igual a 25 % en moles.  $[\eta]$  a 135°C en decalina era de 0,46.

407898



TABLA 1

DATOS DE FRACCIONAMIENTO CON GRADIENTE DE ELUCION A 135°C DEL  
COPOLIMERO EBV 11 BR OBTENIDO MEDIANTE BUTILATO DE VANADILLO

Fracción	Peso (g)	$[\eta]$	$D_{10,35\mu} / D_{13,95\mu}$	$D_{10,35\mu} / D_{11\mu}$
1	0,1378	0,28	0,85	5,2
2	0,0960	0,26	0,88	5,3
3	0,1198	0,31	0,84	5,8
4	0,1023	0,60	0,86	19
5	0,2078	0,61	0,78	20
6	0,1454	0,74	0,78	"
7	0,1466	0,80	0,87	"
8	0,1215	---	0,78	"
9	0,1199	1,03	0,82	"
10	0,1543	1,30	0,81	"
11	0,1527	1,37	0,9	"
12	0,0906	1,69	1,0	"
13	0,1123	1,76	1,05	"
14	0,1043	2,17	0,99	"
15	0,1393	2,56	0,86	"
16	0,0909	2,33	0,82	"
17	0,0878	insoluble	0,67	"
18	0,0842	"	0,52	"
19	0,0841	"	0,51	"
20	0,0658	"	0,87	"

407898



N O T A

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  
5 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N° 30362 A/71, depositada en Italia en 27 de Octubre de 1971, cuya prioridad se reivin-  
10 dica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de In-  
vención, por veinte años, lo que queda resumido en las si-  
guientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno-butadieno, en presencia de un disolvente inerte,  
15 a una presión que varía entre la atmosférica y 150 atmósferas, y a una temperatura que varía entre  $-30^{\circ}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , caracterizado porque la reacción de copolimerización se lleva a  
cabo en presencia de un sistema catalítico que comprende

- 20 a) un compuesto orgánico de vanadio conteniendo oxígeno, que tenga enlaces  $\text{V} - \text{O} - \text{C}$ ;
- b) un compuesto de aluminio de la fórmula  $\text{AlR}'\text{X}_{3-x}$ , en la que  $\text{R}'$  es un radical alquilo, arilo, cicloalquilo, o un átomo de hidrógeno,  $\text{X}$  es un átomo halógeno y  $1 \leq x \leq 2$ .

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de vanadio se selecciona del grupo que comprende  $\text{OV}(\text{OR})_3$ ,  $\text{V}(\text{OR})_4$ ,  $\text{V}(\text{OR})_3$ , siendo  $\text{R}$  un

407898



radical alquilo, arilo o cicloalquilo.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto de vanadio se selecciona del grupo que comprende  $OV(Ac)_3$  y  $V(Ac)_3$ , siendo Ac un grupo acetilacetona.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de vanadio varía entre 1 : 1 y 30 : 1.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de vanadio es  $OV(OC_4H_9)_3$ .

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto de vanadio es  $VAc_3$ .

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto de vanadio es  $V(O-i C_3H_7)_4$ .

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el contenido de unidades de butadieno en los copolímeros de etileno-butadieno producidos varía entre menos de 1 % y 95 % en moles.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizado porque las unidades de butadieno están entrecruzadas en configuración trans 1,4.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizado porque las unidades de butadieno están entrecruzadas

407898



en configuración trans 1,4 y en configuración 1,2 en proporción de hasta 3 : 1.

11<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE ETILENO-BUTADIENO,

5 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diecinueve hojas mecanografiadas por una sola cara y de dos láminas de dibujos.

BARCELONA, 17 de Octubre de 1972.

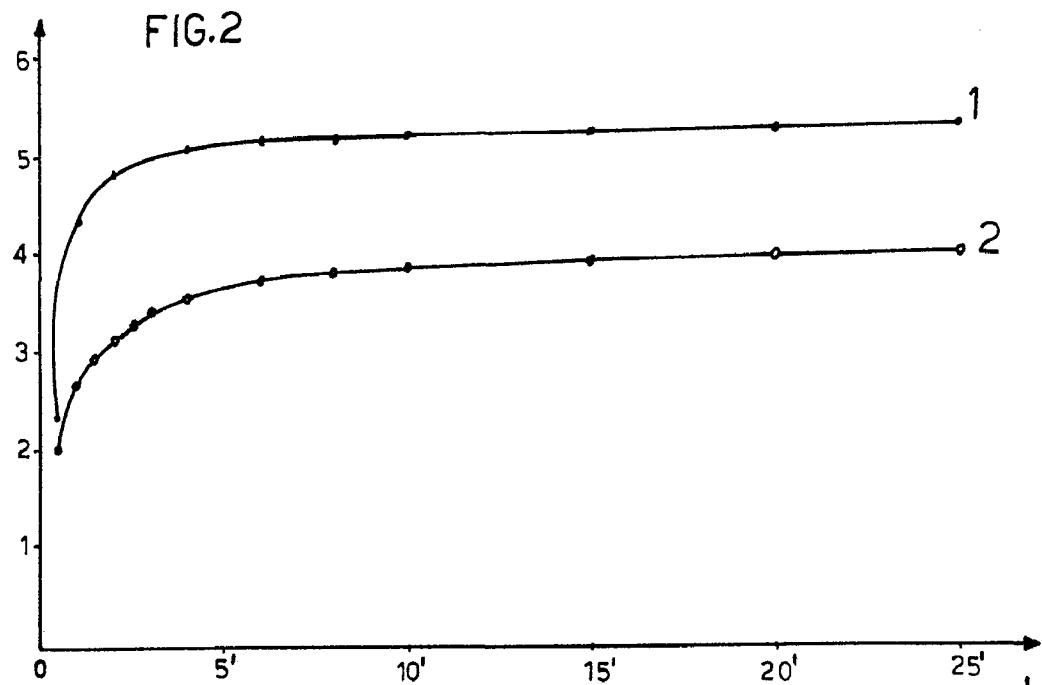
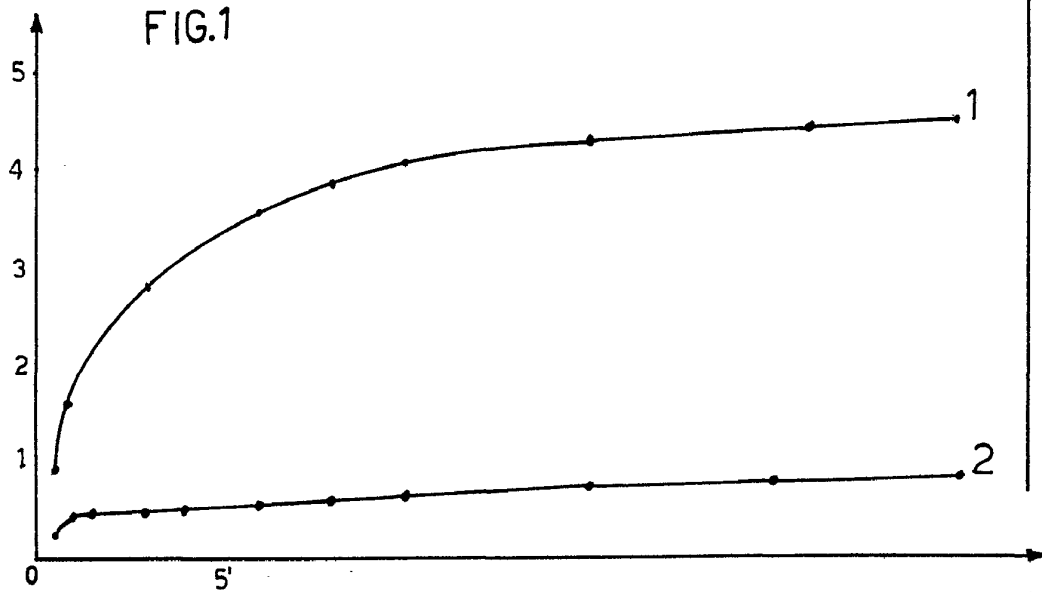
SNAM PROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI  
p. p. firmado: W. Stöckli Slang



DIAGRAMAS

17 OCT 1972



BARCELONA, 17 de Octubre de 1972  
SNAM PROGETTI S.p.A.  
F.P. GOMEZ-ACEBO Y MODET

FIG. 3

407898

DIAGRAMAS

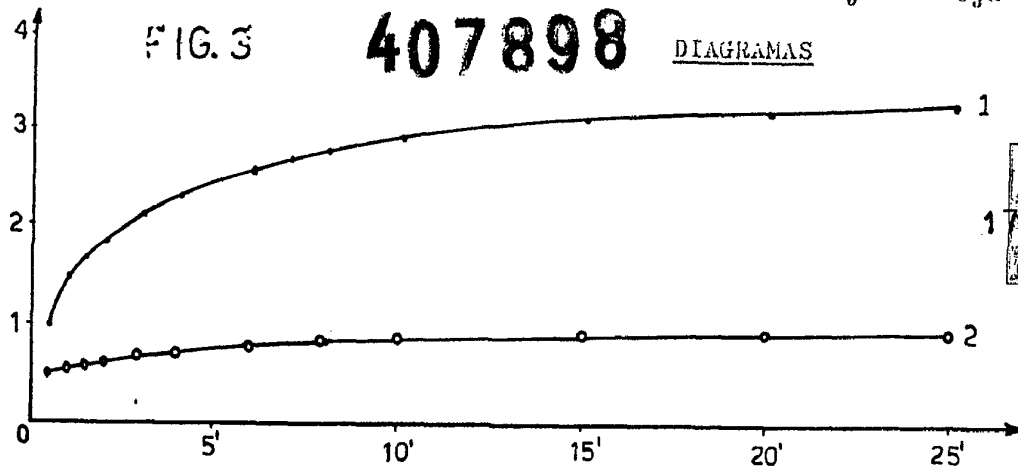


FIG. 4

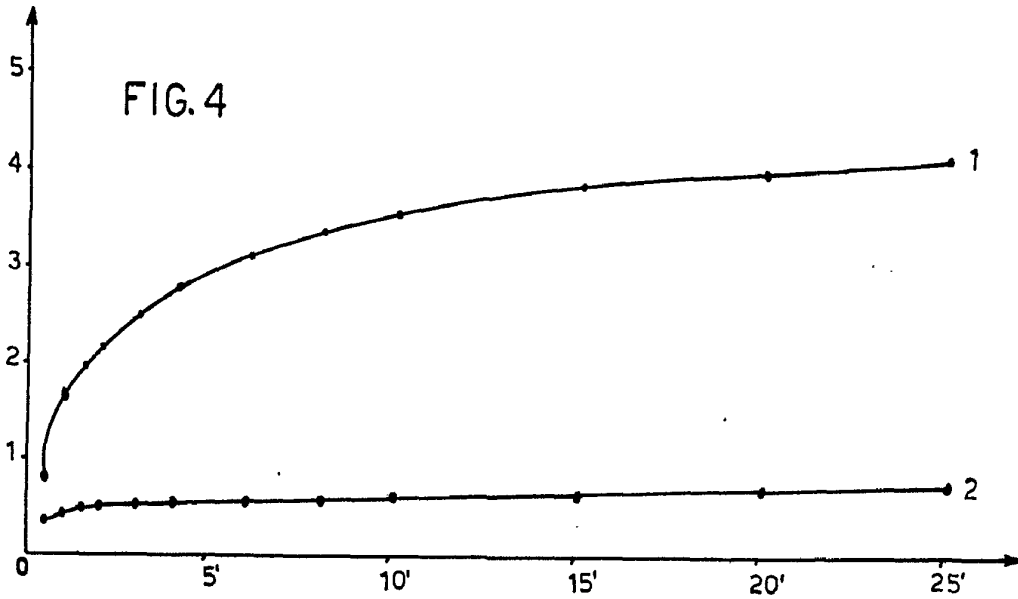
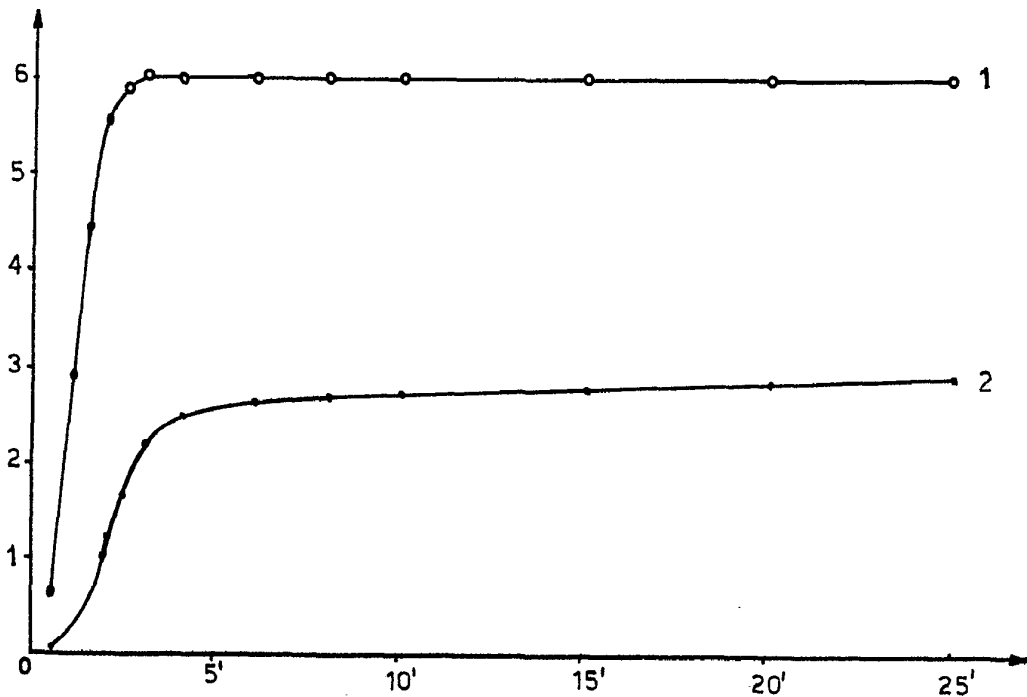


FIG. 5



BARCELONA, 17 de Octubre de 1972

SAAM PROGETTI S.p.A.

I. F. GÓMEZ-ACEBO Y CA

Handwritten signature