

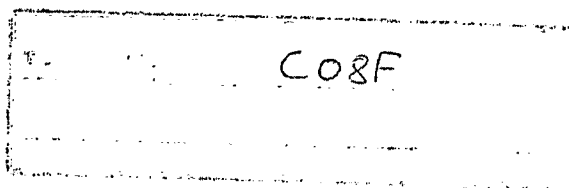
412650



PATENTE DE INVENCION

Handwritten scribbles

f.e. 25-3-75



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS
DE ISOBUTILENO"

=====

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

Prioridad: Solicitud de Patente N^o 21727 A/72,
depositada en Italia en
11 de Marzo de 1972.

412650



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, mediante la utilización de un particular sistema catalizador que permite el empleo de temperaturas de reacción más elevadas que las hasta ahora utilizadas industrialmente; la invención permite también obtener mayores rendimientos en polímeros con un mayor peso molecular y generalmente con mejores propiedades, dependiendo lógicamente de las condiciones operativas escogidas y de otros factores conocidos en el propio campo de la técnica.

Más particularmente, la invención se refiere a la producción de caucho butílico.

Es ya conocido que el caucho butílico se produce industrialmente por medio de un proceso de copolimerización logrado mediante la utilización de iniciadores de tipo catiónico. En particular, la copolimerización se consigue utilizando $AlCl_3$ en una solución de cloruro de etilo o de cloruro de metilo a $-100^{\circ}C$.

El uso de un catalizador sólido insoluble en disolventes hidrocarburos comunes y sólo ligeramente soluble en disolventes a base de cloruros, ha creado muchas dificultades en la realización de un control eficaz de esta reacción. Se recuerda que la preparación de la solución catalizadora era ya algo compleja y que, en general, se llevaba a cabo por medio del paso de una corriente de cloruro de etilo o de cloruro de metilo sobre un lecho de un tricloruro sólido de aluminio.

412650



También la subsiguiente determinación de la concentración del catalizador, que se logra por valoración del AlCl_3 , resulta todavía muy compleja y da a menudo resultados por completo inesperados. De todo lo dicho resulta
5 evidente que en los últimos tiempos ha habido un enorme esfuerzo por parte de varios investigadores e industrias interesados en la producción de este tipo de caucho, encaminado al descubrimiento de nuevos sistemas catalizadores que puedan simultáneamente resolver los problemas de la dosifi-
10 cación del catalizador y de la elevación de la temperatura de polimerización sin perjudicar, desde luego, las propiedades del caucho y, particularmente, sin rebajar el valor de su peso molecular. Algunos investigadores han perfeccionado recientemente un nuevo sistema catalizador soluble
15 que permite la obtención de caucho butílico de un elevado peso molecular a temperaturas considerablemente mayores que las utilizadas normalmente en procedimientos industriales.

El sistema en cuestión deriva de una combinación de un haluro de Friedel-Crafts modificado, por ejemplo AlEt_2Cl ,
20 con un cocatalizador apropiado. Estos haluros no son usualmente capaces de iniciar por sí solos la polimerización de isobutileno, o de mezclas de isobutileno-monómeros dienos, u otros monómeros que normalmente polimerizan con un mecanismo de tipo catiónico.

25 La polimerización o copolimerización comienza tan sólo cuando se introduce el cocatalizador. Este cocatalizador puede estar compuesto por sustancias capaces de producir protones, tales como por ejemplo HCl y otros ácidos de

412650



Brönsted, o por una sustancia capaz de proporcionar iones de carbono, tal como por ejemplo cloruro de t-butilo. La propia entidad solicitante es propietaria de solicitudes de patentes relativas a procedimientos para la producción de caucho butílico por medio de la utilización de un sistema catalizador constituido por un compuesto de aluminio reductor y por ciertos cocatalizadores.

Particularmente, en una solicitud de patente el cocatalizador puede ser un halógeno introducido como tal, u otros compuestos interhalógenos.

El procedimiento que ha sido ahora perfeccionado por la entidad solicitante y que constituye el objeto de esta solicitud, presenta todas las ventajas de los sistemas catalizadores antes mencionados, estando dichas ventajas esencialmente relacionadas con una considerable facilidad en el control de la reacción de polimerización debida a la solubilidad de dichos catalizadores en disolventes orgánicos comunes, de forma que siempre que sea necesario es posible operar con cantidades mínimas de disolvente e incluso con total ausencia de éste, en cuyo caso el propio monómero no reaccionado funciona como un diluyente.

Con respecto a los procedimientos que utilizan haluros de dialquil-aluminio y ácidos fuertes, el procedimiento según la invención presenta asimismo las ventajas de obtener productos de peso molecular más elevado y temperaturas de reacción más altas. Tiene también una mayor regularidad en el proceso de polimerización, permitiendo de hecho un mayor control de la temperatura y por tanto una mayor

412650



regularidad en los polímeros producidos.

Además, con respecto a los sistemas que utilizan soluciones halogenadas y compuestos interhalógenos, se tiene la gran ventaja de una mayor facilidad en el manejo en
5 relación con los compuestos utilizados como catalizadores. Por otra parte, se tiene también la ventaja de una mayor facilidad en la dosificación del cocatalizador, incluso eventualmente durante la polimerización, en comparación con los ácidos de Brönsted, y es más económico con respecto
10 a los cocatalizadores compuestos de haluros alquílicos, especialmente teniendo en cuenta el elevado grado de pureza que deben poseer.

Aunque la presente solicitud se refiere esencialmente a la producción de caucho butílico, en vista del interés
15 industrial de este producto, resultará fácil para el experto en la materia, que utilice el sistema catalizador descrito en esta memoria, encontrar las condiciones ideales para la copolimerización de monómeros diferentes.

En particular, las mono-olefinas utilizables pueden
20 incluir un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 9 ($C_4 \div C_9$), mientras que la multiolefina está generalmente constituida por diolefinas conjugadas con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 14 ($C_4 \div C_{14}$), tal como isopreno, butadieno, 2,3 dimetil
25 1,3 butadieno, en tanto que como ejemplos de la primera pueden citarse isobuteno, 2-metil-buteno-1, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2, 4-metil-penteno-1. Como ya se ha mencionado, sólo el gran interés industrial ha

412650



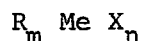
impulsado a la entidad solicitante a limitar sus ejemplos al caso del caucho butílico, es decir a la copolimerización de isobutileno e isopreno en cantidades comprendidas entre el 80 y el 99,5 % en peso de isobutileno y del 20 al 0,5 % en peso de isopreno.

Los medios de reacción empleados son aquellos que se utilizan normalmente en la técnica, es decir cloruro de etilo, cloruro de metilo o cloruro de metileno. Las composiciones de hidrocarburos pueden también ser utilizadas siempre y cuando sean líquidas a la temperatura de reacción, como por ejemplo, pentano, isopentano, n-heptano, ciclohexano, o incluso disolventes mantenidos en una fase líquida a la temperatura de reacción, tales como el monómero o los monómeros utilizados.

Los pesos moleculares de los productos obtenidos varían en un amplio intervalo de acuerdo con las condiciones adoptadas.

El sistema catalizador de la invención incluye:

a) Un compuesto organometálico que tiene por fórmula general:



en la que R es un radical monovalente, alquilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo, alquil arilo, que posee de 1 a 12 átomos de carbono;

X es un halógeno, hidrógeno, o un grupo alcoxi o éster;

Me es un metal seleccionado entre Al, Ti, Sn, V, Zn,

412650



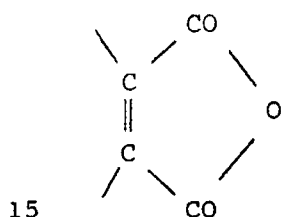
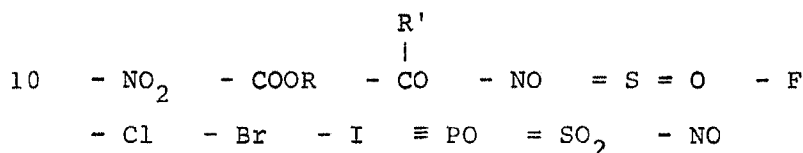
B, Pb, W, Zr, As, Bi y Mo;

m puede ser cero o un número entero comprendido entre 1 y 4;

n es un número que oscila entre 1 y 5; y

5 m + n es la valencia del metal Me; y

b) un compuesto orgánico que posee de 1 a 24 átomos de carbono y que contiene uno o más grupos funcionales seleccionados entre los siguientes:



y que tiene un valor de afinidad electrónica comprendido entre 0,3 y 2 electrón-voltios, siendo R' igual a R o bien hidrógeno.

20 Con relación al valor de la afinidad electrónica se entienden los obtenidos de datos espectroscópicos UV y visibles, mediante la utilización de una relación entre afinidad electrónica y frecuencia (ν_{CT}) del electrón del enlace de transición a la transferencia de carga con un compuesto común capaz de dar electrones:

25

$$E^A (1) = E^A (2) - h \cdot \nu (1) - h \cdot \nu (2)$$

(h = constante Plank). Los detalles operativos apropiados para obtener las antedichas mediciones están citados en los

412650



artículos de Briegleb: "Angewandte Chemie" (Edición Internacional) 3, 617, (1964), o en el libro de R. Foster: "Organic Charge. Transfer complexes", Londres, Academic Press, página 387. Como compuesto de referencia (2)

5 se seleccionó cloranilo cuyo valor E^A es de 1,37 electrón-voltios.

Ejemplos no limitativos de compuestos del tipo a) son: Al Et₂ I Al Et₂ Cl Al Et₂ Br Al Et I₂
 Ti Cl₄ Al Cl₃ Al Br₃ Sn Cl₄ V Cl₄
 10 Al Et O Et Cl BF₃ Al Et Cl₂ Al₂ Et₃ Cl₃
 B Cl₃ Fe Cl₃ Al (i-butilo)₂ Cl
 Al (i-butilo) Cl₂ y similares.

Ejemplos de b) son: 2,4,6-trinitrotolueno;
 1,3,5-trinitrobenceno; 2,4,7-trinitro-9-fluorenona;
 15 1,4-dinitrobenceno; 1,3-dinitro-benceno; 1,2-dinitro-benceno; 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenona; anhídrido piromelítico; anhídrido dicloro-piromelítico; anhídrido tetracloro-ftálico; tetranitro-metano; 2,6-dinitro-benzoquinona; 2,3-dicloro-5,6-diciano-p.benzoquinona;
 20 o-cloranilo; o-bromanilo; p-cloranilo; p-bromanilo; p-iodanilo; 2,3,5 tricloro-p.benzoquinona; 2,6-dicloro-p-benzoquinona; 2,5-dicloro-p-benzoquinona; 2,3-dicloro-p-benzoquinona; 1,2 nafto-quinona; 2,2', 6,6'-tetranitro-difenilo.

25 El catalizador puede formarse en condiciones apropiadas por reacción de los reactivos en distintas condiciones experimentales y fácilmente accesibles a los técnicos en la materia, o puede ser preparado in situ por adición

412650



lenta del cocatalizador en la propia vasija de la
reacción: en cualquier caso la relación molar entre
la cantidad total del compuesto b) y del compuesto a)
oscila entre 10 y 10^{-4} , y preferiblemente entre 5
5 y 0,005.

La reacción de polimerización puede realizarse a
temperaturas comprendidas entre -100°C y $+30^{\circ}\text{C}$, y
preferiblemente entre -70°C y $+15^{\circ}\text{C}$.

La presión puede oscilar entre la presión atmosfé-
10 rica y 40 atmósferas.

Los pesos moleculares de los polímeros preparados
en los ejemplos que siguen fueron obtenidos por mediciones
viscosimétricas de soluciones del polímero en ciclohexano
a 30°C . Después de haber determinado la viscosidad intrín-
15 seca por extrapolación en $C=0$ de las curvas $\ln \eta_{sp}/C$
y $\ln \eta_r/C$, el peso molecular medio de cada polímero se
calculó por la siguiente ecuación:

$$\ln M_v = 11,98 + 1,452 \ln [\eta]$$

La invención queda más claramente comprensible des-
20 pués del examen de los siguientes ejemplos, que no deben
ser tomados sin embargo como limitativos.

Ejemplo 1

Se utilizó un reactor tubular enteramente de vidrio,
de una capacidad de 300 cm^3 , provisto de un agitador
25 mecánico y de una envoltura térmica, secado previamente
por calor en corriente seca de argón y mantenido durante
la ejecución del experimento bajo una ligera sobrepresión
de argón (20-30 torr con respecto a la presión atmosférica).

412650



En este aparato se condensaron 80 cm³ de CH₃Cl y luego se introdujeron 28,4 g de isobutileno, 0,84 g de isopreno y 2 mmoles (0,254 cc) de AlEt₂Cl, manteniendo la temperatura a -40°C por medio de un baño termostático.

5 A la mezcla de reacción se añadieron subsiguientemente, mientras se agitaba fuertemente, 0,21 mmoles de 1,3,5-trinitrobenceno (con doble cristalización previa a partir del tolueno) disueltos en CH₃Cl, regulando la adición durante un período de 5 minutos, con lo que se
10 obtuvo un aumento de temperatura de 5°C. Se continuó la agitación durante 10 minutos después del final de la adición y entonces se interrumpió la reacción por adición de alcohol metílico a la suspensión de los polímeros que se produjeron. Se obtuvieron 11,4 g de polímero
15 seco (rendimiento = 40 %) que presentó un valor de $[\eta]$ igual a 2,31 dl/g determinado en ciclohexano a 30°C, el cual corresponde a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 510.000, y a un contenido de insaturaciones, determinado iodométricamente, correspondiente
20 al 2,32 % en peso de isopreno.

El polímero obtenido se sometió a vulcanización en placas ranuradas mediante una mezcla de la composición siguiente, preparada en un mezclador de cilindros abierto:

	Polímero	100 partes
25	EPC negro	50 "
	Antioxidante 2246	1 "
	ZnO	5 "
	Acido esteárico	3 "

412650



	Azufre	2 partes
	MB TDS (mercapto-benzotiazol- disulfuro)	0,5 "
5	TMTD (tetrametil-tiuram- disulfuro)	1 "

La mezcla se vulcanizó a 153°C durante 40 y 60 minutos. Las propiedades del producto vulcanizado se incluyen en la Tabla 1; la Tabla 2 muestra como elemento de comparación las propiedades de una muestra típica de caucho
10 butílico comercial determinadas en las mismas condiciones.

Tabla 1

	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm ²)	15	17
	Módulo al 200 % "	28	34
	Módulo al 300 % "	48	56
15	Carga de rotura (kg/cm ²)	218	205
	Alargamiento de rotura (%)	735	640
	Deformación permanente (%)	34	31

Tabla 2

	Tiempo de vulcanización (minutos) x)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm ²)	15	16
20	Módulo al 200 % "	27	33
	Módulo al 300 % "	47	58
	Carga de rotura "	219	210
	Alargamiento de rotura (%)	715	650
	Deformación permanente (%)	29	29

25 x) Caucho butílico Enyay B 218 con un peso molecular viscosimétrico igual a alrededor de 450.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,15 % del peso de

41265



isopreno.

Los resultados obtenidos muestran que el polímero obtenido en este experimento, realizado a una temperatura comprendida entre -38°C y -40°C , presentó en su vulcanización propiedades muy similares a las del caucho butílico comercial, el cual, como es bien sabido, se produce a una temperatura inferior a -100°C .

Realizando de nuevo este experimento sin añadir 1,3,5-trinitrobenceno, no se observó formación alguna de polímero en las condiciones experimentales.

Ejemplo 2

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó como cocatalizador una solución que contenía 0,39 mmoles de 1,3,5-trinitrobenceno disueltos en CH_3Cl y como catalizador 1 mmol (0,127 cc) de AlEt_2Cl . El experimento se realizó a una temperatura de -35°C y la adición del cocatalizador se llevó a cabo durante un período de 4 minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 2°C . Se obtuvieron 10,1 g de polímero seco (rendimiento = 35,6 %) el cual presentó un $[\eta] = 2,13$ dl/g ($\text{PM}_v = 460.000$), y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,62 % en peso de isopreno.

El polímero se sometió a vulcanización de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1, y las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos resultaron similares a las especificadas en la Tabla 1.

412650



Ejemplo 3

En la misma forma especificada en el ejemplo 1, se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de disolvente, monómeros y AlEt_2Cl (0,254 cc). La reacción comenzó a la temperatura de -40°C con introducción gradual de una solución de 0,44 mmoles de 2,4,6-trinitrotolueno (con doble cristalización previa a partir del tolueno) en CH_3Cl por un período de 3 minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 1°C . Se obtuvieron 6,95 g de polímero seco (rendimiento = 24,5 %) teniendo un $[\eta] = 1,87 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 380.000$) y un contenido de isopreno = 2,5 % en peso. Las propiedades del polímero resultaron similares a las indicadas en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se utilizaron como cocatalizador 0,8 mmoles de anhídrido piromelítico (sublimado previamente en vacío) añadido directamente a la mezcla de reacción.

Se observó un aumento de temperatura de 1°C . Después de 10 minutos de agitación se detuvo la reacción y se obtuvieron 10,5 g de polímero seco (rendimiento = 37,0 %).

El polímero mostró un $[\eta] = 1,95 \text{ dl/g}$ ($\text{M}_v = 400.000$) y un contenido de insaturaciones igual a 2,22 % en peso de isopreno.

En la tabla 3 se indican las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos mediante el empleo del

412650



mismo procedimiento experimental descrito para la muestra del ejemplo 1.

Tabla 3

	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
5	Módulo al 100 % (kg/cm ²)	15	16
	Módulo al 200 % "	27	32
	Módulo al 300 % "	45	54
	Carga de rotura (kg/cm ²)	205	206
	Alargamiento de rotura (%)	730	690
10	Deformación permanente (%)	35	33

Comparando los datos de la tabla precedente es posible llegar a la conclusión que las propiedades de dichos copolímeros son muy similares a las de las muestras previamente mencionadas y que corresponden a las características de las muestras del mejor caucho butílico comercial.

Ejemplo 5

Se utilizaron las mismas cantidades de disolvente y de monómero y el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero el catalizador se formó mediante reacción, aparte y a temperatura ambiente, de 2 mmoles de Al Et₂ Cl con 0,24 mmoles de anhídrido piromelítico en 5 cm³ de CH₂ Cl₂ durante 5 minutos.

La adición del catalizador se realizó durante un período de 12 minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 3°C. La reacción se prolongó durante otros 10 minutos y, después de la interrupción de la reacción, se obtuvieron 10,85 g de polímero seco (rendimiento = 38,2 %) que mostró un $[\eta] = 1,84$ dl/g ($\overline{M}_v = 370.000$) y un con-

412650



tenido de insaturaciones igual al 2,35 % en peso de isopreno. Las características físicas y tecnológicas fueron similares a las del ejemplo descrito más arriba.

Ejemplo 6

5 De acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el ejemplo 1 y mediante el empleo de las mismas cantidades de reactivos, la reacción se inició con 0,25 mmoles de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona.

La adición se realizó durante un período de 3 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 3°C. Después de otros 10 minutos de agitación se detuvo la reacción mediante alcohol metílico y se obtuvieron 5,5 g de polímero seco (rendimiento = 19 %) que
10 mostró un $[\eta] = 1,88$ dl/g ($\overline{M}_v = 380.000$), un contenido
15 de insaturaciones igual al 2,20 % en peso de isopreno y unas características similares a las citadas para las muestras precedentes.

Ejemplo 7

Se utilizaron las mismas cantidades de disolvente y
20 de monómero que las descritas en el ejemplo 1; luego se añadieron a la mezcla 0,4 mmoles de anhídrido piromelítico y se llevó la temperatura a -40°C.

La mezcla de reacción, mantenida bajo fuerte agitación, se añadió entonces lentamente con 0,2 mmoles de
25 $TiCl_4$ disueltos en 5 cc de CH_3Cl durante un período de 7 minutos, con lo que se obtuvo un aumento de la temperatura de 4°C. Después de otros 10 minutos de agitación, la reacción se interrumpió mediante alcohol metílico y

412650



se obtuvieron 16,10 g de polímero seco (rendimiento = 56,5 % con un $[\eta] = 1,80$ dl/g ($\overline{M}_V = 360.000$) y un contenido de insaturaciones igual al 3,7 % en peso de isopreno.

5 Debe hacerse notar que el mismo experimento efectuado en ausencia de anhídrido piromelítico produjo un polímero de un $[\eta] = 1,21$ dl/g ($\overline{M}_V = 200.000$), un contenido de isopreno igual 28 % en peso y unas características físicas insatisfactorias para su utilización
10 como elastómero.

Ejemplo 8

Se repitió el experimento precedente, pero se añadió a la mezcla de reacción, antes de la adición del $TiCl_4$, 0,06 mmoles de cloranilo (tetracloro-p-benzoquinona).

15 La adición de $TiCl_4$ (0,2 mmoles disueltos en 5 cc de CH_3Cl) se realizó durante un período de 4 minutos, con lo que se obtuvo un aumento de temperatura de $4^\circ C$. Se obtuvieron 13,05 g de polímero seco (rendimiento = 46,0 %) con un $[\eta] = 1,62$ dl/g ($\overline{M}_V = 310.000$)
20 y un contenido en isopreno igual al 3,2 % en peso.

Ejemplo 9

Utilizando las mismas técnicas que en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar las mismas cantidades de disolvente y de monómero con 2 mmoles de $Al Et O Et Cl$. La
25 temperatura se llevó a $-40^\circ C$ y luego se añadieron lentamente 0,09 mmoles de cloranilo durante un período de 3 minutos, con lo que se obtuvo un aumento de temperatura de $1^\circ C$. Se obtuvieron 3,55 g de polímero seco

412650



(rendimiento = 12,5 %) de un $[\eta] = 1,52$ dl/g
($\overline{M}_V = 285.000$) y un contenido de insaturaciones igual
al 3,05 % en peso de isopreno.

Realizando de nuevo el mismo experimento sin la
5 adición de clorano, no se formó cantidad alguna de
polímero.

Ejemplo 10

El experimento del ejemplo 1 se repitió con la dife-
rencia de que se utilizaron, como catalizador, 2 mmoles
10 de Al Et₂ Br y, como cocatalizador, 0,1 mmoles de
tetrabromo-p-benzoquinona (bromanilo) disueltos en
CH₃Cl. La adición del cocatalizador se llevó a cabo
durante un período de 5 minutos, con lo que se obtuvo
un aumento de temperatura de 2°C.

15 La reacción se detuvo después de 10 minutos, durante
los cuales se realizó de nuevo una agitación y se obtu-
vieron 13,5 g de polímero seco (rendimiento = 47,5 %)
con un $[\eta] = 2,05$ dl/g ($\overline{M}_V = 430.000$), un contenido
de insaturaciones igual a 2,9 % en peso de isopreno y
20 después de la vulcanización propiedades similares a
las indicadas para la muestra del ejemplo 1.

Ejemplo 11

Se utilizaron las mismas cantidades de disolvente y
monómero del ejemplo 1 y se añadieron a la mezcla de
25 reacción 0,1 mmoles de anhídrido piromelítico, llevándose
la temperatura a -40°C.

Seguidamente fueron añadidos lentamente a la mezcla
de reacción 0,1 mmoles de AlEtCl₂, disueltos en 5 cc de

412650



CH_3Cl , durante un período de 4 minutos, con lo que se obtuvo un aumento de temperatura de 2°C .

Se obtuvieron 9,4 g de polímero seco (rendimiento = 33 %) con un $[\eta] = 1,70 \text{ dl/g}$ ($\overline{M}_V = 330.000$)
5 y un contenido de insaturaciones igual al 2,95 % en peso de isopreno.

Realizando de nuevo el mismo experimento sin la adición de anhídrido piromelítico, se obtuvo un polímero de un $[\eta] = 1,10 \text{ dl/g}$ ($\overline{M}_V = 175.000$), un contenido de
10 isopreno igual al 2,7 % en peso y propiedades completamente insatisfactorias para la utilización del mismo como elastómero.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
15 así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constatar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de
20 Patente Nº 21727 A/72, depositada en Italia en 11 de Marzo de 1972, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los 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
25 reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia

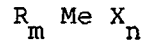
Handwritten signature or initials.

412650



de un sistema catalizador que comprende:

a) un compuesto organometálico que tiene por fórmula general:



5 en la que R es un radical monovalente, alquilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo, alquil arilo, que posee de 1 a 12 átomos de carbono;

Me es un metal seleccionado entre Al, Ti, Sn, V, Zn, B, Pb, W, Zr, As, Bi y Mo;

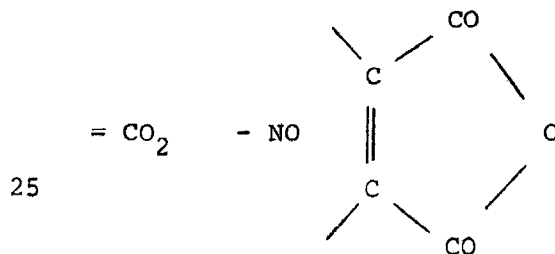
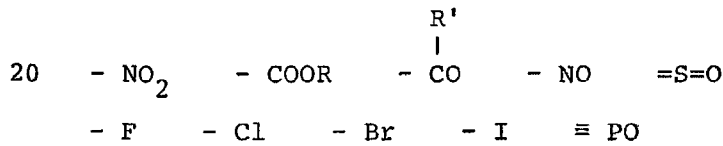
10 X es un halógeno, hidrógeno, o un grupo alcoxi o éster;

m puede ser cero o un número entero comprendido entre 1 y 4;

n es un número que oscila entre 1 y 5; y

15 m + n es la valencia del metal Me; y

b) un compuesto orgánico que posee de 1 a 24 átomos de carbono y que contiene uno o más grupos funcionales seleccionados de entre los siguientes:



y que tiene un valor de afinidad electrónica comprendido

etc

412650



Y COPOLIMEROS DE ISOBUTILENO,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de veintiuna hojas mecanografiadas
por una sola cara.

BARCELONA, 9 de Marzo de 1973.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p.p. fac. F. Ferragutia León

me