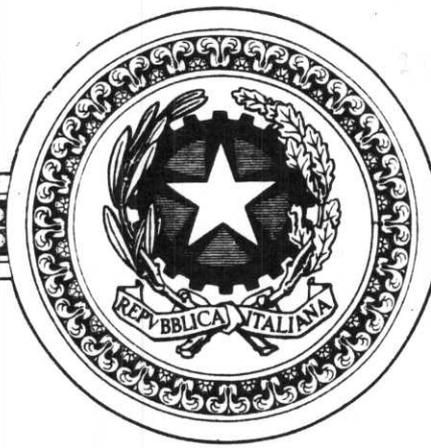


317

N.º 756535



U. 565

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI MONTECATINI EDISON S.p.A.		Stato ITALIA
Emittente SPEB - BREV SEZIONE BREVETTAZIONE MARCHI E CONSULENZE		Ns. rif.: U.565
Argomento: Polimerizzazione del butadiene in presenza di idrocarburi alifatici.		Eventuale rif. licenziante
		FC/sc
Vi comunichiamo che il caso in riferimento ha dato luogo a un brevetto di cui Vi forniamo i dati. Distinti saluti. B R E V E T T I		
Titolare MONTECATINI EDISON S.p.A. SOC. MONTECATINI - MILANO.		
Inventore Prof. Giulio Natta, Dott. Antonio Carbonaro, Dott. Alberto Lionetti, e Prof. Lido Parri.		
Titolo "Procedimento di polimerizzazione del butadiene a polibutadiene avente sostanzialmente struttura 1,4 cis."		
Data deposito 7/4/1965	N. di dep. provv. 3240	N. di classifica 7662/65
Priorità		
Data rilascio 1/4/67	Data visione pubblica 1/7/67	N. di rilascio 756.535
Durata anni 15	dal 7/4/65	al 7/4/80
Termine attuazione 1/4/70	Messa in opera formale ===== ogni anni	
Termine pagamento tasse 7/4	con multa 6 mesi dal termine rog.	
Istituto Unificato per le Ric. di Base "G. Donegani" - SEDE e c.p.c. Istituto Ricerche "G. Donegani" - MILANO		DESTINATARIO Spett.le IRI/Sede Istituto DONEGANI/Novara c.p.c. Spett.le BENTONUD (dr. Policastro) DONEGANI Prof. Natta. Inviare copia del dep. descr.
" " " Istituto Ricerche "G. Donegani" - NOVARA		
" " " Sig. Prof. G. Natta -		
" " " D O T T E C		
26/4/1965		
		Milano 6/6/67 cc

C O M M U N I C A Z I O N E I N T E R N A

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento di polimerizzazione del butadiene a polibutadiene avente sostanzialmente struttura 1,4 cis"

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA-MILANO.

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la polimerizzazione del butadiene a polibutadiene costituito da macromolecole aventi almeno il 95% di unità 1,4 cis.

In precedenti brevetti della Richiedente è stata descritta la preparazione di polibutadiene 1,4 cis mediante catalizzatori solubili a base di composti di cobalto, preparati per reazione tra un alluminio dialchilmonocologenuro e un composto di cobalto solubile in idrocarburi quale il cobalto diacetilacetato, il complesso CoCl_2 -piridina, i sali di acidi organici del cobalto, ecc.

Tali catalizzatori sono ordinariamente preparati e impiegati in presenza di un solvente idrocarburico costituito da idrocarburi aromatici (particolarmente da benzolo) o da miscele di idrocarburi alifatici e aromatici contenenti almeno il 50% di idrocarburi aromatici.

Normalmente non vengono impiegati come mezzo di reazione idrocarburi alifatici, come ad esempio n-eptano, in quanto essi portano alla formazione di polimeri aventi basso titolo di cis, basso peso molecolare e pessime caratteristiche di

lavorabilità.

Recentemente (v.J. Polymer Science, parte C n.4 387 (1964))
é stata descritta la polimerizzazione del butadiene mediante
catalizzatori ottenuti da composti di cobalto e composti allu-
minio-organici contenenti ponti di ossigeno. Anche questi ca-
talizzatori, tuttavia, vengono preparati e impiegati in pre-
senza di idrocarburi aromatici. Nelle condizioni descritte
non si osserva alcun vantaggio rispetto ai procedimenti noti
in precedenza; anzi, a parità di tempo si hanno conversioni
nettamente più basse.

Si è ora constatato secondo la presente invenzione che questi
catalizzatori possono essere sorprendentemente impiegati con
vantaggiosi risultati anche in presenza di mezzi di reazione
costituiti esclusivamente da idrocarburi alifatici.

Si é anzi osservato che la polimerizzazione può essere effet-
tuata non solamente in idrocarburi alifatici saturi come
l'eptano, l'esano ecc, ma anche in particolari idrocarburi
insaturi come butene-2 cis.

Quest'ultimo fatto era assolutamente imprevedibile dato che
altri idrocarburi contenenti doppi legami interni, come per
esempio il cicloottene e il cicloottadiene, impediscono la
polimerizzazione.

Operando in solventi alifatici, secondo il procedimento qui
rivendicato, si ottengono polibutadieni privi di gelo, aven-
ti eccellenti caratteristiche di lavorabilità e costituiti

da macromolecole aventi almeno il 95% di unità 1,4 cis.

Questi polibutadieni possiedono sempre un peso molecolare molto elevato, come è dimostrato dal fatto che essi hanno una viscosità intrinseca sempre superiore o, almeno, pari a 1,5. Come costituenti catalitici si impiegano composti o complessi di cobalto preferibilmente solubili nei solventi alifatici usati per la polimerizzazione come, per esempio, triacetil-acetonato, tribenzoilacetonato, 2-etilesanoato, cobalto stearato-piridina, complessi carbonilici.

Possano pure essere impiegati composti di cobalto insolubili come ditiocarbammato e xantogenati e complessi di CoCl_2 oltre che con basi organiche del tipo della piridina anche con composti azotati in genere, come ammine alifatiche varie, diammine, acetammide, dimetilformammide, anilina e altre ammine aromatiche, fenil idrazina, aldossime e chetossime e composti del tipo del pirrolo, della morfolina, ecc.

Si possono pure impiegare complessi ottenuti mediante combinazioni di sali di cobalto con alcoli, chetoni, nitrili, fosfine, arsine, stibine, fosfati o fosfiti alchilici o alchilarilici.

Per la preparazione del catalizzatore, i composti di Co sopraindicati vengono fatti reagire con composti alluminio-organici costituiti dal prodotto di reazione tra un composto di formula generale $\text{AlR}'\text{R}''\text{Cl}$, dove R' e R'' sono gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici, e H_2O in rapporto molare

$\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 2:1$.

La reazione tra H_2O e il composto di alluminio può essere effettuata come descritto nel già citato articolo su J. Polymer Science oppure con altre tecniche, per esempio facendo gorgogliare un gas inerte umido in seno al composto di alluminio. Il prodotto di reazione, impiegato come componente catalitico, viene qui chiamato per _____ comodità con il nome convenzionale di cloroalchil- (o aril-) di-alluminio -ossano.

Questo prodotto è assai più stabile e meno sensibile all'aria e all'umidità dei composti alluminio-organici comunemente impiegati come componenti catalitici; il suo uso offre quindi indubbi vantaggi dal punto di vista pratico.

Generalmente, la reazione tra il composto di cobalto e il composto di alluminio viene effettuata nello stesso idrocarburo impiegato come mezzo di polimerizzazione; si può tuttavia far avvenire questa reazione in assenza di solventi o in presenza di poco solvente idrocarburico.

Generalmente, il catalizzatore impiegato secondo la presente invenzione è molto solubile nei solventi idrocarburici in genere, in particolare in quelli alifatici impiegati come mezzo di polimerizzazione. La sua solubilità è notevolmente superiore a quella dei catalizzatori noti, ottenuti a partire da alluminioalchilalogenuri e composti di cobalto.

Il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di cobalto nel catalizzatore non è critico; esso può variare

tra 5:1 e 1000:1, preferibilmente tra 50:1 e 200:1.

La concentrazione del catalizzatore nel mezzo di polimerizzazione, espressa come concentrazione del composto di cobalto, è sempre assai bassa e può variare tra 0,005 e 0,5 millimoli per litro di solvente. La resa di polimero per unità di peso di catalizzatore impiegato è pertanto sempre molto elevata. Come si è più sopra scritto, la polimerizzazione secondo la presente invenzione avviene in un mezzo di reazione costituito da idrocarburi alifatici.

La polimerizzazione, in particolare, può essere condotta in presenza di idrocarburi alifatici saturi aventi un punto di ebollizione superiore o pari a 30°C, preferibilmente superiore o almeno pari a 50°C. Il butadiene in questo caso può essere impiegato sia allo stato puro sia in miscela con gli altri idrocarburi che costituiscono la "frazione C₄" proveniente dal cracking del petrolio, purchè esente da isobutene. Operando in queste condizioni si ottengono polibutadieni aventi un titolo in unità 1,4 cis superiore al 95%, i quali risultano completamente solubili in solventi idrocarburici e sono quindi esenti da gelo. E' da sottolineare il fatto che operando nelle stesse condizioni con catalizzatori preparati da alluminio alchilalogenuri si ottengono polibutadieni i quali, oltre ad avere un titolo in unità 1,4 cis troppo basso risultano, in generale, anche a basso peso molecolare oppure, quando ad alto peso molecolare, essi sono gelifica-

ti, il che li rende inadatti ad un impiego pratico.

Impiegando nel procedimento della presente invenzione idrocarburi alifatici saturi aventi un punto di ebollizione inferiore a 30°C, ad esempio n-butano, si ottengono prodotti che, pur avendo un titolo in unità 1,4 cis sufficientemente elevato, sono sempre parzialmente o totalmente gelificati.

L'impiego di idrocarburi alifatici saturi come mezzo di polimerizzazione è particolarmente vantaggioso per la maggior purezza, il minor costo e la maggior facilità di ricupero di questi idrocarburi, rispetto a quelli aromatici.

La polimerizzazione può anche essere fatta avvenire, secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, in un mezzo di reazione costituito da Θ contenente almeno il 20% di butene-2 cis.

La diversità e la superiorità dei catalizzatori oggetto della presente invenzione, rispetto ai catalizzatori noti preparati da alluminio alchilalogenuri, è messa in evidenza dal fatto che questi ultimi, impiegati in buteni-2, non forniscono praticamente polimero.

Impiegando come solvente, con i catalizzatori del presente ritrovato, butene-1 anziché butene-2 cis, si sono ottenuti polibutadieni gelificati, come prima riscontrato nel caso del butano. Si possono tuttavia impiegare solventi costituiti da miscele di buteni-2 con butene-1 e/o butano purché il contenuto in butene-2 cis sia almeno del 20% e quello in

butene-1 e/o butano non superi il 20% circa rispetto alla miscela totale di polimerizzazione.

L'impiego di buteni é particolarmente vantaggioso nel caso in cui per la polimerizzazione si usi butadiene ottenuto dai buteni mediante deidrogenazione. La miscela grezza che si ottiene dalla deidrogenazione, contenente sia butadiene che i buteni non convertiti, é di difficile separazione.

Secondo la presente invenzione essa può essere usata direttamente nella polimerizzazione; sarà solo necessario eliminare da tale miscela l'isobutene mediante un semplice trattamento con acido solforico.

La polimerizzazione secondo la presente invenzione può essere condotta a temperature comprese tra -30 e $+80^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -5 e $+30^{\circ}\text{C}$.

Qualora lo si desideri é possibile impiegare regolatori del peso molecolare di per sé noti, quali ad esempio l'etilene, il cicloottadiene 1,5 ecc.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti dati a puro titolo indicativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

In questo esempio come in tutti gli altri qui riportati, si opera in atmosfera inerte (N_2 secco).

La polimerizzazione viene effettuata in recipiente di vetro costituito da un provettone da 100 cm^3 , munito di un rubinetto laterale e di un cono smerigliato superiore.

Nel provettone vengono introdotti:

esano tecnico (p.e. 67-69°C)	cm ³ 70
Co triacetilacetato	g 0,0016
cloro-etil-dialluminossano	g 0,1
butadiene (titolo \geq 98%)	g 19,5

Dopo 25 minuti di polimerizzazione a temperatura ambiente, la soluzione diventa notevolmente viscosa. Il polimero viene coagulato versandone la soluzione in un eccesso di alcool metilico. Si ottengono g 2,3 di prodotto avente le seguenti caratteristiche:

titolo in unità 1,4 cis (spettrografia IR): 97,8%

$[\eta] = 5,3 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ in toluolo a 30°C.

ESEMPIO 2

Operando nelle stesse condizioni descritte nell'esempio 1, viene polimerizzata una miscela così costituita:

esano tecnico	cm ³ 85
Co triacetilacetato	g 0,0035
butadiene	g 9,7
cloro-etil-dialluminossano	cm ³ 0,15

La prova è mantenuta per un'ora a 20°C; viene quindi arrestata ed il polimero viene coagulato con metanolo. Si ottengono g 6,2 di prodotto avente un titolo in unità 1,4 cis del 98,6% e una $[\eta]$ pari a $2,9 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ (a 30°C in toluolo).

ESEMPIO 3

In un provettone da 100 cm³, del tipo descritto nell'esempio

1, vengono sciolti g 0,0018 di Co triacetilacetato in 50 cm³ di n-esano.

Successivamente vengono aggiunti g 32 di "frazione C₄", miscela di idrocarburi volatili proveniente dal cracking del petrolio e avente la seguente composizione:

butadiene	30%	butene-1	17,5 %
n-butano	23%	butene-2 cis	9,1 %
butene-2 trans	17,8%	isobutano	2,1 %
etano, propano, propilene, penteni,			
ciascuno	< 0,1%	isobutene	0,35 %

Infine vengono introdotti g 0,1 del composto metallorganico di Al (cloro-etil-dialluminossano). La polimerizzazione, mantenuta a 14°C, è durata 1 ora. Polimero ottenuto: g 10,6 - Contenuto in unità 1,4 cis (analisi IR): 96,7% . $[\eta] = 1,59 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in toluolo a 30°C).

ESEMPIO 4

In un recipiente da 200 cm³ del tipo descritto nell'esempio 1, seguendo la solita tecnica, vengono posti a reagire:

n-eptano tecnico	cm ³	100
Butadiene	g	28
Co triacetilacetato	g	0,0035
cicloottadiene 1,5 (come regolatore del peso molecolare)	cm ³	0,2
cloro-isobutil-dialluminossano	cm ³	0,1

Il provettone viene subito immerso in un bagno a 0°C e mantenuto a questa temperatura per 2 ore. Alla fine per aggiunta di un eccesso di metanolo, viene coagulato il polimero che allo stato secco pesa g 11,2. L'analisi IR rivela un contenuto del 97,8% di unità 1,4 cis.

La $[\eta]$ è risultata di 3,95 · 100 cm³/g (in toluolo a 30°C).

Il prodotto è stato vulcanizzato a 150°C per 40' usando per 100 parti di polimero gli ingredienti seguenti (le parti sono in peso):

fenil-beta-naftilammina	1
acido laurinicco	2
ZnO	5
cicloesilbenzotiazilsulfenamide	1,2
disolfuro di morfolina	1,2

Il prodotto vulcanizzato possiede le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	150	kg/cm ²
allungamento a rottura	1000	%
modulo al 300 %	11	kg/cm ²

Impiegando 1,8 parti di disolfuro di morfolina invece di 1,2 parti si ottiene per vulcanizzazione un prodotto avente le caratteristiche seguenti:

carico di rottura	130	kg/cm ²
allungamento a rottura	860	%
modulo al 300 %	15	kg/cm ²

ESEMPIO 5

La polimerizzazione viene condotta in un pallone di vetro da cm^3 250 munito di 3 coni smerigliati, su uno dei quali viene posto un agitatore a palette e su un altro un refrigerante raffreddato a -78°C mediante circolazione di liquido. L'introduzione dei reattivi avviene in quest'ordine:

n-eptano tecnico	cm^3	50
Co triacetilacetato	g	0,0015
butadiene	g	35
cloro-etildialluminossano	cm^3	0,1

La soluzione ottenuta viene mantenuta in agitazione per 30'.

Dopo coagulazione con metanolo si ottengono g 4,2 di polimero il cui titolo è del 97,5% in unità 1,4 cis $[\eta] = 4,8 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ (determinata in toluolo a 30°C).

ESEMPIO 6

In un provettone da 100 cm^3 (v. esempio 1), vengono introdotti:

Co-2-etilesanoato	g	0,0015
ligroina (p.e. $80-120^\circ\text{C}$)	cm^3	50
"Frazione C ₄ " (composizione riportata nell'esempio 3)	g	32
cloro-etil-dialluminossano	g	0,1

La soluzione risultante viene mantenuta a 20°C per 1 ora, quindi versata in circa 200 cm^3 di alcool metilico. Il polimero coagulato e seccato sotto vuoto pesa g 8,5, ed ha il 96% di unità 1,4 cis.

ESEMPIO 7

In un provettone da 50 cm³ vengono introdotti;

Co 2-etilesanoato	g	0,0015
butano (condensato a -20°C)	cm ³	35
butadiene (condensato a -20°C)	cm ³	15

Dopo dissoluzione del composto di Co nella miscela liquida, vengono aggiunti cm³ 0,06 di cloro-etil-dialluminossano. Il provettone viene immerso in bagno a 0°C e ivi mantenuto per 2 ore. Si osserva la graduale formazione di polimero insolubile che alla fine della prova ingloba tutto il solvente. Coagulando con metanolo si ottengono g 6,1 di prodotto che risulta completamente insolubile in benzolo e negli altri comuni solventi organici.

ESEMPI 8-11

Questa serie di prove eseguite in parallelo nelle stesse condizioni ha lo scopo di confrontare il comportamento di diversi catalizzatori al Co preparati da diversi composti Al-organici nella polimerizzazione del butadiene in solvente alifatico.

In un provettone da 250 cm³, vengono introdotti cm³ 115 di eptano nel quale vengono sciolti g 0,0035 di Co triacetilacetato e, dopo raffreddamento a 0°C, g 30 di butadiene.

La soluzione risultante viene suddivisa in quattro aliquote da 40 cm³ ciascuna, per trasferimento in quattro provettoni da 100 cm³ del tipo già descritto nell'esempio 1;

Mantenendo a 0°C i quattro recipienti, vengono aggiunti cm³ 0,05 rispettivamente di Al(C₂H₅)₂Cl (es. 8), Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ (es. 9), Al(C₂H₅)Cl₂ + 0,03 cm³ di tiofene (es. 10) e di cloro-etil-dialluminossano: es. 11.

Le polimerizzazioni vengono protratte per 15 ore a 0°C, ed infine arrestate con alcool metilico. I polimeri ottenuti hanno le caratteristiche riportate in tabella:

esempio N°	Al-Alchile	polimero			Osservazioni
		g	cis %	$[\eta]$	
8	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,1	58	0,26	polimero di aspetto oleoso
9	Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ₃	2,5	90,5	0,69	polimero di aspetto oleoso
10	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ + tiofene	3,8	insolubile		solo l'8% del polimero è solubile in benzolo
11	cloro-etil-di- alluminossano	3,2	98,6	3,2	

ESEMPIO 12

In un provettone, del tipo descritto nell'esempio 1, raffreddato a -20°C, vengono condensati 75 cm³ di butene-2 cis e 25 cm³ di butadiene. A questa miscela vengono aggiunti g 0,0025 di Co triacetilacetato e, quando questo si è completamente disciolto, g 0,2 del composto organometallico cloro-etil-dialluminossano. La soluzione risultante viene subito immersa in un bagno a 0°C. Già dopo 15' si raggiunge una viscosità notevolmente elevata.

Si coagula in metanolo (100 cm³) il polimero ottenuto: g 7,3.

L'analisi IR rileva un titolo del 97,7% di microstruttura
1,4 cis.

La $[\eta]$, determinata in toluolo a 30°C, è risultata pari a
3,76 . 100 cm³/g.

ESEMPIO 13

In condizioni analoghe a quelle dell'esempio 12, vengono con-
densati a -20°C in un provettone da 50 cm³, cm³ 30 di bute-
ne-2-cis e cm³ 10 di butadiene. Nella miscela vengono quindi
disciolti g 0,0012 di Co triacetilacetato e cm³ 0,1 di
Al(C₂H₅)₂Cl.

La soluzione che ne risulta viene mantenuta per 15 ore a 0°C.
Si forma poco polimero che precipita nello stesso ambiente
di polimerizzazione. Il prodotto seccato (< 0,1 g) ha un
aspetto pulverulento ed è insolubile nei solventi organici.

ESEMPIO 14

Si è operato esattamente come descritto nell'esempio 12, se-
mplicemente sostituendo il butene-2 cis con butene-1. La po-
limerizzazione è stata protratta per 60'. Il polimero (g
13,5) coagulato come già detto risulta completamente gelifi-
cato e insolubile nei comuni solventi organici.

ESEMPIO 15

In questa prova, il solvente di polimerizzazione è costituito
da una miscela di butene-2 trans e di butene-2 cis.

In un provettone di vetro da 100 cm³ vengono condensati a
-20°C:

butene-2 trans	cm ³	50
butene-2 cis	"	25
butadiene	"	25

Dopo aver disciolto in questa miscela 3 mg di Co triacetil-acetonato, viene aggiunto il composto organometallico (cloro-etildialluminossano: cm³ 0,2). La polimerizzazione, condotta a 10°C, ha la durata di 20'.

Il polimero viene isolato per coagulazione in 100 cm³ di metanolo: ottenuti g 10,7. Unità 1,4 cis %: 96,7 (analisi IR).

$[\eta]$ (in toluolo a 30°C) = 1,51 . 100 cm³/g.

ESEMPIO 16

Come solvente di polimerizzazione viene usata una miscela di buteni così costituita:

butene-2 trans	cm ³	20
butene-2 cis	"	10
Butene-1	"	10

In questa miscela, raffreddata a -20°C, vengono sciolti:

Co triacetilacetato	g	0,0015
butadiene	g	6,5
cloro-etil-dialluminossano	g	0,1

La soluzione risultante viene subito portata a 0°C e mantenuta per 2 ore a questa temperatura.

Il polimero ottenuto (g 4,5), ha un titolo cis del 96,5% ed una $[\eta]$ pari a 1,55 . 100 cm³/g (a 30°C in toluolo).

ESEMPIO 17

Si opera come descritto nell'esempio 16 ma sostituendo il butene-1 con butano (cm^3 10).

La polimerizzazione è completa dopo circa 90'. Il polimero isolato con la solita tecnica, risulta pari a g 5,8. Analisi IR: 97,2 % di unità 1,4 cis. $[\eta]$: 1,81 . 100 cm^3/g (a 30°C in toluolo).

ESEMPI 18-22

E' stata effettuata una serie di prove tutte nelle condizioni già descritte nell'esempio 1, ma sostituendo il Co triacetilacetato con quantità equimolecolari di Co tribenzoilacetato, Co stearato complessato con piridina, dicobaltoottacarbonile, Co diacetilacetato, CoCl_2 -2-piridina.

I risultati ottenuti, per quanto riguarda le caratteristiche dei polimeri, sono analoghi a quelli riportati nell'esempio 1.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione del butadiene a poli-butadiene ad alto peso molecolare, sostanzialmente privo di gelo, costituito da macromolecole aventi almeno il 95% di unità a struttura 1,4 cis mediante catalizzatori costituiti dal prodotto di reazione tra

a) composti di cobalto e

b) il prodotto di reazione tra un composto di formula generale $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{Cl}$, dove R^1 e R^2 sono gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici, e H_2O in rapporto molare $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}=2:1$

caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione essenzialmente costituito da idrocarburi alifatici, detti idrocarburi essendo scelti fra

- 1) idrocarburi alifatici saturi aventi un punto di ebollizione superiore o pari a 30°C, preferibilmente superiore o almeno pari a 50°C,
- 2) butene-2 cis o miscele di idrocarburi alifatici contenenti almeno il 20% di butene-2 cis.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione costituito da n-eptano o miscele di eptani isomeri.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in un mezzo di reazione costituito da n-esano o miscele di esani isomeri.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in un mezzo di reazione costituito da ligroina.

5. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta impiegando come monomero anziché butadiene puro la frazione C₄ deisobutenizzata.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato

dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in un mezzo di reazione costituito da butene-2 cis.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in un mezzo di reazione costituito da una miscela di butene-2 cis e butene-2 trans in cui il butene-2 cis è contenuto per almeno il 20%.

8. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 7, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in un mezzo di reazione comprendente non più del 20% di butene-1 e/o di butano.

9. Polibutadiene ad alto peso molecolare, sostanzialmente privo di gelo, costituito da macromolecole aventi almeno il 95% di unità a struttura 1,4 cis ottenute con il procedimento di una o più delle rivendicazioni precedenti.

10. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione del polibutadiene secondo la rivendicazione 9.

11. Manufatti costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 10.

Milano,

FC/ga