

CASE U.390/a



288262

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

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

* * *

MEMORIA DESCRIPTIVA

En una anterior patente de la solicitante (patente
belga nº 619.877) se describen nuevos productos lineales
de peso molecular elevado. Más particularmente en la cita-
da patente se reivindican nuevos copolímeros lineales y de
peso molecular elevado del etileno con cicloolefinas y un
procedimiento para prepararlos.

Ahora se ha descubierto que por el procedimiento
reivindicado en la citada patente es también posible pre-
parar copolímeros de 3 o más componentes, constituidos por:



22

288262

- I) unidades monoméricas derivadas del etileno,
- II) unidades monoméricas derivadas de una cicloolefina o de una alquilocicloolefina que contenga 4 a 6 átomos de carbono en el anillo y
5. III) unidades monoméricas derivadas de una o más alfa-olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$ (donde R es un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono).

10. Este resultado no podía preverse porque se sabe que las cicloolefinas no dan, con los catalizadores que se describen a continuación ni con otros tipos conocidos de catalizadores, polímeros de peso molecular elevado constituidos por anillos cicloalifáticos encadenados.

15. Únicamente efectuando la copolimerización de las cicloolefinas con etileno se han podido obtener como es descrito en la patente principal, productos poliméricos de peso molecular elevado provistos de unidades derivadas de las mencionadas cicloolefinas. Esto se debe probablemente al hecho de que los átomos de carbono etilénicos, al no tener
20. otros substituyentes que los átomos de hidrógeno de pequeño tamaño estérico ligados a los átomos de carbono del enlace doble, insertándose en la cadena en crecimiento entre dos unidades monoméricas derivadas de la cicloolefina reducen
25. notablemente los impedimentos estéricos que impiden la adición directa de una unidad cicloolefínica a otra unidad del mismo tipo.

Dado que las alfa-olefinas, como los cicloolefinas, en calidad de substituyente de un átomo de carbono del enlace doble presentan un grupo alquílico, siquiera este ligado a

2 8 8 2 6 2



1963

uno solamente de los átomos de carbono del enlace doble podía preverse, por los motivos estéricos mencionados, un paro en la copolimerización o por lo menos la posibilidad de la copolimerización binaria del etileno con una cicloolefina o del etileno con una alfa-olefina.

5.

La tendencia de estos copolímeros con tres o más componentes a adoptar el aspecto de productos amorfos con caracter elastomérico es más pronunciada en comparación con los copolímeros binarios de la patente principal, por la presencia contemporánea de tres (o más de tres) unidades monoméricas diferentes, que, como se sabe, causan gran desorden en la macromolécula lineal.

10.

Como ejemplos no limitativos de alfa-olefinas que pueden usarse en la preparación de los terpolímeros de este invento, cabe mencionar el propileno, el buteno-1, el 3-metil-buteno-1, el penteno-1, el 4-metil-penteno-1, el hexeno-1, etc.

15.

Entre las cicloolefinas que pueden copolimerizarse según este invento, cabe mencionar, por ejemplo, el ciclobuteno, el ciclopentano, el ciclohexeno, el cicloheptano, el cis-cicloocteno, el 4-metilciclopenteno-1, etc.

20.

Los polímeros de 3 o más componentes obtenidos según este invento son sólidos, tienen peso molecular elevado y constan de macromoléculas lineales.

25.

Pueden ser completamente amorfos o tener cristalinidad reducida, del tipo característico del polietileno lineal. Así, por ejemplo, en la preparación de terpolímeros de etileno/propileno/ciclopenteno se obtienen productos amorfos en tanto que el contenido de etileno no exceda del 75% en moles.

30E

288262



- Los polímeros amorfos con 3 o más componentes²² obtenidos según este invento son extraíbles por completo con el n-heptano hirviente. El éter etílico hirviente por el contrario, solo extrae una porción del producto bruto. El contenido molar de monómeros en la fracción extraíble con éter hirviente no difiere notablemente del contenido de la fracción insoluble en éter etílico hirviente, pero extraíble con n-heptano hirviente, y del contenido del polímero bruto.
- 5.
10. Esto confirma que cada macromolécula consta en realidad de unidades monoméricas derivadas de la polimerización de todos los monómeros empleados, o sea que los productos objeto de este invento consisten en terpolímeros, cuaterpolímeros, etc., y no en mezclas de homo- o copolímeros binarios.
- 15.
- Los catalizadores utilizables en el mencionado procedimiento de copolimerización pueden prepararse a base de compuestos de vanadio y de compuestos metalorgánicos de metales de los grupos Ia, IIIa, del sistema Periódico de Mendeleiev.
- 20.
- Se usan de preferencia los sistemas catalíticos que se dispersan coloidalmente o se disuelven por completo en la fase líquida donde se desarrolla la reacción de copolimerización.
- 25.
- Como ejemplo no limitativo de compuestos de vanadio que pueden usarse en la preparación del catalizador, cabe mencionar:
30. VCl_4 , VOCl_3 , triacetilacetato de vanadio, diacetilacetato de vanadilo y ortovanadato de etilo.



288262

Como compuesto metalorgánicos cabe usar, por ejemplo:

5. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$; $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9)$; $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{X}_2]_2\text{Y}$ donde X = halógeno e Y es un compuesto donador de electrones (por ejemplo, aminas secundarias o terciarias), una sal de ónium o un haluro alcalino, etc.

10. Los sistemas catalíticos preferidos se preparan a base de tetracloruro u oxiclорuro de vanadio y alquiles de aluminio, o a base de triacetilacetato de vanadio y monohaluros de dialquil-aluminio.

15. En lugar del triacetilacetato de vanadio, pueden usarse también con resultados satisfactorios el diacetilacetato de vanadio, los cloroacetilacetatos de vanadio o los ortovanadatos de alquilo.

20. La copolimerización según este invento puede efectuarse en una gama de temperaturas bastante amplia, por ejemplo de -80°C a $+100^\circ\text{C}$, y de preferencia de -50°C a $+50^\circ\text{C}$.

La copolimerización puede efectuarse en presencia de un disolvente inerte constituido por un hidrocarburo alifático o aromático o en ausencia de dichos disolventes.

25. Para obtener copolímeros de la composición más homogénea posible, es conveniente mantener constante la proporción entre las concentraciones durante la reacción de copolimerización.

30. Para este fin puede ser conveniente efectuar la copolimerización en continuo, cargando y descargando continuamente o haciendo circular con coeficientes especiales

288262

22



suficientemente elevados la mezcla de monómeros que ha de copolimerizarse.

5. Los nuevos productos poliméricos objetos de este invento pueden usarse en el campo de los elastómeros; en particular, los que contienen escasa cantidad de insaturación olefínica derivada de unidades cicloolefínicas de anillo abierto pueden vulcanizarse con los métodos empleados comunmente para los polímeros de insaturación escasa.

EJEMPLO 1.

10.

El aparato para la reacción está constituido por un tubo de ensayo de vidrio, de 500 cc, provisto de tubos para admisión y descarga de gas, agitador mecánico y camisa termométrica. El tubo de admisión de gas llega hasta el fondo del recipiente y termina por un diafragma poroso.

15.

De este recipiente se extrae por completo el aire y se le substituye por nitrógeno.

Luego se mantiene el aparato de la reacción a -30°C .

20.

Se introducen 50 cc de n-heptano anhidro y 50 cc de ciclopenteno radiactivo, marcado con ^{14}C y se satura esta solución a la temperatura de -30°C introduciendo, a la velocidad de circulación de 100 litros normales por hora, una mezcla que contiene propileno y etileno en la proporción molar de 2:1.

25.

Se prepara el catalizador bajo nitrógeno, a la temperatura de -30°C , por mezcla de una solución de 9 milimoles de tri-n-hexil-aluminio en 20 cc de n-heptano anhidro con una solución de 3,6 milimoles de tetracloruro de vanadio en 20 cc de n-heptano anhidro.

30.

El catalizador se introduce en el aparato de reac-



288262

ción inmediatamente después de preparado. La mezcla de etileno y propileno se suministra continuamente a la velocidad de 100 litros normales por hora.

5. 30 minutos después de introducir el catalizador, se interrumpe la reacción por adición de 20 cc de metanol,

Se purifica el producto por tratamientos sucesivos, bajo nitrógeno, con ácido clorhídrico acuoso y con agua. Luego se coagula el producto por completo con un exceso de mezcla de acetona y metanol.

10. Después de secado en vacío, el producto asciende a 4,5 g de un sólido blanco, de aspecto cauchoso y que aparece completamente amorfo en el examen con los rayos X.

15. Este producto contiene 12,5% en moles de ciclo-penteno, según determinación en análisis radioquímico. La proporción molar de etileno a propileno, determinada por análisis con rayos infrarrojos, es aproximadamente de 1.

El copolímero así obtenido es completamente extraí-ble con n-heptano hirviendo y tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 1,6.

20.

EJEMPLO 2.

Se emplea el aparato descrito en el Ejemplo 1.

25. El aparato para la reacción, evacuado y mantenido bajo nitrógeno, se termostatiza a -30°C. Se introducen en él 100 cc de ciclopenteno radiactivo (marcado con ^{14}C) y luego se satura este monómero a la temperatura de -30°C haciendo pasar por él, a la velocidad de 100 litros normales por hora, una mezcla que contiene propileno y etileno en la proporción molar de 4:1.

30.

Mientras tanto se prepara el catalizador, bajo



288262

22

nitrógeno y a la temperatura de -30°C , mezclando 2,8 milimoles de triacetilacetato de vanadio y 14 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en 30 cc de tolueno anhidro.

5. Al cabo de 1 hora se obtienen 5,5 g de terpolímero de etileno/propileno/ciclopenteno, que contiene 8,5% en moles de ciclopenteno, según determinación por análisis radioquímico.

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

10. El producto así obtenido resulta completamente extraíble con n-heptano hirviendo y aparece amorfo en el examen con los rayos X.

EJEMPLO 3.

15. Actuando en las condiciones del Ejemplo 1, se usan 50 cc de ciclo-hepteno en lugar de ciclopenteno.

20. Al cabo de 1 hora se obtienen 3,5 g de terpolímero de etileno/propileno/cicloheptano. El producto así obtenido resulta completamente extraíble con n-heptano hirviendo y aparece amorfo en el examen con los rayos X.

EJEMPLO 4.

25. El aparato para la reacción está constituido por un matraz de 3 cuellos y 100 cc de capacidad, provisto de agitador y tubos de admisión y descarga de gas.

En este aparato, mantenido a -20°C , se introducen 20 cc de ciclopenteno.

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



203282

molar de 1:2.

5. El catalizador se forma previamente en un matraz de 100 cc a -20°C y bajo nitrógeno por reacción de 1 molimol de tricloruro de vanadilo y 2,5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro.

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

10. La mezcla de etileno y propileno se carga y descarga continuamente a la velocidad de 200 litros normales por hora.

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

15. El producto se purifica en un embudo separador, bajo nitrógeno, por tratamientos repetidos con ácido clorhídrico acuoso y luego con agua y por último se coagula con acetona.

20. Después de secar en vacío, se obtienen 2 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

25. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de insaturaciones (banda alrededor de 6,1 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona comprendida entre las 13,3 y 14 micras).

30. 100 partes en peso del copolímero se mezclan en una mezcladora de rodillos para laboratorio con 1 parte de fenilbetanaftilamina, 2 partes de azufre, 3 partes de óxido de zinc, 1 parte de disulfuro de tetrametiltiuramo y 0,5



22

partes de mercaptobenzotiazol. 2.38262

Esta mezcla se vulcaniza en una prensa a 150°C durante 60 minutos.

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

resistencia a la tracción	53 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	480%
módulo a 300%	17 kg/cm ² .

10. EJEMPLO 5.

En el aparato de reacción descrito en el Ejemplo 4 se introducen 20 cc de ciclopenteno y 1 milimol de oxitricloruro de vanadio.

15. Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 litros normales por hora una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1.

20. Se hace pasar al aparato reaccional, por sifonación, una solución de 2,5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano. La polimerización se inicia inmediatamente.

La mezcla de propileno y etileno se carga y descarga continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora.

25. 12 minutos después de la introducción del trihexil-aluminio, se interrumpe la reacción añadiendo 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de famil-beta-naftilamina.

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

30. Después de secar en vacío, se obtienen 2,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los



rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

5. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda alrededor de 6,1 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona comprendida en las 13,3 y 14 micras).

El terpolímero de etileno/propileno/ciclopenteno puede vulcanizarse con la mezcla utilizada en el Ejemplo 4.

10. E J E M P L O 6.

En el aparato de reacción descrito en el Ejemplo 4 se introducen 20 cc de ciclopenteno.

15. Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 litros normales por hora una mezcla de etileno y propileno en la proporción molar de 1:2.

20. En un matraz de 100 cc se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro.

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

25. La mezcla gaseosa se carga y descarga continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora. Seis minutos después de iniciada la reacción, se la interrumpe por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

30. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 4.



288262

Después de secar en vacío, se obtienen 3,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviendo.

5. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda alrededor de 6,1 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona comprendida entre las 13,3 y las 14 micras).

10. La vulcanización del terpolímero de etileno/propileno/ciclopenteno se efectúa empleando la mezcla y las modalidades que se han descrito en el Ejemplo 4.

Se obtiene así una lámina vulcanizada de las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	48 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura	520%
	módulo a 300%	15 kg/cm ² .

EJEMPLO 7.

20. En el aparato de reacción descrito en el Ejemplo 4, que se mantiene a -10°C, se introducen 20 cc de ciclopenteno.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 litros normales por hora, durante 15 minutos, una mezcla de buteno-1/etileno en la proporción molar de 3:1.

Se introducen en el recipiente de la reacción 1 milimol de oxocloruro de vanadio y luego 2,5 milimoles de trietil-aluminio.

30. La polimerización se inicia inmediatamente.



288202

5. La mezcla de etileno/buteno-1 se carga y descarga continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora. 15 minutos después de introducir el trietil-aluminio se interrumpe la reacción añadiendo 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 4.

10. Después de secar en vacío, se obtienen 2 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviendo.

15. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda alrededor de 6,1 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras), de grupos etílicos (banda alrededor de 13 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona comprendida entre las 13,3 y las 14 micras).

El terpolímero de etileno/buteno/ciclopenteno puede vulcanizarse con la mezcla del Ejemplo 4.

20. E J E M P L O 8.

En el aparato de reacción descrito en el Ejemplo 1 se introducen 20 cc de dioxhexano radiactivo.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 litros normales por hora una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1.

30. El catalizador se forma previamente en un matraz de 50 cc, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio con 2,5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro.

288262



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

La mezcla de etileno y propileno se hace circular continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora.

5. Cinco minutos después de introducción el catalizador se interrumpe la reacción añadiendo 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 4.

10. Después de secar en vacío, se obtienen 3,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

15. El análisis radioquímico muestra la presencia de ciclohexeno en el polímero.

EJEMPLO 9.

20. En el aparato de reacción descrito en el Ejemplo 4, que se mantiene a -20°C , se introducen 20 cc de cicloocteno radiactivo.

Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 litros normales por hora una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1.

25. En un matraz de 50 cc se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro.

30. El catalizador así preparado se pasa al reactor por sifonación bajo presión de nitrógeno.



MAY. 1963

La mezcla de propileno y etileno se carga y descarga continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora.

5. 20 minutos después de introducir el catalizador, se interrumpe la polimerización añadiendo 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

10. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 4. Después de secar en vacío, se obtienen 4 g de producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

El análisis radioquímico muestra la presencia de cicloocteno.

15.

EJEMPLO 10.

En el aparato de reacción descrito en el Ejemplo 4, que se mantiene a -20°C , se introducen 20 cc de 4-metil-ciclo-penteno-1 radiactivo.

20.

Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 l/h normales por hora una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1.

25.

En un matraz de 50 cc se forma previamente el catalizador, a -20°C y bajo nitrógeno, por reacción de 1 milimol de oxitricloruro de vanadio y 2,5 milimoles de trihexil-aluminio en 10 cc de n-heptano anhidro.

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

30..

La mezcla de propileno y etileno se carga y des-



288262²²
carga continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora.

5. 10 minutos después de introducir el catalizador, se interrumpe la polimerización por adición de 10 cc de metanol que contiene 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

10. El producto se purifica y aísla tal como se ha descrito en el ejemplo 4. Después de secar en vacío, se obtienen 2,8 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviente.

15. El análisis radioquímico muestra la presencia de metil-ciclopenteno. El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de insaturaciones olefinicas.

E J E M P L O 11:

20. En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 4, que se mantiene a -20°C, se introducen 20 cc deciclopenteno.

25. Por el tubo de admisión de gas se introduce y se hace circular a la velocidad de 150 litros normales por hora una mezcla de propileno y etileno en la proporción molar de 2:1. El disolvente se satura con esta mezcla gaseosa y luego se introducen 1 milimol de tetracloruro de vanadio y 2,5 milimoles de trihexil-aluminio.

La mezcla de propileno y etileno se hace circular continuamente a la velocidad de 150 litros normales por hora.

8 minutos después de introducir el catalizador, se interrumpe la reacción por adición de 10 cc de metanol que contienen 0,1 g de fenil-beta-naftilamina.

El producto se purifica y aísla tal como se ha



descrito en el Ejemplo 4. **288262**

Después de secar en vacío, se obtienen 4,5 g de un producto sólido, que aparece amorfo en el examen con los rayos X, tiene aspecto de elastómero no vulcanizado y resulta completamente soluble en n-heptano hirviendo.

5.

El examen espectrográfico infrarrojo muestra la presencia de enlaces dobles (banda alrededor de 6,1 micras), de grupos metílicos (banda en 7,25 micras) y de secuencias metilénicas de diversa longitud (zona entre las 13,3 y las 14 micras).

10.

El terpolímero de etileno/propileno/ciclopenteno se vulcaniza con la mezcla y las modalidades empleadas en el Ejemplo 4. Se obtiene así una lámina de las características siguientes:

15.

resistencia a la tracción	40 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	550%
módulo a 300%	20 kg/cm ² .



NOTA 288252

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 10.314/62 del 23 de mayo de 1962.

5. 1. Procedimiento para preparar copolímeros olefínicos, caracterizado porque se preparan copolímeros fundamentalmente amorfos, que contienen unidades monoméricas derivadas de:
10. a) etileno
- b) una cicloolefina con 4 a 8 átomos de carbono en el anillo, posiblemente substituida con un radical alquílico que contiene 1 a 8 átomos de carbono,
15. c) una alfa-olefina, por lo menos, de la fórmula $CH_2=CHR$, donde R es un alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

20. 2. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en los copolímeros sus macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y del ciclopenteno y contienen algunas insaturaciones.

3. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en los



288262
copolímeros sus macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y del ciclohexano.

5. 4. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros contienen unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y del ciclohexano.

10. 5. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en los copolímeros sus macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y del cicloocteno.

15. 6. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en los copolímeros sus macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas derivadas del etileno, del propileno y del 4-metil-ciclo-penteno-1- y contienen algunas insaturaciones.

20. 7. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en los copolímeros, sus macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas derivadas del etileno, del buteno-1 y del ciclo-penteno y contienen algunas insaturaciones.

25. 8. Procedimiento según se ha definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de un catalizador preparado a base de un compuesto de vanadio y un compuesto organometálico de un metal del grupo IA, II o IIIA del Sistema Periódico.

288262



22 MAY 1963

9. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto de vanadio se elige entre el tetracloruro de vanadio y el triacetilacetato de vanadio.

5. 10. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto organometálico es un monohaluro de dialquil-aluminio.

10. 11. Procedimiento según se ha definido en las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por el hecho de efectuarse a temperatura entre -50°C y $+50^{\circ}\text{C}$.

12. Procedimiento para preparar copolímeros olefinicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veinte hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de mayo de 1963.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JANNE ISERN MIRALLES

R.P.