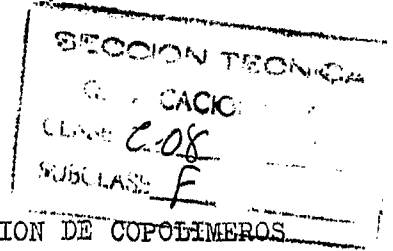


Case U.1061



378113

PATENTE  
DE  
INVENCION



por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS  
DE ETILENO, PROPILENO, 1,3-BUTADIENO Y DICICLOPENTADIENO"  
a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A.,  
residente en MILAN (Italia).

=...=

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros cuaternarios de etileno-propileno-butadieno-diciclopentadieno, lo mismo que al procedimiento para prepararlos por medio de catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

5. En la patente italiana N° 649.678, registrada a nombre de esta peticionaria, se han descrito la copolimerización de etileno, propileno y diciclopentadieno y los copolímeros que así se obtienen. Estos últimos demostraban ser vulcanizables por los métodos convencionales, aunque su rapidez de vulcanización no resultaba suficientemente alta.
- 10.

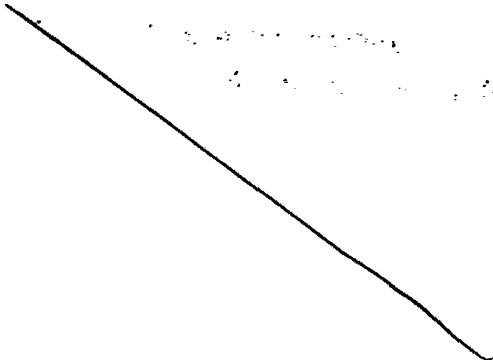
378113



- En las patentes italianas Nº 566.913, Nº 664.769 y Nº 664.770, también a nombre de esta peticionaria, se han descrito la copolimerización de etileno, propileno y butadieno y los copolímeros que aquí se obtienen. También estos copolímeros han demostrado ser vulcanizables por los métodos convencionales; sin embargo, las propiedades mecánicas y elásticas de los productos vulcanizados, cargados con rellenos de refuerzo, han resultado ser inferiores a las de otros productos vulcanizados reforzados, por ejemplo han resultado ser inferiores a las propiedades de los productos vulcanizados reforzados que se obtienen de copolímeros de etileno-propileno-diciclopentadieno.
- 5.
- 10.

- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que los inconvenientes indicados antes pueden eliminarse si, en el curso de la preparación de dichos elastómeros, se usa como comonomero una mezcla de butadieno/diciclopentadieno.
- 15.

- Más particularmente, cuando dicha mezcla está constituida predominantemente por diciclopentadieno resulta posible incrementar considerablemente los rendimientos de polímero respecto a los que son típicos del procedimiento de copolimerización de etileno/propileno/butadieno; además, los polímeros obtenidos muestran gran rapidez de vulcanización, plenamente comparable, por ejemplo, a la de un copolímero de etileno/propileno/etiliden-norborneno.
- 20.

25. La preparación de los copolímeros de etileno/propileno
- 

378113



leno/butadieno/diciclo-pentadieno que se reivindica en esta patente se realiza según los procedimientos ya descritos en las patentes de la peticionaria que se han mencionado antes.

- Más particularmente, dicha polimerización se efectua
5. por medio de catalizadores, de preferencia solubles o muy dispersos en el medio de copolimerización y provistos de halógeno, obtenidos por reacción de:
- (a) un hidruro o un compuesto organometálico de berilio, aluminio o litio-aluminio, como, por ejemplo, dialquilos
10. de berilio, trialquilos de aluminio, tetraalquilos de litio-aluminio, cloruros de alquil-berilio, cloruros (mono-, di- o sesqui-cloruros) de alquil-aluminio, bromuros de fenil-aluminio, monofluoro-trialquilos de litio-aluminio, yoduro de fenil-berilio, etc.;
15. (b) un compuesto de vanadio soluble en hidrocarburos, como, por ejemplo: haluros y oxihaluros de vanadio, alcoholatos y acetilacetatos de vanadio y de vanadilo, y complejos obtenidos de haluros y oxihaluros de vanadio con bases de Lewis.
20. Los catalizadores preferidos son aquellos en los que uno a lo menos de los componentes (a) o (b) utilizados contiene a lo menos un átomo de halógeno.
- La copolimerización se efectua a temperaturas comprendidas entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $+125^{\circ}\text{C}$ , pero preferentemente entre  $-30^{\circ}$
25. y  $+30^{\circ}\text{C}$ , pues en este intervalo particular los catalizadores citados antes muestran mayor actividad y estabilidad.

= 4 =  
378113



La polimerización se efectua en fase líquida, en presencia o ausencia de disolventes de los copolímeros formados, como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos. Pueden usarse también hidrocarburos clorados incapaces de reaccionar con los catalizadores que se empleen, por ejemplo clorobenceno, tetracloroetileno, cloruro de metilo, etc.

Cuando se actua en ausencia de disolventes, el medio líquido de polimerización está constituido predominantemente por la mezcla líquida de etileno/propileno en la cual es insoluble el copolímero así formado. En este caso la polimerización se desarrolla por lo tanto en "suspensión". Para obtener copolímeros con gran homogeneidad de composición, es necesario mantener constante en todo el curso de la polimerización la relación entre las concentraciones de los cuatro monómeros en el medio líquido de polimerización.

Variando esta relación, puede variarse dentro de amplios límites la composición de los copolímeros. Las relaciones molares entre el etileno y el propileno, en la fase líquida, que se prefieren para obtener copolímeros amorfos que contengan menos del 85% molar de etileno están comprendidas entre 1:200 y 1:4.

Utilizando relaciones superiores a 1:4, por lo general se obtienen copolímeros que muestran cristalinidad del tipo polietilénico. El contenido preferido de propileno está comprendido entre 50 y 15% molar; y el contenido de propi-

378113



lino de la suma de los dos dienos está comprendido entre 0,1 y 20% molar.

5. La relación molar preferida entre butadieno y dicloropentadieno en los copolímeros obtenidos está comprendida entre 5:1 y 1:5, aunque pueden lograrse también características de buena vulcanizabilidad con copolímeros que tengan un índice de la relación anterior comprendido entre 1:10 y 10:1.

10. Los copolímeros de este invento tienen estructura lineal, o sea que carecen de ramificaciones largas, como está demostrado por el hecho de que sus propiedades, en particular su comportamiento viscoso, son prácticamente iguales a las de los conocidos copolímeros lineales de etileno/propileno.

15. Los copolímeros de este invento presentan pesos moleculares superiores por lo general a 20.000, o sea que muestran viscosidades intrínsecas, determinadas en tetrahidronaftaleno a 135°C (o en tolueno a 30°C), superiores a 0,5 dl/g.

20. Para contenido de insaturaciones superior al 0,4% molar, los copolímeros obtenidos resultan fácilmente vulcanizables con los métodos usuales de vulcanización, como por ejemplo azufre, aceleradores y negro de humo.

En los ejemplos que siguen se exponen algunas velocidades de vulcanización.



378113

De dichos ejemplos se desprende también que los copolímeros vulcanizados tienen excelentes propiedades fisicoquímicas y dinámicas, plenamente comparables a las de los mejores copolímeros de etileno/propileno/etilideno-  
5. -norborneno.

A causa de estas propiedades, los copolímeros objeto de este invento pueden hallar aplicación en todos los campos en que se emplean los cauchos naturales y otros cauchos sintéticos y pueden fácilmente reemplazar estos últimos. Los ejemplos que siguen se exponen con fines puramente ilustrativos  
10. y sin ningún carácter limitativo.

EJEMPLO Nº 1

El aparato de reacción consiste en un cilindro de vidrio de 8 cm de diámetro y una capacidad de 3000 cc, provisto  
15. de agitador, termómetro y tubos para la admisión y la salida de los gases.

El tubo de admisión para los gases llega al fondo del reactor y termina por un diafragma poroso.

En el aparato, que por inmersión en un baño termotático se mantiene a 5°C, se introducen 1500 cc de tolueno y  
20. 2 cc de ciclopentadieno.

Por el tubo de admisión de gas se introdujo luego en el reactor una mezcla de propileno-etileno-butadieno; estos tres monómeros se hacen circular con la velocidad siguiente:

378113



el propileno a: 450 litros /hora  
el etileno a: 300 litros/hora  
el butadieno a: 2 litros/hora

5. Al cabo de 30 minutos de saturación, se introducen en el reactor 6 milimoles de  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$  y 0,15 milimoles de triacetilacetato de vanadio disueltos en 10 cc de tolueno.

10. Durante la prueba se continua alimentando y descargando la mezcla gaseosa de propileno-etileno-butadieno. Transcurridos 60 minutos desde la introducción del catalizador, se interrumpe la polimerización por adición de 10 cc de metanol.

Luego se purifica el producto en un embudo separador, por medio de lavados repetidos con ácido clorhídrico diluido y después con agua, y por último se le coagula con una mezcla de acetona-metanol.

15. Después de secar en vacío, se obtienen 24,5 g de producto sólido, que resulta amorfo en el examen con los rayos X, tiene el aspecto de un elastómero sin vulcanizar y es completamente soluble en n-heptano hirviente.

20. Examinado por espectrografía infrarroja, el producto muestra contener 43% en peso de propileno, 2% en peso de butadieno y 3% en peso de dicitlopentadieno. La viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) asciende a 98.

25. A continuación se mezclan 100 partes en peso del copolímero con 80 partes de negro de humo ISAF, 55 partes de aceite Flexon 766, 1 parte de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinc, 0,75 partes de mercaptobenzotiazol, 1,5 partes



378113

de monosulfuro de tetrametiltiltiuramo y 1,75 partes de azufre.

Se vulcaniza esta mezcla en una prensa a 150°C y por diferentes tiempos de vulcanización. Las propiedades de los productos vulcanizados pueden verse en la tabla que sigue:

5.	Tiempo en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	230	232	218	216	214	207	202
	Alargamiento en la rotura (%)	680	580	520	520	510	500	480
	Módulo elástico a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	32	42	50	50	50	50	54
10.	Módulo elástico a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	69	84	98	97	100	100	100
	Deformación permanente (%)	36	28	20	18	16	16	16
	△ T Goodrich (°C)			26				

15. El índice △ T Goodrich, en este ejemplo y en los sucesivos, se determinó por medio de un flexómetro Goodrich según las normas ASTM 623 (25 minutos a 100 °C; longitud de carrera: 4,445 mm; 1800 ciclos/minuto; carga sobre la probeta: 10,01 kg/cm<sup>2</sup>; diámetro de la probeta: 1,78 cm; altura de la probeta: 2,54 cm.).

EJEMPLO Nº 2

En este caso se procede como en el Ejemplo 1, pero suministrando el butadieno a la velocidad de 1 litro por hora.

378113



Se obtienen así 28 g de polímero amorfo, que contiene 42% en peso de propileno, 3,4% en peso de dicitopentadieno y 0,4% en peso de butadieno. La viscosidad Mooney asciende a 120.

5. Se vulcaniza el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, Las propiedades del producto vulcanizado se exponen en la tabla que sigue:

	Tiempo, en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	206	242	242	230	230	239	230
10.	Alargamiento en la rotura (%)	800	640	500	460	450	460	430
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	19	40	54	60	65	63	65
	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	37	78	112	120	122	125	125
	Deformación permanente (en %)	40	22	16	12	12	12	12
15.	△ T Goodrich (en °C)			22				

EJEMPLO N° 3

Se repitió aquí la prueba que se ha descrito en el Ejemplo 2.

20. El polímero así obtenido ascendió a 32 g y tenía la composición siguiente:

Contenido de propileno = 42% en peso

= 10 =

378113



Contenido de dicitlopentadieno = 3% en peso  
Contenido de butadieno = 0,4% en peso  
Viscosidad Mooney = 133.

5. Se vulcanizó el polímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados resultaron ser las que constan en la tabla que sigue:

	15	30	60	90	120	180	240
10. Tiempo, en minutos							
Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	215	248	248	224	228	242	240
Alargamiento en la rotura (%)	860	680	540	480	460	460	460
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	19	32	52	53	54	59	64
15. Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	38	64	101	109	113	128	124
Deformación permanente (%)	42	24	18	14	14	14	14
Δ T Goodrich (en °C)							21

#### EJEMPLO N° 4

20. Se procedió en las mismas condiciones del Ejemplo 1, pero suministrando butadieno con el caudal de 0,5 litros por hora. Se obtuvieron 35 g de un producto que contenía 41% en peso de propileno, 2,6% en peso de dicitlopentadieno y 0,15% en peso de butadieno. El índice de viscosidad Mooney fue de

25. 174.

378113



Se vulcanizó luego el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados fueron las que aparecen en la tabla que sigue:

5.	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	198	269	271	255	252	245	257
	Alargamiento en la rotura (%)	780	670	580	500	480	460	480
10.	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	17	34	45	53	52	56	62
	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	37	65	95	112	113	124	130
	Deformación permanente (en %)	36	24	18	12	12	12	10
	△ T Goodrich (en °C)				19			

15. EJEMPLO Nº 5

Se procedió en las mismas condiciones del Ejemplo 1, pero utilizando 0,7 de dicitlopentadieno. Se obtuvieron así 19,6 g de un polímero que contenía 39% en peso de propileno, 2,8% en peso de butadieno y 0,7% en peso de dicitlopentadieno.

20. La viscosidad Mooney ascendió a 102.

Se vulcanizó el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades



378113

de los productos vulcanizados fueron las que aparecen en la tabla que sigue:

	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	240
5.	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	204	240	218	227	231	213
	Alargamiento en la rotura (en %)	680	640	560	570	590	540
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	28	39	41	43	40	41
10.	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	59	83	82	91	85	86
	Deformación permanente en (%)	36	30	24	20	22	20
	△ T Goodrich (en °C)				30		

EJEMPLO Nº 6

15. Se efectuó una prueba de copolimerización de etileno-propileno-butadieno actuando en las mismas condiciones que se han descrito en el Ejemplo 1, y suministrando el butadieno con un caudal de 4 litros por hora.

20. Se obtuvieron 20 g de un producto que contenía 39% en peso de propileno y 4% en peso de butadieno. El índice de viscosidad Mooney fue de 93.

Se vulcanizó el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados resultaron ser las que

378113



aparecen en la tabla que sigue:

	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
5.	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	206	209	212	189	187	181	190
	Alargamiento en la rotura (%)	680	620	630	590	580	580	580
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	30	33	33	35	37	36	35
10.	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	58	67	71	68	71	66	70
	Deformación permanente (en %) $\Delta$ T Goodrich	42	30	32	30	30	26	28
								38

Como se desprende de los datos anteriores, los rendimientos en polímero y las propiedades de los productos vulcanizados resultaron inferiores a los del copolímero que se ha descrito en el Ejemplo 2.

#### EJEMPLO Nº 7

Se efectuó una prueba de copolimerización de etileno-propileno-butadieno actuando en las mismas condiciones que en el Ejemplo 6, pero suministrando el butadieno con un caudal de 2 litros por hora. Se obtuvieron así 23,5 g de polímero que contenía 40,5% en peso de propileno y 2,4% en peso de butadieno. El copolímero así obtenido se vulcanizó con

378113



la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados resultaron ser las que se exponen en la tabla siguiente:

	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
5.	Resistencia a la tracción (en kg/cm <sup>2</sup> )	180	200	184	185	187	176	171
	Alargamiento en la rotura (%)	700	640	600	600	600	580	580
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	28	32	34	35	35	34	37
10.	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	56	63	67	69	67	65	68
	Deformación permanente (%)	50	40	32	32	32	34	32
	△ T Goodrich (en °C)			43				

15. Como se desprende de los datos anteriores, los rendimientos en polímeros y las propiedades de los productos vulcanizados fueron inferiores a los de los copolímeros de etileno-propileno-butadieno-diciclopentadieno que se han descrito en el Ejemplo 2.

20. EJEMPLO Nº 8

Se vulcanizó con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 un copolímero de etileno-

378113



-propileno-diciclopentadieno que contenía 32% en peso de propileno y 3,9% en peso de diciclopentadieno y que tenía un índice de viscosidad Mooney de 163.

Las propiedades de los productos vulcanizados resul-

5. taron ser las que aparecen en la tabla que sigue:

	Tiempo, en minutos	30	60	90	120	180	240
	Resistencia a la tracción, en kg/cm <sup>2</sup>	245	207	199	182	192	195
10.	Alargamiento en la rotura, en %	640	480	430	400	400	390
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	35	52	59	65	69	65
	Módulo de elasticidad a 300% (en kg/cm <sup>2</sup> )	69	101	118	124	133	135
	Deformación permanente, en %	28	16	12	12	88	8

15. Como se desprende de los datos anteriores, la rapidez de vulcanización es inferior a la de los copolímeros de etileno-propileno-butadieno-diciclopentadieno que se han descrito en los Ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5. En efecto, el 90% del módulo de elasticidad máximo a 300% de alargamiento se

20. alcanzó solamente al cabo de 120 minutos de vulcanización.

EJEMPLO 9

En este caso se procedió en las mismas condiciones del Ejemplo 2, utilizando 0,15 milimoles de VOCl<sub>3</sub>. Se obtu-



378113

vieron así 20 g de polímero amorfo que contenía 39% en peso de polímero, 3,8% en peso de dicitlopentadieno y 0,3% en peso de butadieno. La viscosidad Mooney ascendió a 86.

Se vulcanizó el copolímero con la misma mezcla y

5. en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados resultaron ser las que aparecen en la tabla que sigue:

	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120
10.	Resistencia a la tracción, en kg/cm <sup>2</sup>	201	248	243	243	245
	Alargamiento en la rotura, en %	780	640	500	460	440
	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	24	44	63	75	74
15.	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	43	80	117	136	137
	Deformación permanente, en %	48	28	16	14	14
	△ T Goodrich, en °C				26	

EJEMPLO Nº 10

Se efectuó una prueba de copolimerización de

20. etileno-propileno-butadieno actuando en las mismas condiciones que en el Ejemplo 7, pero utilizando 0,15 milimoles de VOCl<sub>3</sub>. Se obtuvieron así 13 g de un polímero que contenía 37% en peso de propileno y 2,7% en peso de butadieno. La viscosidad Mooney fue de 60.

378113

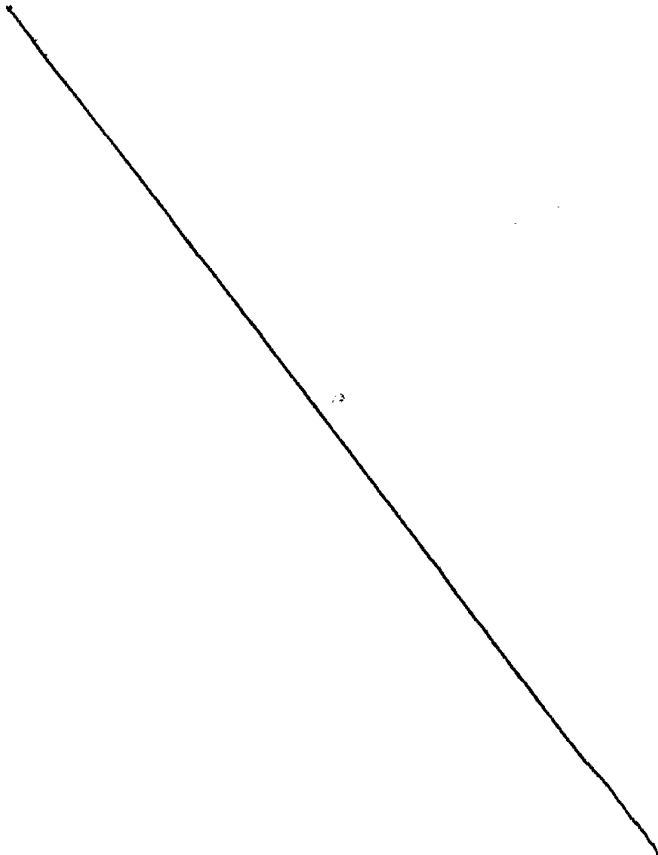


Se vulcanizó luego el copolímero por 60 minutos a 150°C, con la mezcla que se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvo así un producto vulcanizado de las características siguientes:

---

5.	Resistencia a la tracción, en kg/cm <sup>2</sup>	158
	Alargamiento en la rotura, en %	630
	Módulo de elasticidad a 200%, en kg/cm <sup>2</sup>	32
	Módulo de elasticidad a 300%, en kg/cm <sup>2</sup>	55
	Deformación permanente, en %	48
10.	△ T Goodrich, en °C	> 50

---





378113

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 14982-A/69 del 2.4.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno, propileno, 1,3-butadieno y dicitlopentadieno, caracterizado por copolimerizarse dichos monómeros a temperaturas comprendidas entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $+125^{\circ}\text{C}$ , con ayuda de un sistema catalítico que comprende:
  10. a) a lo menos un compuesto organometálico o hidruro de berilio, aluminio o litio-aluminio y
  - b) a lo menos un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente a) del sistema catalítico se elige entre los trialkilos de aluminio y los haluros de alquil-aluminio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente a) del sistema catalítico es el sesquicloruro de etil-aluminio.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3

378113



- caracterizado en que el componente b) del sistema catalítico se elige entre los haluros de vanadio, los oxihaluros de vanadio, los alcoholatos de vanadio o de vanadilo, los haloalcoholatos de vanadio o de vanadilo, los acetilacetona-
5. tos de vanadio o de vanadilo y los haloacetiacetonatos de vanadio o de vanadilo.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el componente b) del sistema catalítico se elige entre los haluros y oxihaluros de vanadio complejados con bases de Lewis.
- 10.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado en que uno a lo menos de los compuestos del sistema catalítico contiene halógeno.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la copolimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre  $-30^{\circ}$  y  $+30^{\circ}$ C.
- 15.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la copolimerización se efectúa en fase líquida y en ausencia del copolímero formado.
- 20.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por efectuarse la copolimerización en fase líquida y en presencia de disolventes del copolímero formado.

378113



10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el disolvente del copolímero se elige entre los hidrocarburos clorados que no reaccionan con el sistema catalítico, los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos cicloalifáticos, los hidrocarburos aromáticos y las mezclas respectivas.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado en que la relación molar entre el etileno y el propileno en la fase líquida de polimerización está comprendida entre 1:200 y 1:4 y en que el copolímero obtenido resulta amorfo en el examen con los rayos X.

12. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de copolímeros vulcanizables de azufre, de alto peso molecular, de etileno, propileno, 1,3-butadieno y dicitclopentadieno, que tienen una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C mayor de 0,5 dl/g, y que contienen, a lo menos 0,4% en moles de insaturación, unidades de butadieno y dicitclopentadieno en relaciones molares comprendidas entre 10:1 y 1:10, caracterizado en que los citados monómeros se copolimerizan a temperaturas comprendidas entre -80°C y +125°C, con ayuda de un sistema catalítico que comprende:

a) a lo menos un compuesto organometálico o hidruro de berilio, aluminio o litio-aluminio, y



378113

b) a lo menos un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos.

13. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de copolímeros insaturados, vulcanizables de azufre, de alto peso molecular, de etileno, propileno, 1,3-butadieno y dicitopentadieno, que tienen contenidos de unidades de etileno menores del 85% en moles, y amorfos al examen por rayos X, caracterizado en que los citados monómeros se copolimerizan a temperaturas comprendidas entre -80°C y +125°C, con ayuda de un sistema catalítico que comprende:

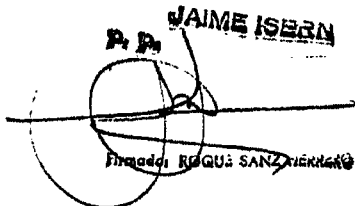
- a) a lo menos un compuesto organometálico o hidruro de betilio, aluminio o litio-aluminio, y
- b) a lo menos un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos.

14. Procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno, propileno, 1,3-butadieno y dicitopentadieno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 de Abril de 1970

p.a.

J. A. JAME ISERN  
  
Firmado: ROQUE SANZ VILLANCA