



383382

Case U.1161

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros elastoméricos insaturados que contienen, además de etileno y propileno, cantidades menores de dienos con un enlace doble de tipo norbornénico y al procedimiento para prepararlos con el uso de catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

5. En una patente anterior (patente italiana número 816.508), la misma peticionaria había reivindicado la preparación de copolímeros de etileno/propileno/etilidennorborneno por medio de catalizadores solubles o muy dispersos en el medio líquido de polimerización.

10.

= 2 =

383382



Los copolímeros obtenidos resultaban, aún para contenidos bajos de insaturación (1,5 a 2% en peso), fáciles de vulcanizar por los métodos ordinarios y presentaban velocidades de vulcanización.

5. Como es bien sabido, el etilidennorborneno empleado como comonomero en la preparación de estos copolímeros se obtiene por isomerización catalítica del vinil-norborneno, que a su vez es obtenible por una reacción del tipo de Diels-Adler entre el ciclopentadieno y el butadieno. Después de la isomerización, se aísla el etilidennorborneno en estado puro por destilación fraccionada.

10. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que pueden obtenerse elastómeros de etilideno/propileno con velocidades de vulcanización y características de los productos vulcanizados semejantes a las que tienen los copolímeros de etileno/propileno/etilidennorborneno si se substituye, en el curso de la preparación de dichos elastómeros, el etiliden-norborneno puro por la mezcla de isomerización constituida por etiliden-norborneno y vinil-norborneno sin reaccionar, después de apartar los residuos catalíticos y poliméricos.

15. Se ha comprobado además que los mismos resultados en la preparación de los copolímeros insaturados de etileno/propileno son asequibles cuando dicha mezcla de dienos contiene también fracciones procedentes de la destilación
- 20.
- 25.

383382



del producto de la reacción de Diels-Adler entre el ciclopentadieno y el butadieno. En este último caso, la mezcla de dienos empleada está constituida predominantemente, aparte del etiliden-norborneno y el vinil-norborneno, por el diciticlopentadieno y el 4,7,8,9-tetrahidroindeno.

5. Otras mezclas de dienos utilizables para la preparación de copolímeros insaturados de etileno/propileno son las que, obtenidas de la manera que sea, contienen, además del producto de isomerización del vinil-norborneno puro, constituido por una mezcla de etiliden-norborneno y vinil-norborneno, cantidades apropiadas de diciticlopentadieno y/o vinil-norborneno.

15. Dado que la velocidad de polimerización del diciticlopentadieno, del etiliden-norborneno y del vinil-norborneno en presencia de etileno y propileno es plenamente equivalente, la sustitución indicada antes no implica complicación ninguna en el procedimiento de copolimerización.

20. Esta sustitución, que constituye el objeto de este invento, ofrece por el contrario una gran ventaja económica en el proceso de preparación de copolímeros de etileno/propileno/etiliden-norborneno, porque vuelve superfluo el oneroso aislamiento del etiliden-norborneno puro y permite substituir parte de la cantidad necesaria de etiliden-norborneno por otros dienos, por ejemplo el diciticlopentadieno y/o el vinil-norborneno, que como se sabe son mucho menos costosos.

25.



La preparación de los copolímeros insaturados de etileno/propileno reivindicados en esta solicitud de patente se efectúa siguiendo los procedimientos ya descritos en la patente de la solicitante indicada antes.

5. Más particularmente, dicha copolimerización se efectúa por medio de catalizadores, preferiblemente solubles o muy dispersables en el medio de polimerización y que contienen halógeno, obtenidos por reacción de:
10. a) un hidruro o un compuesto metaloorgánico de berilio, aluminio o litio-aluminio, elegido, por ejemplo, entre: dialquilos de berilio, trialquilos de aluminio, tetraalquilos de litio-aluminio, cloruros de alquil-berilio, monocloruros, dicloruros y sesquicloruros de alquil-aluminio, bromuros de fenil-aluminio, monofluorotrialquilos de litio-aluminio, yoduro de fenil-berilio, etc.
15. b) un compuesto de vanadio soluble en los hidrocarburos, tomado, por ejemplo, del grupo que comprende los haluros y los oxihaluros de vanadio, los alcoholatos de vanadio y de vanadilo, los acetilacetatos de vanadio y de vanadilo, los haloalcoholatos de vanadio y de vanadilo, los haloacetilacetatos de vanadio y de vanadilo, los complejos obtenidos de haluros y oxihaluros de vanadio con bases de Lewis, etc.
- 20.

Los catalizadores preferidos son aquellos en los que uno a lo menos de los componentes a) o b) utilizados

25.



contiene halógeno.

La copolimerización se efectua en fase líquida, ya sea en presencia o en ausencia de disolventes del polímero formado. Disolventes adecuados pueden ser, por ejemplo:

5. hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos cicloalifáticos . Pueden usarse también para esta finalidad hidrocarburos clorados incapaces de reaccionar con los catalizadores que se utilicen; por ejemplo, clorobenceno, tetracloroetileno, cloruro de metilo, etc.

10. La copolimerización se efectua a temperaturas comprendidas entre  $-80^{\circ}$  y  $+125^{\circ}\text{C}$ , pues dentro de este intervalo específico los catalizadores mencionados antes despliegan su mayor actividad y estabilidad.

15. Actuando en ausencia de disolventes, el medio líquido de polimerización está constituido prevalentemente por la mezcla licuefacta de etileno/propileno, en la que el copolímero formado no es soluble. En este caso, la polimerización se desarrolla "en suspensión".

20. Para obtener copolímeros de composición muy homogénea es necesario mantener constante durante toda la polimerización la relación entre las concentraciones de los monómeros en el medio líquido de polimerización. Variando dicha relación, puede variarse dentro de amplios intervalos la composición de los copolímeros. Las relaciones molares preferidas
25. entre el etileno y el propileno en la fase líquida, para

383382



obtener polímeros amorfos que contengan a lo menos 85% molar de etileno, están comprendidas entre 1:200 y 1:4. Utilizando proporciones superiores a 1:4 se obtienen por lo general polímeros que presentan cristalinidad del tipo polietilénico.

5. El contenido preferido de propileno está comprendido entre 50% y 15 molar; y el contenido de propileno en la suma de los dienos está comprendido entre 0,1% y 20 molar.

- La relación molar preferida entre el etiliden-norborneno y la suma de dicitlopentadieno + viniliden-norborneno en el polímero obtenido está comprendida entre 5:1 y 1:5, pero pueden lograrse también buenas características de vulcanizabilidad con copolímeros que tengan una relación comprendida entre 10:1 y 1:10.
- 10.

- Dado que la composición de la mezcla de dienos varia, ya sea al variar las condiciones de síntesis del vinil-norborneno (por ejemplo, temperatura y proporción molar de ciclopentadieno a butadieno), ya sea al variar las condiciones de isomerización del vinil-norborneno a etiliden-norborneno, tiene notable importancia práctica, en vista de lo que se ha explicado antes, que se pueden obtener copolímeros vulcanizados dotados de propiedades apreciablemente constantes aún cuando se usen mezclas de dienos de composición diferente.
- 15.
- 20.

- Los polímeros de este invento presentan estructura lineal, es decir, carecen de ramificaciones largas, como lo
- 25.



383382

demuestra el hecho de que sus propiedades, y en particular su comportamiento viscoso, son prácticamente iguales a la de los copolímeros lineales conocidos de etileno/propileno.

5. Los polímeros de este invento tienen peso molecular por lo general superior a 20.000, o sea que presentan viscosidades intrínsecas, determinadas en tetrahidronaftalina a 135°C (o en tolueno a 30°C), superiores a 0,5 dl/g.

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

15. En los ejemplos que siguen se han indicado algunas velocidades de vulcanización. De estos ejemplos se desprende claramente que los copolímeros vulcanizados tienen excelentes propiedades mecánicas y elásticas, plenamente comparables a las de los mejores copolímeros de etileno/propileno/etilideno-norborneno.

20. Gracias a estas propiedades, los copolímeros objeto de este invento pueden hallar aplicación en todos los campos en que se usan el caucho natural y los cauchos sintéticos, porque pueden substituir fácilmente a estos últimos. Los ejemplos que siguen se dan únicamente para mayor ilustración del invento, pero sin pretender limitar el espíritu ni el alcance del mismo.

383382



EJEMPLO 1

El aparato de reacción fue un cilindro de vidrio de 4000 cc de capacidad y 10 cm de diámetro, con agitador, termómetro y tubos de admisión y salida de gas.

5. El tubo de admisión de gas llegaba hasta el fondo del recipiente de reacción y terminaba por una sección porosa. En este aparato, que se mantenía a  $-20^{\circ}\text{C}$  por sumersión en un baño termostático, se introdujeron: 3000 cc de n-heptano, 0,3 milimoles de dietil-zinc y 4 cc de una mezcla constituida por 75% de etiliden-norborneno y 25% de vinil-norborneno.

10. Por el tubo de admisión de gas se introdujo una mezcla de propileno/etileno en proporción molar de 2:1, que se hizo circular a la velocidad de 1200 litros normales por hora. Después de 30 minutos de saturación, se introdujeron en el reactor 7,5 milimoles de cloruro de dietil-aluminio y 0,25 milimoles de diacetilacetato de vanadilo disueltos en 20 cc de tolueno. Durante la prueba se prosiguió continuamente la alimentación y la descarga de la mezcla de propileno/etileno a la velocidad de 1200 litros normales por hora.
15. Al cabo de 30 minutos de la introducción del catalizador, se interrumpió la reacción por adición de 10 cc de metanol.

Luego se purificó el producto en un embudo separador, por lavados repetidos con ácido clorhídrico diluido y

383382



sucesivamente con agua, y por último se le coaguló con una mezcla de acetona y metanol.

- Después de secar en vacío, se obtuvieron 58 g de un producto sólido, amorfo a los rayos X, con aspecto de
5. elastómero no vulcanizado y completamente soluble en n-heptano hirviente. En el análisis espectrográfico infrarrojo, el producto demostró contener 32% en peso de propileno, 3% en peso de etiliden-norborneno y 0,8% de vinil-norborneno. La viscosidad intrínseca del copolímero
10. ascendió a 1,9 dl/g (medida en tetrahidronaftalina a 135°C; concentración: 0,25 g de polímero en 100 cc de disolvente). L: viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) ascendió a 98.
15. 100 partes en peso del copolímero se mezclaron 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 de monosulfuro de tetrametiltiuramo y 1,5 partes de azufre y luego se vulcanizó esta mezcla en una prensa a 150°C por
20. tiempos de vulcanización diferentes. Las propiedades y las características del producto vulcanizado se exponen en la tabla que sigue:

383382



Tabla

Tiempo, en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	246	238	210	170	200	203	209
Alargamiento en la rotura, en %	690	500	425	375	400	390	390
5. Módulo de elasticidad a 200%, en ka/cm <sup>2</sup>	25	50	60	70	68	65	64
Módulo de elasticidad a 300%, en kg/cm <sup>2</sup>	53	94	120	132	137	138	139
Deformación residual, en %	14	23	12	11	10	8	8

10. Como se desprende de los datos anteriores, el grado de reticulación máxima (deducible de los índices del módulo) se consigue al cabo de unos 90 minutos; después de 60 minutos, el grado de reticulación asciende al 90% aproximadamente del valor máximo.

EJEMPLO 2

15. En este caso se actuó en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, pero utilizando 4 cc de una mezcla de dienos constituida por: etilidennorborneno (45%), ciclopentadieno (38%), vinil-norborneno (8%), vinil-ciclohexeno (4%) y 4,7,8,9-tetrahidroindeno (5%).

Se obtuvieron así 53 g de un polímero amorfo que

383382



contenía 31% en peso de propileno, 1,3% en peso de diciticlo-pentadieno, 2% en peso de etiliden-norborneno y 0,4% en peso de vinil-norborneno. La viscosidad intrínseca ascendía a 2 dl/g, mientras que la viscosidad Mooney era de 95.

5. Se vulcanizó el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1. Las propiedades y las características de los productos vulcanizados se indican en la tabla que sigue:

Tabla

Tiempo, en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	232	237	238	228	239	223	221
Alargamiento en la rotura, en %	790	620	505	460	470	450	440
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	26	36	52	56	55	55	61
Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	46	71	105	114	113	116	115
Deformación residual, en %	42	28	20	17	16	12	14

20. Como se desprende de los datos anteriores, el grado de reticulación máxima se logra al cabo de unos 90 minutos; a los 60 minutos, el grado de reticulación corresponde al 90% aproximadamente del valor máximo.

EJEMPLO 3

También aquí se actuó en las mismas condiciones



383382

que en el Ejemplo 1, pero con una relación molar de propileno/etileno de 3:1 y utilizando 4 cc de una mezcla de dienos constituida por: etiliden-norborneno (25%), dicitlopentadieno (70%) y vinil-norborneno (5%).

5. Se obtuvieron así 53,5 g de un producto con una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g y una viscosidad Mooney de 133.

10. El contenido de propileno fue del 40% en peso. El polímero demostró contener 2,2 % en peso de dicitlopentadieno y 1% en peso de etiliden-norborneno. Además, se advirtió en el espectro infrarrojo la presencia de enlaces dobles del tipo vinílico.

15. Luego se vulcanizó el polímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las propiedades y características de los productos vulcanizados están anotadas en la tabla que sigue:

Tabla

Tiempo, en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	235	214	190	182	195	198	196
Alargamiento en la rotura, en %	670	500	410	375	370	375	370
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	34	48	69	72	70	70	67
Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	69	99	120	135	140	140	141
Deformación residual, en %	37	17	10	9	10	10	10

383382



Como se desprende de los datos de la tabla anterior, la velocidad de vulcanización es semejante a la de los copolímeros que se han descrito en los Ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO 4

5. Se procedió en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 3, pero utilizando 4 cc de una mezcla de dienos constituida por: etiliden-norborneno (45%), diciticlopentadieno (38%), vinil-norborneno ( 8%), vinil-ciclohexeno (4%) y tetrahidroindeno (5%).
10. Se obtuvieron así 49 g de un producto de las características siguientes:
- |                                      |                |
|--------------------------------------|----------------|
| Viscosidad intrínseca                | = 2,1 dl/g     |
| Viscosidad Mooney                    | = 106          |
| Contenido de propileno               | = 37% en peso  |
| 15. Contenido de diciticlopentadieno | = 1,4% en peso |
| Contenido de etiliden-norborneno     | = 2,2% en peso |

En el espectro infrarrojo se observó además la presencia de enlaces dobles del tipo vinílico (bandas de absorción en 10 y 11 micras.

20. Se vulcanizó luego el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, Las propiedades y características de los productos vulcanizados están expuestas en la Tabla que sigue:

=14 =



**383382**  
Tabla

Tiempo, en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	234	331	203	204	210	205	202
Alargamiento en la rotura, en %	760	580	440	425	420	400	400
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	25	37	55	59	60	62	60
Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	47	77	110	116	125	125	122
Deformación residual, en %.	42	24	12	11	10	10	10

Como se desprende de los datos de la tabla anterior, la rapidez de vulcanización es semejante a la de los copolímeros descritos en los Ejemplos 1, 2, y 3.

#### EJEMPLO 5

Se utilizó como aparato de reacción una autoclave de vidrio de 1 litro de capacidad, provista de agitador y termocopla. En esta autoclave se introdujeron, por el orden con que se indican: 4 cc de una mezcla de dienos constituida por etiliden-norborneno (20%), tetrahidroindeno (5%), dicitlopentadieno (65%) y viniliden-norborneno (10%), 0,3 milimoles de dietil-zinc, 7 milimoles de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  y 500 cc de propileno.

Después de introducir etileno hasta llevar la

383382



presión a 1 atmósfera, se introdujeron 0,03 milimoles de triacetilacetato de vanadio disueltos en 1,5 cc de tolueno anhidro. Durante la polimerización se mantuvo la temperatura a  $-20^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo constante la presión por alimentación

5. continúa de etileno. A los 40 minutos de la introducción de la sal de vanadio se interrumpió la polimerización.

Después de separar las olefinas no reaccionadas, se disolvió el polímero en tolueno, se le purificó de los residuos catalíticos y se le coaguló con una mezcla de acetona/metanol. Después de secar en vacío, se obtuvieron 21 g de producto.

10.

En el análisis espectrográfico infrarrojo, este producto demostró contener 36,5% en peso de propileno, 1,2% en peso de etiliden-norborneno, 2% en peso de dicitlopentadieno y 0,6% de vinil-norborneno. La viscosidad Mooney ascendió a 159.

15.

Se vulcanizó este copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1. La propiedades y las características del producto vulcanizado se exponen en la tabla que sigue:

20.



**383382**  
Tabla

Tiempo, en minutos:	15	30	60	90	120	180	240
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	237	219	209	187	207	208	207
Alargamiento en la rotura, en %	555	445	380	365	350	345	350
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	45	66	76	81	84	87	88
Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	92	123	153	158	168	172	174
Deformación residual, en %	20	13	11	8	18	6	7

- De los datos anteriores se desprende que la rapidez de vulcanización es semejante a la de los copolímeros que se han descrito en los Ejemplos anteriores.
- 10.

EJEMPLO 6

- Esta prueba de polimerización se efectuó en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, pero utilizando 4 cc de etiliden-norborneno. Se obtuvieron 46 g de polímero con una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g y una viscosidad Mooney de 129. El contenido de propileno del polímero ascendió al 35% en peso, mientras que el contenido de etiliden-norborneno fue de 3,5% en peso.
- 15.

- Se vulcanizó el copolímero con la misma mezcla y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Las pro-
- 20.

383382



propiedades y las características de los productos vulcanizados se exponen en la tabla que sigue:

Tabla

Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	227	192	186	183	190	186	184
Alargamiento en la rotura, en %	560	440	370	340	350	340	340
Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	45	57	81	86	79	80	87
Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	87	109	146	162	158	159	166
Deformación residual, en %	28	20	10	10	8	8	8

- Como se desprende de los datos de la tabla anterior, la rapidez de vulcanización y las propiedades y características de los productos vulcanizados resultan semejantes a las de los copolímeros que se han descrito en los Ejemplos precedentes.

EJEMPLO 7

15. En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 se efectuó una prueba de copolimerización utilizando 4 cc de dicitlopentadieno. Se obtuvieron así 53,8 g de polímero amorfo con una viscosidad intrínseca de 2 dl/g y una viscosidad Mooney de 82. El contenido de propileno fue del 32% en peso, mientras que el contenido de dicitlopentadieno fue de 3,5% en peso.
- 20.

383382



Se vulcanizó el copolímero con la misma *...ia* y en las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1. Las propiedades y las características de los productos vulcanizados están anotadas en la tabla que sigue:

5. Tabla

	Tiempo, en minutos	15	30	60	90	120	180	240
	Carga de rotura, en kg/cm <sup>2</sup>	190	224	246	216	235	238	236
	Alargamiento en la rotura, en %	820	680	590	490	490	480	460
10.	Módulo de elasticidad a 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	18	26	38	44	53	54	56
	Módulo de elasticidad a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	30	52	77	94	106	112	118
	Deformación residual, en %	40	30	24	24	24	14	12

15. Como se desprende de la tabla anterior, la rapidez de vulcanización es mucho menor que la de los copolímeros descritos en los Ejemplos precedentes. Los índices del módulo de elasticidad a 300% continúan creciendo con el tiempo; al cabo de 60 minutos el valor del módulo ha llegado al 65% del valor que se mide al cabo de 240 minutos.

383382



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 21674 A/69 del 5.9.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de copolímeros insaturados de etileno, propileno y dieno, caracterizado por ponerse en contacto, en condiciones polimerizantes, etileno, propileno y una mezcla de dienos que comprende etiliden-norborneno y vinil-norborneno, con 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 trialquilos de aluminio y los haluros de alquil-aluminio.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el componente a) del sistema catalítico es el monocloruro de dietil-aluminio.

383382



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el componente b) del sistema catalítico se elige en un grupo que comprende los haluros de vanadio, los oxihaluros de vanadio, los alcoholatos de vanadio o vanadilo, los haloalcoholatos de vanadio o vanadilo, los acetilacetatos de vanadio o vanadilo y los haloacetilacetatos de vanadio o vanadilo.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el componente b) del sistema catalítico se elige en un grupo que comprende los haluros y oxihaluros de vanadio complejados con bases de Lewis.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que uno a lo menos de los componentes del sistema catalítico contiene halógeno.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la copolimerización a temperaturas comprendidas entre  $-80^{\circ}$  y  $+125^{\circ}\text{C}$ , pero preferentemente entre  $-30^{\circ}$  y  $+30^{\circ}\text{C}$ .

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por efectuarse la copolimerización en fase líquida y en ausencia de disolventes para el copolímero formado.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7

383382



caracterizado por efectuarse la copolimerización en fase líquida y en presencia de disolventes para el copolímero formado.

5. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por elegirse el disolvente para el copolímero en el grupo constituido por los hidrocarburos clorados que no reaccionan con el sistema catalítico, los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos cicloalifáticos, los hidrocarburos aromáticos y sus mezclas.
10. 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 polímero obtenido aparece amorfo en el análisis con los rayos X.
15. 12. Procedimiento para la preparación de copolímeros insaturados de etileno, propileno y dieno.

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 4 de Septiembre de 1970

p.a.

JAIME ISERN  
Firmado: J. SANZ MENDEZ