



U404/A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREYETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

Stampato A MONTECATINI SETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI ITALIA SERVIZIO BREVETII Argomento: U.404/a Copolimeri di polieni o alchilpolieni ciolici non Eventuale rif. licenziante conjugati con etilene o un'alfa-olefina. PC/an (I° completivo alla domanda di brevetto principale U.404) MONTECATINI EDISON Inventore Prof. Giulio Natta-Erof. Giorgio Mazzanti-Dr. Alberto Valvassori-Dr. Gino Dall'Asta- Dr. Guido Sartori. Titolo "Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione". Data deposito N. di dep. provv. N. di classifica 22,967 Priorità Data visione pubblica N. di rilascio Data rilascio 15/9/67 15/12/67 786.183 Durata anni dal Termine attuazione 30/4/62 18/10/76 Messa in opera formale con multa Termine pagamento tasse ogni anni Inviato avviso rilascio a: SHID/RICH 2 testi allegati SEID/ESER Inviato avviso I.R.I. - Ferrara DIRI - Sede deposito Prof. Giulio NATTA Dotec ż 23/2/68 la/ 1 6 MAG. 1962 A debito Corrispondente Brevetti diversi Competenza Sall - Sede

Mod. BREV 55 - 4000 - 5.61

Descrizione del trovato avente per titolo :

" Copolimeri elefinici e procedimento per la loro preparazio

1º Completivo alla domanda di brevetto principale depositata
il 18.10.61 col numero di deposito provvisorio 17.220.
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHINICA - MILANO

La presente invenzione riguarda copolimeri sostanzialmente

lineari, insaturi, ad alto peso molecolare dei polieni o al
chilpolieni ciclici, non coniugati, con etilene.o con un'alfa(1)

Nella domanda di brevetto principale depositata il 18.10.61

col numero di deposito provvisorio 17.220 si è descritta una

nuova classe di copolimeri insaturi ottenuti per polimerizza

zione di etilene con una o più alfa olefine e con un poliene

o alchilpoliene ciclico non coniugato.

Nella medesima domanda di brevetto si è inoltre descritto un procedimento per la preparazione di questi copolimeri mediam te particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, in particolare mediante catalizzatori ottenuti da composti di vanalio e composti metallorganici di alluminio.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che impiegando il medesimo sistema catalitico descritto nella sopre citata domanda di brevetto principale, è possibile ottenere pure copolimeri di etilene o di un'alfa-clefina con un poliene o alchilpoliene ciclico non coniugato.

Come è noto, i polieni e gli alchilpolieni ciclici non coniugati non mostrano alcuna tendenza a omopolimerizzare in presenza di catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato. Essi tuttavia mostrano, sorprendentemente, una grande
capacità di copolimerizzare, in presenza dei medesimi sistemi
catalitici, con etilene e con alfa-olefine o, come in particolare si è constatato secondo la presente invenzione, con
etilene o con un'alfa-olefina.

Dalla provata incapacità di omopolimerizzare di questi polieni ciclici deriva, come conseguenza diretta, che nei copolimeri in cui essi sono presenti non potranno mai essere direttamente concatenate tra di loro due unità monomeriche del poliene. Queste saranno quindi ben disperse lungo le catene polimeriche. Si è infatti osservato, a coferma di ciò, che per
quanto bassi possano essere i rapporti tra le moli dell' cleri
na e le moli di poliene ciclico presenti nella fase liquida
in cui avviene la copolimerizzazione, non si ottengono mai
copolimeri contenenti più del 50% in moli di unità monomeriche
di poliene.

Nel caso poi che il copolimero contenga il 50% in moli di uni tà di poliene e il:50% in moli di unità di olefina si avrà ne cessariamente che la catena polimerica sarà costituita da una successione regolare di singole unità di olefina alternantisi con singole unità del poliene impiegato nella copolimerizzazione.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimeriz zazione del diene o poliene, ciclico contiene, ancora una, o rispettivamente più, ansaturazioni libere.

Questo significa che i doppi legami presenti nel diene (o po liene) si comportane in maniera diversa, o meglio che quando uno dei doppi legami è utilizzato nel processo di propagazio ne, l'altro diviene inerte alla polimerizzazione cosicchè l'accrescimento delle macromolecole non interessa successiva mente questo doppio legame libero.

Le macromolecole ottenute sono pertanto sostanzialmente lineari e contengono gruppi ciclici non saturi.

Polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati impiegabili, assieme all'olafina nel processo di copolimerizzazione della p presente invenzione sono ad esempio: cicloesadiene 1,4, cicloeptadiene 1,4, cicloettadiene 1,5, cicloottadiene 1,4, ciclodecadiene 1,6, ciclodecadiene 1,7, ciclodecatriene 1,5,9, 1-metilcicloesadiene 2,5, 1,2 dimetilcicloesadiene 2,5, 1-etilcicloesadiene 2,5, 1-metilcicloesadiene 1,5; 3 metilcicloottadiene 1,5,3,4 dimetilcicloottadiene.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possono essere amorfi o cristallini a seconda del tenore in moli di etilene presenti nelle catene polimeriche. Essi mostrano infatti cristallinità di tipo polietilenico quando il tenore di etilene

è superiore, o almeno uguale, a circa 70% in moli, mentre per percentuali molari inferiori di unità di etilene essi risultano completamente amorfi ai raggi X; questi copolimeri sono inoltre completamente solubili in eptano bollente.

Particolare interesse presentano i copolimeri amorfi in quan to essi sono in grado di dare, per vulcanizzazione con mescole a base di solfo, elastomeri aventi buone proprietà meccaniche.

All'esame infrarosso i copolimeri rivelano chiaramente bande di assorbimento a circa 6 micron dovute alla presenza di insaturazioni.

Per la preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione si impiegano gli stessi sistemi catalitici e le stes se condizioni operative descritti nella sopra citata domanda di brevetto principale.

Sono cioè impiegati sistemi catalitici costituiti dal prodotto di reazione tra:

- a) composti di vanadio
- b) composti metallorganici di alluminio.

Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore, assieme ai composti di vanadio, alluminio trialchi
li, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, complessi
dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis,
preferibilmente deboli.

Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del cataliz zatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi usabili come mezzo di copolimerizzazione.

Quale esempio non restrittivo di composti alluminicorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizza tori, citiamo i seguenti:

alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesi
le, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonoclorualluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio butenil dietile,
alluminio isoesenildietile, 2-metil 1-4 (diisobutil-alluminio)
butano, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con aniso
lo.

I composti di vanadio solubili negli idrocarburi che possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore sono gli alogenuri e gli ossialogenuri (come ad es. VCl₄, VOCl₃, VBr₄) e quei composti in cui almeno una delle valenze del me tallo è saturata da un etercatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato ad un gruppo organico (come ad esempio: i) triacetilacetonato, il tribenzoilacetonato di vanadio, il dia cetilacetonato e gli alogeneacetilacetonati; i trialcolati e tri, gli aminati del tri-, del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadio. Si possono pure

impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scel ti tra i sali organici come, ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri od ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti alluminio organici sopra menzionati, con i composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno od azoto legato ad un gruppo organico si è constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti alluminio organici contenenti alogeno.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra -80° e 125°C.

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetona to di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, alogenoacetilacetonati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminio dialohilmonoalogenuri, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di ca talizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a tempera ture comprese tra 0°C e -80°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'at tività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalizici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicato, l'attività dei

catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il tra scorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilace tonato di vanadio, trialcoolati di vanadile, o alogeno alcoolati di vanadile, a temperature comprese tra 0°C e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessanti, scelti tra gli eteri, trioeteri, ammine terziarie o fosfine trisosti tuite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nu cleo aromatico.

La quantità di agente complessante è preferibilmente compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descrit
to varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella
preparazione del catalizzatore.

Secondo la presente invenzione si è trovato che, impiegando ad esempio alluminio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio è compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4. Impiegando invece alluminio dietilmonocloruro (Al(C₂H₅)₂Cl) e triacetilacetonato di vanadio (VAc₃) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare Al(C₂H₅)₂Cl/VAc₃ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idroca burico costituito ad esempie da butano, pentano, n-eptano, toluolo, o xilo
lo o loro miscele. Possono essere impiegati come solventi anche
idrocarburi alogenati inerti nei confronti del catalizzatore
nelle condizioni di polimerizzazione come ad es. oloroformio,
tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzoli eco.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate possono esse re realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido ossia, in presenza di una soluzione di etilene nel poliene ciclico da copolimerizzare, mantenuto allostato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogenei tà di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o perlomeno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monome ri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente.

Il sistema catalitico impiegato può essere preparato in assenza dei monomeri, oppure i componenti del catalizzatore possono essere miscelati tra di loro in presenza dei monomeri da copolimerizzare.

I componenti del catalizzatore possono essere alimentati continuamente durante la polimerizzazione.

I copolimeri che sono aggetto della presente invenzione presentano, quando amorfi e cioè quando contengono meno del 70% in moli di etilene, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura. La presenza di in saturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi e le mescole normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione.

Gli esempi seguenti sono dati a titolo illustrativo e non limitativo dell'ambito della presente invenzione.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un palloncino a pera a 3 colli, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, immerso in bagnó termostatico a -20°C e mantenu to in atmosfera d'azoto. Nel reattore si introducono 50 cm³ di cicloottadiene 1-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela contenente etilene radicattivo e azoto in rappor-

to 1:85, che viene fatta circolare ad una velocità di circa 30 Nl/h.

In palloncino da 50 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 10 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminicdietilmonocloruro.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene-azoto ad una velocità di 30 Nl/h. Dopo 6 ora dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenilbetanaftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e coagulato in acetone. Dopo essicamento in vuoto si ottengono g 1,1 di prodotto solido, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi radiochimica mostra la presenza di una quantità di etilene pari al 24% in peso, corrispondente al 55% in moli. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron). L'esame mediante raggi X mostra che il prodotto è amorfo e che il massimo di diffrazione corrisponde ad un angolo diverso da quello prevedibile per un polietilene amorfo. Quindi il prodotto è effettivamente un copolimero del cicloottadiene con l'etilene.

ESEMPIO 2

Mello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, ter mostatato a -20°C, si introducono 50 cm³ di cicloottadiene 1-5.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela contenen te etilene radioattivo e azoto in rapporto molare 1:50, che viene fatta circolare ad una velocità di circa 30 Nl/h. In pal loncino da 50 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 10 cm³ di n-ep tano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio triesile.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilens-azoto ad una velocità di circa 30Nl/h. Dopo 7 ore dall'ini
zio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto
viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essic
camente in vuoto si ottengono 1,2 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente.
L'analisi radiochimica mostra la presenza di una quantità di
etilene pari al 20% in peso. (corrispondente al 60% in moli).
L'esame mediante spettrografia infrarcasa mostra la presenza
di insaturazioni (banda a 6 micron).

ESEMPIO 3

L'apparecchio di copolimerizzazione è costituito da un zesttore cilindrico di vetro, della capacità di 200 cm³, munito di
(4)
tubulatura/10,0 g (0,093 moli) di 1,5 - ciclocttadiene, previa
mente seccato su solfato di sodio e quindi rettificato in colonna. Si aggiunge quindi una miscela catalitica costituita da
una soluzione di 37 cm³ di n-eptano anidro, 3,6 millimoli di
tetracloruro di vanadio e 9,0 millimoli di alluminio tri-nesile. Tale soluzione viene previamente preparata mescolando,
sotto buona agitazione, i suddetti reagenti nell'ordine suindicato, in un palloncino raffreddato a -30°C e posto in atmosfera di azoto.

Nel recipiente di copolimerizzazione viene quindi stabilita con azoto una pressione assoluta di 750 Torr. Dopo aver posto in agitazione l'apparecchio di copolimerizzazione, lo si collega con un contenitore di etilene radicattivo avente attività specifica nota, applicando, mediante un gorgogliatore riempito di ftalato di butile, una pressione parziale di etilene di 50 Torr. La pressione totale assoluta nell'apparecchio di copolimerizzazione viene portata in tal modo a 800 Torr.

Si mette ora in agitazione l'apparecchio di copolimerizzazio ne e si mantiene per 7 ore nelle stesse condizioni. Trascorso questo tempo, si versa il prodotto di reazione in un scoes so (500 cm³) di metanolo contenente 5 cm³ di acido cloridrico concentrato. Dopo qualche ora il copolimero precipitate

viene filtrato, lavato con metanolo bollente e seccato a pressione ridotta a 100°C. Si ottengono in tal modo 0,630 g di un copolimero bianco, pulverulento.

Esso risulta solubile in alcuni solventi idrocarburici bellenti (come m-xilolo o tetralina), ma insolubile ad es.in metano lo, acetone o metiletilchetone. Etere etilico bollente scioglie circa il 20% del copolimero totale.

Il contenuto di etilene nel copolimero, determinato per via radiochimica, è di 68% in peso (89% in moli). L'esame dello spet tro d'assorbimento nell'infrarosso del copolimero rivela la presenza di doppi legami. La quantità di tali doppi legami corrisponde ad un contenuto di unità derivate dal cicloetta-diene del 30-35%. Ciò conferma che uno dei due doppi legami contenuti nel cicloettadiene è stato impiegato per la copolimerizzazione di questo/monomero/mentre l'altro viene ritrovato nel copolimero.

L'esame rosntgenografico del copolimero rivela la presenza di bande di cristallinità caratteristiche per sequenze del tipo polietilenico. Lo spostamento della posizione del largo assorbimento dovuto normalmente a polietilene amorfo verso an goli più bassi (2 per radiazioni Cuko, a circa 16-18°) unitamente alla comparsa di un secondo largo massimo d'assorbimento dovuto ad una fase amorfa, denota inoltre la presenza di copolimero amorfo.

La viscosità intrinseca del copolimero, determinata in tetra-

lina a 135°C, è di 2,8.

ESEMPIO 4

Si procede nel modo già descritto in esempio 3 e si impiegano gli stessi reagenti con le stesse modalità, ma si effettua tutta la procedura di copolimerizzazione a -50°C anzichè a -30°C. Si ottengono così 0,560 g di un copolimero bianco, pul verulento. Il suo contenuto in unità derivate dall'etilene, determinato per via radiochimica, è del 72% in peso (91% in moli). La parte rimanente è costituita da unità derivate dal cicloottadiene, di cui ogni unità monomerica ha conservato nel copolimero un doppio legame, come risulta dall'esame dello spettro di assorbimento nell'infrarosso. Il copolimero pre senta, all'esame con i raggi X, oltre ad una fase amorfa dovuta a segmenti amorfi del copolimero, bande di cristallinità caratteristiche per sequenze del tipo polietilenico. La sua viscosità intrinseca, determinata a 135°C in tetralina, è di 3,6. Le sue proprietà sono analoghe a quelle del campio ne dell'esempio 3.

ESEMPIO 5

Si procede nel modo già descritto in esempio 3, ma si impie ga come miscela catalitica previamente preparata, il prodotto di reazione tra 30 cm³ di toluolo, 2,8 millimoli di triace tilacetonato di vanadio e 14 millimoli di dietilalluminio mo-

nocloruro. Tale miscela catalitica viene preparata nella manie ra descritta in esempio 3.

La copolimerizzazione e la purificazione del copolimero ottenuto vengono effettuate esattamente come già descritto nell'esem
pio 3. Si isolano in tal modo 0,490 g di un copolimero bianco
di natura plastica. L'analisi quantitativa della sua composizione, effettuata nel modo già descritto in esempio 3, rivela che il copolimero è costituito da 60% in peso (85% in moli)
di unità derivate dall'etilene e da 40% in peso di unità deriva
te dal cicloottadiene.

Ogni unità monomerica del ciclo-cttadiene ha conservato nel copolimero un doppio legame.

L'esame del copolimero ai raggi X rivela, oltre a deboli bande di diffrazione caratteristiche per sequenze di tipo polietile nico, un forte assorbimento largo dovuto alla fase amorfa. La posizione di tale assorbimento largo è nelle zone di 2 (radiazioni CuKo, di 16-17). Il copolimero presenta una viscosità, determinata a 135°C in tetralina, di 2,2.

La solubilità di questo copolimero in solventi organici è più elevata che nei casi descritti negli esempi 3 e 4. Così, il 48% circa o del copolimero totale risulta solubile in etere dietilico bollente.

ESEMPIO 6

Si procede nel modo già descritto in esempio 3, applicando gli stessi reagenti e le stesse modalità, ad eccezione del fatto che come comonomero dell'etilene, si impiegano 10 g (0,062) di 1,5,9-ciclododecatriene, anzichè 10 g di cicloottadiene.

Si ottengono così 0,260 g di un copolimero bianco pulverulento.

Esso è costituito dal 94% in peso (99% in moli) di unità derivate dall'etilene e dal 6% di unità derivate dal ciclododeca triene. Queste ultime hanno conservato nel copolimero due dop pi legami per unità monomerica, come risulta dall'esame dello spettro d'assorbimento nell'infrarosso.

L'esame ai raggi X rivela, oltre ad un largo assorbimento do vuto ad una fase amorfa, delle intense bande di cristallinità caratteristiche per sequenze del tipo polietilenico.

La viscosità intrinseca del copolimero, determinata a 135°C in tetralina, è di 4,6.

RIVENDICAZIONI

- 1. Copolimeri insaturi, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare di polieni o alchil-polieni ciclici non coniugati con etilene.o con un'alfa-olefina superiore.
- 2. Copolimeri insaturi, sostanzialmente lineari, non rivelan ti cristallinità di tipo polietilenico ad alto peso molecolare di polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati con etilene, contenenti meno del 70% in moli di unità di etilene.

- 3. Copolimeri insaturi, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare di polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati con etilene, contenenti il 50% in moli di unità di olefina,
 detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole presentanti lungo le catene polimeriche sequenze di singole unità di
 olefina regolarmente alternate a singole unità di poliene o
 alchilpoliene ciclico non coniugato.

 4. Copolimeri secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a
- 4. Copolimeri secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a
 3 di etilene con un poliene o alchilpoliene ciclico non coniu
 gato scelto dal gruppo costituito da: ciclo esadiene 1,4, cicloeptadiene 1,4, cicloottadiene 1,5, cicloottadiene 1,4, ciclodecadiene 1,6, ciclododecadiene 1,7, ciclododecatriene 1,
 5,9, 1-metilcicloesadiene 2,5, 1,2 dimetilcicloesadiene 2,5,
 1-stilcicloesadiene 2,5, 1,-metilcicloottadiene 1,5, 3-metilcicloottadiene 1,5, 3,4 dimetilcicloottadiene.
- 5. Copolimeri secondo la rivendicazione 4 di etilene e cicloottadiene 1,5.
- 6. Copolimeri secondo la rivendicazione 4 di etilene e ciolo dodecatriene 1,5,9.
- 7. Procediemnto per la preparazione dei copolimeri secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in fase liquida in presenza di un catalizzatore ottenuto da :
- a) composti di vanadio
- b) composti metallorganici di alluminio

- 8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.
- 9. Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vana dio solubili in idrocarburi scelti tra: alogenuri, ossialogenuri, e composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno e azoto, legato a un gruppo organico.
- 10. Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio sclubili in idrocarburi scelti tra: tetracloruro e tetrabromuro di vanadio, tricloruro di vanadile, triacetilacetonato di vanadio, tribenzoilacetonato di vanadio, diacetilacetonato, alogenoacetilacetonati, trialcoolati, alogenoalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati del frie tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.
- 11. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi.
- 12. Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insclubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e preferibilmente dal gruppo costituito da triscetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

13. Procediemnto secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallor ganici di alluminio scelti dal gruppo costituito da : alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio mo noalchildialogenuri, alluminioalchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminiocicloalchilalchili, alluminicarili, alluminicalchilarili, complessi di detti composti alluminicorganici con basi di Lewis, preferibilmente deboli. 14. Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio scelti dal gruppo costituito da : allu minic trietile, alluminio triiscbutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonoioduro, alluminio distilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminiomonostildicloruro, alluminio butenil dietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1,4 (diisobutilalluminio) bu tano, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo. 15. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatte che il catalizzatore è costituito dal prodetto di reazione tra :

- a) composti di vanadio solubili in idrocarburi in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno o azoto legato a un gruppo organico.
- b) composti metallorganici di alluminio contenenti alogeno.
- 16. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato

dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature com prese tra -80 e 125°C.

17. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 15 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che
la polimerizzazione sono condotte a temperature comprese tra 0
e -80°C.

- 18. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 15 caratterizza to dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triace tilacetonato di vanadio, trialcoolati di vanadile, alogenoalcoolati di vanadile, operando a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie, o fosfine trisostituite con tenenti un gruppo alchilico ramificato a gruppo aromatico. 19. Procedimento secondo la rivendicazione 18 caratterizzato dal fatto che la quantità agente complessante è compresa tra 0.05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro. 20. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio es endo compreso tra 1 e 5 preferibilmente tra 2 e 4.
- 21. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetonato di vanadio, il rapporto

tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e le moli di triacetilacetonato di vanalio essendo compreso tra 2 e 20 preferibilmente tra 4 e 10.

- 22. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido e in assenza di solvente inerte.
- 23. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato,
 dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un
 solvente idrocarburico inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici?
- 24. Procedimento secondo la rivendicazione 23 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico inerte scelto tra butano, pentano, esa no, eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.
- 25. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un solvente idrocarburico alogenato, inerte rispetto al cata lizzatore nelle condizioni di polimerizzazione.
- 26. Procedimento secondo la rivendicazione 25 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un solvente idrocarburico alogenato scelto tra cloroformio, triclorostilene, tetraclorostilene, clorobenzoli.
- 27. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo, con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizza-

tore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.

- 28. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare di etilene o di un'alfa olefina con polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati ottenuti secondo una o più delle rivendicazioni da 7 a 27.
- 29. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di etilene o di un'alfa olefina con polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati, contenenti meno del 70% in moli di etilene ottenuti secondo una o più delle rivendicazio ni da 7 a 27.
- 30. Manufatti costituiti da o contenenti i copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 6, 28 a 29.
- 31. Elastemeri ettenuti per vulcanizzazione dei copolimeri se condo le rivendicazioni 2, 3 e 29.
- 32. Manufatti costituiti da o contenenti gli elasomeri secondo la rivendicazione 31.
- (1) A pag. 1, riga 11 dopo la parola "un'alfa" aggiungere:
 "olefina superiore".
- (2) A pag. 17, riga 3 dopo la parola "etilene" inserire :
 "o con un"alfa olefina".
- (3) A pag. 17, riga 9 dopo la parola "etilene" inserire :
 "o un'alfa olefina".
- (4) A pag. 12, riga 3 dopo la parola "tubulatura" inserire :
 " laterale con rubinetto che consente l'alimentazione

dell'etilene. Esso viene immerso in un bagno termostatico raffreddato a - 30°C e posto sotto asoto. Esso viene tenu to in agitazione mediante un'agitazione a scosse (90 scos se per min.). Well'apparecchio vengono introdotti ".

FC/gr Milano,