316
N. 816309

U 410/B

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE INDUSTRIALE

Stampato A 3700/03

MONTECATINI
SETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI
SERVIZIO BREVETTI

BREVETTO
(Completivo .....)

ITALIA

U.410/b

Eventuale rif. licenziante

Argomento:

Copolimeri elastomerici di etilene e/o alfa-olefine superiori e uno o più mono-alchenilcicloburteni.

(2° completivo al brevetto U.410)

Titolare MONTECATINI EDISON S.p.A.

[redacted]

Inventore
Prof. Giulio Natta-Prof.Giorgio Mazzanti-Prof.Alberto Valvassori-Prof.Guido Sartori.

Titolo
"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

Data deposito	N. di dep. provv.	N. di classifica
16/3/1965	2403	5760 | 65

Priorità

Data rilascio	Data visione pubblica	N. di rilascio
15/6/68	15/9/68	816?309

Durata anni	dal	al	Termine attuazione
	16/3/65	2/3/77	15/6/71

Messa in opera formale ==
ogni anni

Termine pagamento tasse == con multa ==

Ist.Unificato per le Ric.di Base "G.Donegani" - SEDE -

Inviato avviso e c.p.c. Ist.Ric.G.DONEGANI - MILANO
" " " Ist.Ric.G.DONEGANI - NOVARA
deposito " " " Prof. G.Natta - SEDE
a: " " " D O T E C - SEDE

il 9/4/1965

N. testi allegati: 2 / 1 / 1

Inviato avviso rilascio a:

DIRI - Sede

26/8/68 la

Corrispondente

A debito
Competenza Soc.Montecatini Ist.Ric.Unif.per le Ric.di Base "G.Donegani" SEDE

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

(2° completivo alla domanda di brevetto principale N° 4189/62 depositata il 2.3.1962)

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

La presente invenzione ha per oggetto una nuova classe di copolimeri olefinici sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, nonchè un procedimento per la loro preparazione.

Nella domanda di brevetto principale N° 4189/62 depositata il 2.3.1962 a nome della Richiedente e nel suo 1° completivo N°16147/63, depositato il 5.8.1963 è già stata descritta la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili di alchenilcicloalcheni, come in particolare 4-vinil-cicloesene-1 e 1,2-divinilcicloottene-5 con monomeri monoolefinici. Tali copolimeri erano ottenuti con l'aiuto di catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, in particolare con catalizzatori ottenuti da composti di vanadio e da composti metallorganici di alluminio o berillio.

Si è ora constatato secondo la presente invenzione che con l'aiuto degli stessi catalizzatori descritti nella domanda di brevetto principale e nel suo 1° completivo è possibile

ottenere copolimeri lineari, amorfi, insaturi di uno o più monomeri mono-olefinici scelti in particolare tra etilene e alfa-olefine superiori con uno o più mono-alchenilciclobutene, in particolare con 3-metil-4-penten-4'-il-ciclobutene. Questo monomero si può, ad esempio, ottenere da decatriene 2,4,9 mediante fotoisomerizzazione.

Insieme a questi dieni si polimerizzano, come si è più sopra detto, uno o più monomeri monoolefinici scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio. I monomeri monoolefinici sono preferibilmente scelti tra etilene, propilene e butene-1.

I copolimeri ottenuti dai suddetti monomeri sono costituiti da macromolecole insature formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati. Ad esempio, per copolimerizzazione di una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e 3-metil-4-penten-4'-il-ciclobutene si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in modo casuale, unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e del suddetto diene.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione del diene contiene ancora una insaturazione libera. Tale insaturazione costituisce un punto reattivo per successive reazioni effettuate sul copolimero. Essa permette, ad

esempio, la vulcanizzazione del copolimero stesso mediante mescole contenenti zolfo, del tipo di quelle comunemente impiegate per le gomme insature, preferibilmente a basso tenore di insaturazioni. Oppure i doppi legami presenti nelle macromolecole possono, ad es. in seguito ad ossidazione mediante ozono, dare luogo a gruppi polari, come ad es. gruppi carbonilici, che possono a loro volta costituire punti reattivi per successive reazioni (ad es. vulcanizzazione con sostanze basiche polivalenti) ed essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero. I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad es. LiH, $NaBH_4$, $AlH(C_4H_9)_2$ ecc.
I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.
I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono una struttura sostanzialmente lineare, come è dimostrato dal fatto che essi presentano proprietà, come in particolare un comportamento viscoso, praticamente identiche a quelle di copolimeri lineari noti, come ad es. copolimeri lineari di etilene e alfa-olefine. Il peso molecolare di questi copolimeri determinato viscosimetricamente è superiore a 20.000 ciò che corrisponde a una viscosità intrinseca, determinata in tetraidronaftalina a 135°C o in toluolo a 30°C, superiore a 0,5. La viscosità intrinseca dei copolimeri può variare tra 0,5 e 10, ma può anche raggiungere valori più

alti. Per la maggior parte delle applicazioni si preferisce tuttavia avere copolimeri con viscosità intrinseche comprese tra 1 e 5.

La loro composizione può essere definita praticamente omogenea ed in essi le varie unità monomeriche sono distribuite in maniera casuale. Una conferma della omogeneità di tali copolimeri è data dalla possibilità di ottenere prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature a basso tenore di insaturazione come ad es. gomma butile.

A conferma del fatto che le insaturazioni sono ben distribuite lungo le catene macromolecolari dei copolimeri oggetto della presente invenzione i prodotti vulcanizzati ottenuti da essi, a differenza dei polimeri tal quali che sono completamente solubili in n-eptano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici, come idrocarburi alifatici, e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi aromatici.

Le gomme vulcanizzate ottenute presentano molto buona resistenza meccanica e basse deformazioni dopo rottura.

Esse presentano, in particolare, elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente nel caso in cui si siano impiegate nella mescola cariche rinforzanti come il nerofumo, esse mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione possono essere

impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, nella preparazione di manufatti e di articoli vari quali tubi, camere d'aria, nastri, fogli, fili elastici, guarnizioni, ecc.

I copolimeri secondo la presente invenzione possono essere estesi o plastificati, in modo di per sè noto, con olii idrocarburici. Preferibilmente si impiegano olii paraffinici e naftenici, ma si possono tuttavia impiegare anche olii aromatici.

I sistemi catalitici impiegati per la preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione, sono gli stessi già descritti nella domanda di brevetto principale e nel suo 1° completivo. Essi sono molto dispersi o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti negli idrocarburi impiegati come mezzo di polimerizzazione (ad es. idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o loro miscele) e sono preparati da composti metallorganici di berillio o alluminio e da composti di vanadio.

Si possono impiegare nella preparazione del catalizzatore composti metallorganici quali berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, alluminio trialchili, alluminiodialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchilsesquialogenuri, alluminio alchileni, alluminio alchenili, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili,

alluminio dialchilalcossidi, alluminioalchilalcossialogenuri, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli.

Come esempi di composti appartenenti al gruppo sopra indicato si possono citare: berillio dietile, berillio metilcloruro, berillio dimetile, berillio di n-propile, berillio di-isopropile, berillio di n-butile, berillio di t. butile, berillio difenile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminiodietilmonofluoruro, alluminio diisobutil monocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio etilsesquicloruro, alluminio butenildietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1, 4-di(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di (diciclopentilmetil)alluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, alluminio monocloromonoetilmonoetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamilossido, alluminiomonocloro monopropil-monopropossido, alluminio monocloromonopropilmonoetossido.

Assieme ai composti metallorganici sopra indicati si impiegano nella preparazione del catalizzatore, come si è dianzi detto, composti di vanadio. Preferibilmente si impiegano composti di vanadio solubili negli idrocarburi usati come mezzo di polimerizzazione come gli alogenuri e gli ossialo-

genuri (come ad es. VCl_4, $VOCl_3$, VBr_4) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico, come ad es. il triacetilacetonato e il tribenzoilacetonato di vanadio, il diacetilacetonato e gli alogenoacetilacetonati, i trialcoolati e gli alogenoalcoolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del tri- e del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici come, ad es. triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

In pratica,per ottenere i migliori risultati è necessario operare in presenza di sistemi catalitici contenenti alogeno in cui almeno uno dei componenti contiene atomi di alogeno.

La copolimerizzazione può essere condotta a temperature comprese tra -80 e 125° C. Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetonato di vanadio, diacetilacetonati di vanadile, alogeno acetilacetonati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio, come ad es. oltre a quelli già citati, VCl_4 o $VOCl_3$ in presenza di alluminioalchilalogenuri, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copo-

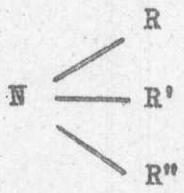
limerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano una attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicato, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da un alluminio alchilalogenuro e da triacetilacetonato di vanadio, trialcoolati di vanadile o alogeno alcoolati di vanadile, a temperature comprese tra 0 e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessanti, scelti tra gli eteri, tioeteri, ammine terziarie o fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

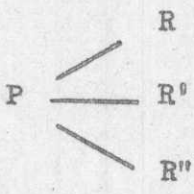
L'agente complessante può essere un etere della formula RYR', dove Y è ossigeno o zolfo e R ed R' rappresentano un gruppo alchilico lineare o ramificato contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R e R' essendo un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

L'agente complessante può pure essere un'ammina terziaria della formula



in cui R, R' e R" rappresentano ciascuno, un gruppo alchilico contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R essendo un nucleo aromatico.

L'agente complessante può anche essere una fosfina terziaria



in cui R, R', R" rappresentano, ciascuno, un radicale alchilico contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R essendo un nucleo aromatico.

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

L'attività dei catalizzatori varia col variare del rapporto molare tra i composti impiegati nella loro preparazione. Si è trovato infatti che, usando 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 ($Al(C_6H_5)_2Cl$)

e triacetilacetonato di vanadio (VAc_3) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare $(Al(C_2H_5)_2Cl/VAc_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, n-eptano, ciclosano, benzolo, toluolo, xilolo o loro miscele. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati come ad es. cloruro di metilene, cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzoli ecc.

Velocità di copolimerizzazione particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando come solvente i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela delle alfa-olefine e del diene mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare presenti nella fase liquida reagente.

A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e

operando con elevate velocità spaziali.

Variando la composizione della miscela dei monomeri, si può variare entro ampi limiti la composizione dei copolimeri.

Nel caso che si vogliano ottenere terpolimeri amorfi dei suddetti monomeri polienici con etilene e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o al massimo uguale a 1:4, ciò che corrisponde ad un rapporto di 1:1 nella fase gassosa, in condizioni normali. Rapporti molari nella fase liquida tra 1:200 e 1:4 sono normalmente preferiti.

Nel caso che si impieghi butene-1 al posto del propilene il rapporto molare tra etilene e butene deve essere inferiore o, al massimo, uguale a 1:20, ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase gassosa di 1:1,5 in condizioni normali.

Rapporti molari nella fase liquida compresi tra 1:1000 e 1:20 sono normalmente preferiti.

Operando in queste condizioni si ottengono terpolimeri amorfi che contengono meno del 75% in moli, circa, di etilene. Se questi valori sono superati il copolimero presenta una cristallinità di tipo polietilenico.

Il limite inferiore del contenuto di etilene non è critico; è tuttavia preferibile che i copolimeri contengano almeno il 5% in moli di etilene. Il tenore di alfa-olefine nel copolimero amorfo può preferibilmente variare da un minimo

del 5% ad un massimo del 95% in moli.

Il tenore di diene nel copolimero è preferibilmente compreso tra 0,1 e 20% in moli. Questo limite superiore può essere innalzato, ma specialmente per ragioni economiche non è conveniente introdurre nel copolimero un tenore di poliene superiore al 20% in moli.

Nel caso invece che si vogliano ottenere copolimeri amorfi binari di etilene e di alchenilciclobutene il tenore di questiultimi deve superare il 25% in moli.

Gli esempi che seguono illustrano il trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è un cilindro di vetro avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di 700 cm^3, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas. Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo dell'apparecchio e termina con un setto poroso, (diametro 3,5 cm).

Nell'apparecchio, termostatato a -20°C, si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 0,75 cm^3 di 3-metil-4-penten-4'-il-ciclo-butene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 4:1 che viene fatta circolare ad una velocità di 250 Nl/h.

In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 50 cm^3 di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di tricloruro di

vanadile e 2,5 millimoli di sesquicloruro di etilalluminio ($1/2\ Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$). Il catalizzatore così preparato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e caricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 250 Nl/h.

Dopo 4' dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenilbeta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 3 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa rivela la presenza di gruppi vinilici (banda a 6,1, 10 e 11 μ). Il rapporto molare etilene/propilene è circa unitario.

100 parti in peso di terpolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 50 parti di nero-fumo HAF, 5 parti di ossido di zinco, 1,5 parti di zolfo, 1,5 parti di tetrametiltiurame monosolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa a 150°C per 60'. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 197 Kg/cm^2

allungamento a rottura	400 %
modulo al 200%	67 Kg/cm^2
modulo al 300%	113 Kg/cm^2
deformazione residua	10 %

ESEMPIO 2

L'apparecchio di reazione è analogo a quello descritto nell'es. 1, ma con un cilindro di vetro avente un diametro di 7,5 cm e una capacità di 1500 cm^3. Nel reattore, termostatato a -20°C, si introducono 700 cm^3 di n-eptano anidro e 2,5 cm^3 di 3-metil-4-penten-4'-il-ciclobutene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene/etilene a rapporto molare 4:1 che viene fatta circolare ad una velocità di 500 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C, in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 50 cm^3 di n-eptano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di sesquicloruro di etil alluminio ($1/2\ Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$). Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 500 Nl/h.

Dopo 4' dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm^2 di metanolo contenenti 0,1 g di fenilbetanaftilamina. Il prodotto viene depurato ed isolato come descritto nell'esempio 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 9,5 g di prodotto

solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi mediante spettrografia infrarossa rivela la presenza di gruppi vinilici (bande a 6,1, 10 e 11 μ).
Il rapporto molare etilene/propilene è circa unitario. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	186 Kg/cm^2
allungamento a rottura	330 %
modulo al 200%	84 Kg/cm^2
modulo al 300%	164 Kg/cm^2
deformazione residua	6 %

ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 2, termostatato a -20°C, si introducono 1050 cm^3 di n-eptano anidro e 3,5 cm^3 di 3-metil-4-penten-4'-il-ciclobutene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 750 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera di azoto, facendo reagire, in 50 cm^3 di n-eptano anidro, 2,5 millimoli di tetracloruro di vanadio e 7,5 millimoli di sesquicloruro di etilalluminio ($1/2\ Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$). Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore me-

diante pressione d'azoto. Dopo 10' dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato ed isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 13,7 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi mediante spettrografia infrarossa rivela la presenza di gruppi vinilici (banda a 6,1, 10 e 11 μ). Il rapporto molare etilene/propilene è circa unitario. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola dell'es. 1 a 150° per tempi diversi. Le caratteristiche dei vulcanizzati sono riportate nelle seguene tabella

tempo (minuti)	60	90	120	240
carico di rottura Kg/cm^2	180	185	178	176
allungamento a rottura %	340	330	320	280
modulo al 200% Kg/cm^2	82	90	95	99
modulo al 300% Kg/cm^2	154	166	170	-
deformazione residua	6	6	6	4

RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri vulcanizzabili, sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di uno o più mono-alchenil-ciclobutani con uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di car-

bonio, detti copolimeri essendo costituiti sostanzialmente da macromolecole insature, in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da uno o più monomeri scelti tra etilene, propilene e butene-1 e da 3-metil-4-penten-4'-il-ciclobutene.

3) Procedimento 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 e

b) composti metallorganici di alluminio o berillio.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore contenente alogeni in cui almeno uno dei componenti contiene atomi di alogeno.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dal gruppo costituito da alogenuri e ossialogenuri di vanadio, composti

di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e, preferibilmente, dal gruppo costituito da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un composto scelto tra: berillio dialchili, berillioalchilalogenuri, berillio diarili, alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminiomonoalchildialogenuri, alluminioalchilsesquialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminiocicloalchili, alluminiocicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio dialchilalcossidi, alluminio alchilalcossialogenuri, complessi dei composti alluminio-organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e +125° C.

10) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4 e 9 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminio alchilalogenuro

effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

11) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4 e 9 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetonato di vanadio, trialcoolati di vanadile, alogeno alcoolati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di un agente complessante.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

13) Procedimento secondo le rivendicazioni 11 e 12 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminioalchilalogenuro.

14) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4 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 essendo compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4 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 vanadio essendo comprese tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

16) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solventi inerti.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.

18) Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o loro miscele.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico alogenato.

20) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con aggiunta periodica o continua di componenti del catalizzatore al sistema di polimerizzazione e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri

nella fase liquida.

21) Procedimento per la preparazione di un copolimero amorfo dei suddetti polieni con etilene e propilene, secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

22) Procedimento per la preparazione di un copolimero amorfo dei suddetti polieni con etilene e butene-1, secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:20.

23) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 3 a 22.

24) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1-2 e 23.

25) Articoli sagomati, tubi, camere d'aria, fogli, lastre fili elastici, guarnizioni ecc. costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 24.

Milano,

FC/mz