

Ministero Commercio

59

15208

N. 545332



u 73/a

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

**BREVETTO**  
**PER**  
**INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE**



UFFICIO CENTRALE BREVETTI

**BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**

I COMPLETIVO al brevetto n. 526101; richiesto il 3- dicembre 1954,  
e concesso il 14- maggio 1955-

N. **545332**

*Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:*

Numero di registrazione della domanda ..... 16479

Ufficio di deposito ..... MILANO

Data e ora di deposito ..... 16 dicembre 1954, ore 11 e 4'

Titolare del brevetto ..... MONTECATINI Soc.Gen.per l'Industria  
Mineraria e Chimica, a Milano via F.Turati 18

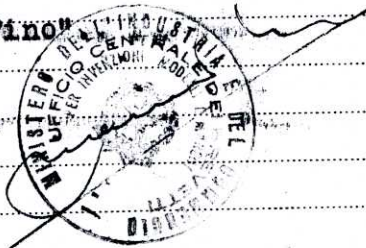
Titolo dell'invenzione ..... Polimerizzazione elettiva di alfa olefine  
con catalizzatori a base di metalli del IV, V e VI gruppo  
del sistema periodico.

Estremi della domanda o del brevetto di primo deposito estero di cui il titolare rivendica la  
priorità a norma delle Convenzioni internazionali vigenti ..... ///

Annotazioni speciali ..... Inventori designati : Giulio Natta-  
Piero Gino<sup>o</sup>-Giorgio Mazzanti -

o) leggi: "Pino"

Si approva:



GB/

Roma, li ..... 30 GIU. 1956

IL DIRETTORE

AVVERTENZA: Il brevetto viene rilasciato senza preventivo esame della novità dell'invenzione e non garantisce che l'invenzione stessa abbia i caratteri voluti dalla legge perchè esso sia valido ed efficace.

U73/a



# MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

DIREZIONE GENERALE DEGLI AFFARI GENERALI

**UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI**

Autenticazione di copia di documenti relativi al brevetto per  
invenzione industriale N. 545.332 (completivo)

richiesto il 16 dicembre 1954 alle ore 11.04'

concesso il 30 giugno 1956

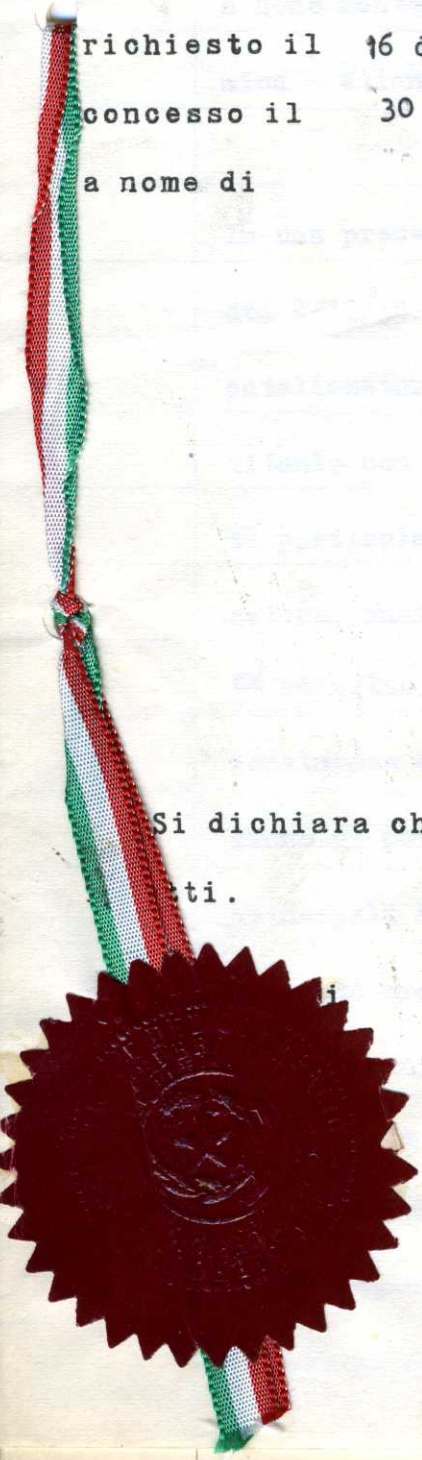
a nome di

MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
MILANO

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti esistenti  
ti.

14 SET. 1961

L'ISPETTORE GENERALE  
DIRETTORE DELL'UFFICIO





U 73/a

Descrizione del 1° completo della domanda di brevetto

d'invenzione industriale depositata a Milano il 3/12/1954,

n° verbale deposito 27.340, completo avente per titolo:

"POLIMERIZZAZIONE ELETTIVA DI  $\alpha$ -OLEFINE CON CATALIZZATORI

A BASE DI METALLI DEL IV, V e VI GRUPPO DEL SISTEMA PERIODI-

CO".

a nome Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano



In una precedente domanda di brevetto n° 27.340 verb. Milano del 3/12/54 è stato descritto che qualora si impieghi come catalizzatore il prodotto della reazione di un composto di titanio con composti metallo-alchilici, è possibile mediante particolari accorgimenti nella preparazione del catalizzatore, indirizzare il processo di polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine verso la produzione di polimeri "isotattici" generalmente cristallini o cristallizzabili o verso la produzione di polimeri amorfi non cristallizzabili le cui catene principali hanno regolare struttura sostanzialmente lineare. E' stato ora trovato che impiegando nella preparazione dei catalizzatori i medesimi accorgimenti già usati per i catalizzatori a base di titanio, è possibile ottenere elettivamente polimeri altamente cristallini oppure polimeri lineari per la massima parte non cristallizzabili anche operando con catalizzatori a base di metalli del I sottogruppo del V

10/87 V  
e VI gruppo del sistema periodico nonché di altri metalli del I sottogruppo del IV Gruppo.

Era stato trovato precedentemente (n° 23.740 verb. Milano del 3/12/54) che operando con catalizzatori a base di titanio, la cristallinità dei prodotti ottenuti era in stretta relazione col grado di dispersità dei catalizzatori stessi; precisamente i prodotti ottenuti risultavano composti prevalentemente da polimeri cristallini se si operava con catalizzatori poco dispersi ossia a granuli relativamente grossi.

Prodotti costituiti in prevalenza da polimeri non cristallizzabili venivano ottenuti invece operando con catalizzatori fortemente dispersi.

I procedimenti con cui venivano ottenuti catalizzatori con diverso grado di dispersità erano principalmente di due tipi:

I. Il catalizzatore, ottenuto per reazione fra un composto di titanio ed un composto metallo alchilico, e formato da particelle solide di dimensioni diverse, veniva separato meccanicamente in due o più frazioni contenenti granuli di dimensioni diverse. Tali frazioni venivano poi usate separatamente per produrre polimeri con diversa percentuale di prodotto cristallino.

II. Si partiva da composti di titanio e derivati metallo-alchilici tali da consentire la produzione diretta di catalizzatori più o meno dispersi. Per la preparazione del

catalizzatore capace di fornire prevalentemente prodotti non cristallizzabili si usavano composti di titanio e/o composti metallo-organici contenenti gruppi liofili (gruppi alcossilici o gruppi alchilici ad elevato numero di atomi di carbonio) che restando dopo la reazione legati al catalizzatore favorivano una elevatissima dispersione dei granuli. Inversamente catalizzatori poco dispersi venivano ottenuti partendo da un composto di titanio a valenza inferiore ad es. da  $TiCl_3$  solido anzichè da  $TiCl_4$  liquido; in tale caso si ottenevano direttamente granuli poco dispersi, presumibilmente per il fatto che i cristalli di  $TiCl_3$  reagiscono soltanto in superficie con i composti metallo alchilici mantenendo sostanzialmente le loro dimensioni.

Entrambi tali procedimenti si sono dimostrati efficaci anche nel caso dei metalli oggetto del presente trovato. Ad es. i catalizzatori solidi ottenuti per reazione fra  $VCl_4$  e  $Al(C_2H_5)_3$  se vengono direttamente usati senza ulteriori trattamenti forniscono quantità dei prodotti cristallini e non cristallizzabili in rapporto da 1:3. Se invece vengono divisi per filtrazione in più frazioni aventi granuli di grossezza diversa, forniscono polimeri tanto più cristallini quanto maggiori sono le dimensioni dei granuli da cui era composto il catalizzatore. Se il catalizzatore viene prodotto per reazione fra  $Al(C_2H_5)_3$  e un composto solido del vanadio di valenza minore, ad es.  $VCl_3$  cristallino, si ottiene, analogo-

mente a quanto osservato nel caso dei catalizzatori al titanio, un prodotto costituito per la massima parte da polimero cristallino. Prodotti prevalentemente amorfi si ottengono invece preparando il catalizzatore per reazione di una soluzione di tetracloruro di vanadio in benzina con un composto alluminio alchilico ad alto peso molecolare (p.es.  $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$ ). Anche i sali di cromo mostrano un comportamento assai analogo a quello notato nel caso del titanio come risulta dagli esempi acclusi. Mentre se si prepara il catalizzatore per azione dell'alluminio trietile su  $\text{CrCl}_3$  si ottengono miscele contenenti quantità di polimeri cristallini e non cristallizzabili analoghe a quelli descritti in un precedente brevetto (n° 10037/54), preparando invece il catalizzatore per azione dell'alluminio tridecile sul  $\text{CrCl}_3$  si ottengono prodotti costituiti per la massima parte da polimeri non cristallizzabili.

Nella polimerizzazione elettiva delle  $\alpha$ -olefine a polimeri cristallini e non cristallizzabili i metalli del I sottogruppo del IV, V e VI gruppo del sistema periodico, più pesanti del Ti, V e Cr rispettivamente, si comportano in modo analogo al Ti, V, Cr qualora si usino gli accorgimenti indicati nel brevetto (n° 27.340 verb. Milano del 3/12/54). Così ad es. lo zirconio, pur differendo dal titanio per la minore solubilità di certi composti tetravalenti (lo  $\text{ZrCl}_4$  è insolubile in benzina mentre il  $\text{TiCl}_4$  è solubile) si comporta



in modo analogo al titanio stesso ed il molibdeno si comporta in modo analogo al cromo.

Per quanto riguarda le temperature e le pressioni usate per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine le condizioni sono analoghe a quelle descritte nei precedenti brevetti (n° 10037/54 e n° 27.340 verb. Milano del 3/12/54). In tutti gli esempi indicati è stato usato come composto metallo organico un derivato alluminio alchilico ma esso può essere sostituito dai corrispondenti derivati alchilici di altri metalli quali lo Zn ed il Mg.

Per quanto riguarda infine il tipo di composto dei metalli di transizione da usarsi per la preparazione del catalizzatore, può essere conveniente usare i cloruri anidri dei metalli stessi perchè reagiscono facilmente con i composti metalloalchilici. Altrettanto adatti possono risultare non solo gli altri alogenuri degli stessi metalli, ma anche altri composti reattivi dei metalli stessi. Non conviene usare composti contenenti anioni aventi energiche proprietà ossidanti perchè si avrebbe la distruzione di notevoli quantità di composti alchilici.

Gli esempi che seguono a maggior chiarimento del processo descritto non devono essere intesi in alcun modo in senso limitativo.

Esempio 1 -

In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile,



della capacità di  $435 \text{ cm}^3$  si introducono due sfere di acciaio, diametro 1 pollice, e una fiala di vetro contenente g.4.3 (pari a 0,02 moli) di  $\text{VCl}_4$ . Nell'autoclave chiusa e deaerata si introduce poi, sotto azoto, una soluzione di 5,7 g (pari a 0,05 moli) di alluminio trietile in  $100 \text{ cm}^3$  di n-eptano. Si scalda l'autoclave sino a  $81^\circ\text{C}$ , mantenendola ferma, e a questa temperatura si introducono g 118 di propilene liquido puro. Subito dopo si mette in agitazione l'autoclave provocando in tal modo la rottura delle fiala. Si mantiene l'autoclave in agitazione a temperature varianti tra  $81$  e  $83^\circ\text{C}$ , mentre si nota una diminuzione regolare di pressione, da 41 a 13 at. Quando non si nota più diminuzione di pressione, si pompa metanolo in autoclave, per decomporre il catalizzatore e si sfiata poi l'autoclave raccogliendo Nl 5 di gas. Si scarica poi il prodotto di reazione che si presenta come una massa solida, imbevuta di eptano e metanolo, colorata in verde chiaro. Il polimero viene depurato dai prodotti inorganici presenti, e a questo scopo viene trattato a caldo con etere e acido cloridrico, coagulato con metanolo, filtrato e lavato con metanolo. Il polimero solido, bianco, ottenuto viene infine seccato a pressione ridotta a caldo. In totale si sono così ottenuti g 72 di polimero solido corrispondente al 61% del propilene impiegato.

Il prodotto solido risulta composto da una parte (grammi 37,5) estraibile con etere, che risulta completamente amorfa. Il

residuo all'estrazione con etere, pari al 48% del polimero solido, risulta all'esame ai raggi X prevalentemente cristallino.

#### Esempio 2 -

In autoclave da 435 cm<sup>3</sup> si introducono 2 sfere di acciaio, diametro 1 pollice, ed una fiala di vetro contenente g 3,2 (corrispondenti a 0,02 moli) di tricloruro di vanadio solido. Si introduce poi sotto azoto, la soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 100 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Si scalda l'autoclave sino a 81°C e si introducono g 98 di propilene liquido puro, mettendo subito dopo in agitazione l'autoclave. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 10 ore, a temperature tra 81 e 90°C, mentre si può rilevare una diminuzione continua e regolare di pressione. Dopo il tempo suddetto si pompano in autoclave 50 cm<sup>3</sup> di metanolo e si scaricano i gas raccogliendone 6 Nl. Dall'autoclave si scarica un polimero solido compatto, che viene dapprima sminuzzato poi trattato a caldo con etere e acido cloridrico e infine coagulato con metanolo e filtrato. Poichè l'etere a caldo non rigonfia sensibilmente il polimero ottenuto, è necessario procedere ad una ulteriore depurazione del polimero stesso, trattandolo a caldo con benzolo (che lo rigonfia quasi completamente) e HCl. Si coagula poi il polimero con metanolo e acetone, si filtra, si lava e si secca in vuoto a caldo ottenendo così g 64 di polimero solido bianco.

Tale polimero è costituito da una parte, g 16,9, estraibile in

etere a caldo, che risulta amorfa. La parte insolubile in etere, corrispondente al 73% del polimero solido totale, risulta all'esame coi raggi X altamente cristallina.

### Esempio 3 -

A g 11,4 di alluminio trietile, sciolti in 70 cm<sup>3</sup> di n-eptano vengono addizionati alla temperatura di 70°C e sotto agitazione meccanica g 7,3 di tetracloruro di vanadio sciolti in 20 cm<sup>3</sup> di n-eptano. La miscela di reazione, costituita da una fase liquida avente in sospensione del precipitato bruno, viene filtrata sotto atmosfera di azoto attraverso un setto poroso avente diametro dei pori tra 5 e 15 micron. La fase solida è poi lavata sul filtro per 3 volte con 30 cm<sup>3</sup> per volta di una soluzione all'1% di alluminio trietile in n-eptano. Si sospende poi la fase solida in 250 cm<sup>3</sup> di n-eptano, e sotto atmosfera di azoto e agitazione meccanica la si sifona entro un pallone di vetro, previamente deaerato, munito di agitatore meccanico, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere. Nel pallone mantenuto in atmosfera di azoto vengono poi aggiunti g 11,4 di alluminio trietile. Si porta la miscela alla temperatura di 70°C e si aggiungono sotto agitazione 150 g di stirolo. Si mantiene in agitazione per 4 ore a temperature tra 70 e 75°C. Dopo questo tempo si lascia raffreddare, si decompone il catalizzatore con metanolo ed infine si tratta il prodotto di reazione con acido cloridrico. La massa liquida contiene in



sospensione un polimero solido fioccoso che viene separato per filtrazioni.

Il polimero solido è costituito da due parti, una solubile in acetone e l'altra insolubile. La parte insolubile, corrispondente al 60% del totale della parte solida, risulta altamente cristallina. La parte solubile in acetone risulta amorfa.

#### Esempio 4 -

In un pallone da  $1000 \text{ cm}^3$  si introduce sotto azoto la soluzione filtrata descritta nell'esempio precedente a proposito della preparazione del catalizzatore. Si aggiungono poi  $100 \text{ cm}^3$  di n-eptano e si scalda a  $80^\circ\text{C}$ . Si aggiungono poi sotto agitazione g 150 di stirolo. Si mantiene in agitazione a temperature tra  $70$  e  $75^\circ\text{C}$  per 4 ore. Dopo raffreddamento si tratta il prodotto di reazione con metanolo e acido cloridrico. Si separano così dalla soluzione metanolica delle piccole quantità di polimero dello stirolo che risulta completamente amorfo. Ciò dimostra che mentre il catalizzatore poco disperso, separabile per filtrazione come indicato in esempio 3, fornisce un prodotto prevalentemente cristallino, la parte dispersa, che passa attraverso il filtrato, fornisce invece un polimero completamente amorfo.

#### Esempio 5 -

In un autoclave da  $435 \text{ cm}^3$  si introducono due sfere di acciaio ed una fiala di vetro contenente g 3,2 di triolo-

ruro di vanadio solido. Operando come gli esempi precedenti si introducono quindi g 5,7, equivalenti a 0,05 moli, di alluminio trietile sciolti in 100 cm<sup>3</sup> di eptano. Si riscalda l'autoclave a 83°, si introducono g 110 di una miscela di 1-butene e 2-butene al 70% di 1-butene, e quindi si pone in agitazione l'autoclave provocando la rottura della fiala. Dopo 10 ore circa di agitazione a temperatura compresa tra 86° e 96° si scarica l'autoclave operando come negli esempi precedenti.

Si ottengono g 42 di una sostanza solida bianca fibrosa, di cui g 21,5 corrispondenti al 51,3%, sono estraibili con etere e risultano, all'esame coi raggi X, sostanzialmente amorfi. Il residuo dell'estrazione, corrispondente al 48,7% del polimero solido totale, risulta all'esame coi raggi X altamente cristallino.

#### Esempio 6 -

In autoclave da 2350 cm<sup>3</sup> si introducono 2 sfere di acciaio e una fiala contenente g 7,8 di VCl<sub>4</sub> liquido. Si sifona poi la soluzione di g 45 di alluminio trietile avente un peso molecolare medio corrispondente all'alluminio tridecile in 500 cm<sup>3</sup> di n-eptano.

Si scalda fino a 87°C e si introducono g 260 di butileni (contenenti circa il 70% di 1-butene). Subito dopo si mette in agitazione l'autoclave e si continua ad agitare l'autoclave per 10 ore circa, mantenendo la temperatura intorno agli

87°.  
Operando come negli esempi precedenti si ottengono g 113 di polimero dell'1-butilene che risulta per la quasi totalità amorfo. Esso contiene infatti meno del 10% di prodotto cristallino.

#### Esempio 7 -

In una autoclave da 435 cm<sup>3</sup> si introducono 2 sfere di acciaio e una fiala contenente g 4,7 (pari a 0,02 moli) di ZrCl<sub>4</sub> e g 5,7 di alluminio trietile in 100 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Poi si scalda a 79°C e si introducono g 106 di propilene liquido puro mettendo subito dopo in agitazione l'autoclave. Si mantiene in agitazione l'autoclave a temperature comprese tra 80 e 90°C mentre si nota una regolare diminuzione di pressione.

Quando non si nota più diminuzione di pressione si pompa metano e si sfiata l'autoclave raccogliendo Nl 15 di gas.

Dall'autoclave si scarica una massa vischiosa, che viene depurata trattandola in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti.

Dal prodotto così depurato il 48,5% è estraibile con etere e risulta, all'esame coi raggi X completamente amorfo. Il residuo all'estrazione (51,5% del prodotto) risulta cristallino.

#### Esempio 8 -

In autoclave da 2150 cm<sup>3</sup> si introducono 2 sfere di acciaio e una fiala contenente g 9,5 (corrispondenti a 0,044

moli) di  $ZrCl_4$ . Nell'autoclave chiusa e deaerata si sifona poi la soluzione di g 45 (pari a 0,1 mole) di un composto alluminio trialchilico, avente un peso molecolare medio corrispondente all'alluminio tridecile, in  $450\text{ cm}^3$  di benzolo anidro. Si scalda l'autoclave, tenendola ferma, sino a  $82^\circ\text{C}$  e si introducono g 222 di propilene. Subito dopo si agita provocando in tal modo la rottura della fiala. Si mantiene in agitazione per 14 ore a temperature comprese tra  $82^\circ$  e  $118^\circ\text{C}$ , mentre si nota una continua diminuzione di pressione. Dopo il tempo suddetto si pompano  $100\text{ cm}^3$  di metano. Dall'autoclave si scarica il prodotto di reazione molto rigonfiato dal benzolo. Il prodotto ottenuto contiene una notevole proporzione di prodotti a peso molecolare relativamente basso che risultano amorfi, mentre la parte insolubile in etere rappresenta il 12% del totale.

#### Esempio 9 -

In una autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di  $435\text{ cm}^3$  si introducono 2 sfere di acciaio inossidabile, diametro 1 pollice, ed una fiala contenente g 3,25 di  $CrCl_3$  (corrispondenti a 0,02 moli). Nell'autoclave chiusa, si sifona poi sotto azoto una soluzione di 5,7 g (pari a 0,05 moli) di alluminio trietile in  $100\text{ cm}^3$  di n-eptano. Si riscalda l'autoclave, mantenendola ferma, fino a  $80^\circ\text{C}$  e si introducono g 115 di propilene liquido puro. Subito dopo si comincia ad agitare l'autoclave, provocando in tal mo-



do la rottura della fiala. Si mantiene l'autoclave in agitazione a temperature varianti tra 80 e 110°C.

Dopo 40 ore dall'inizio della prova, si scarica il propilene non reagito. Il prodotto di reazione, depurato dal catalizzatore per lavaggio con metanolo ed acido cloridrico, viene separato dai solventi per evaporazione di questi ultimi. Il polimero restante viene estratto con etere, che ne scioglie il 63,6%. La parte disciolta risulta tutta amorfa. Il residuo, corrispondente al 36,4% del polimero totale, risulta sostanzialmente cristallino.

#### Esempio 10 -

In autoclave da 435 cm<sup>3</sup> si introducono 2 sfere di acciaio e una fiala contenente g 3,3 (corrispondenti a 0,02 moli) di CrCl<sub>3</sub>. Nell'autoclave si sifona poi, in atmosfera di azoto, una soluzione di 22,5 g di un composto alluminio trialchile, avente un peso molecolare medio corrispondente all'alluminio tridecile, in 80 cm<sup>3</sup> di benzolo anidro. Si riscalda l'autoclave, mantenendola ferma, sino a 89°C e si introducono g 100 di propilene. Subito dopo si comincia l'agitazione, provocando così la rottura della fiala.

Si mantiene l'autoclave in agitazione per 14 ore a temperature comprese tra 89 e 105°C. Dopo questo tempo si procede, come nell'esempio precedente, alla depurazione e separazione del polimero ottenuto. Tale polimero, che risulta più ricco in prodotti a più basso peso molecolare, contiene solo il



10% di parte cristallina insolubile in etere.

## RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la polimerizzazione elettiva di alfa-olefine ( $R-CH-CH_2$ ), contenenti almeno tre atomi di carbonio, mediante un catalizzatore costituito da un composto solido di uno dei metalli del 1° sottogruppo del IV, V e VI gruppo del sistema periodico, avente numero atomico superiore a 22 (quello del titanio), e contenente almeno in superficie legami fra gruppi alchilici e metalli polivalenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in modo più elettivo verso la produzione di alti polimeri lineari a struttura regolare, con gli atomi di carbonio asimmetrici della catena principale orientati nello stesso modo (isotattici), aventi in genere alta tendenza alla cristallizzazione, impiegando il catalizzatore sotto forma solida poco dispersa, e verso la produzione di alti polimeri amorfi (sostanzialmente non ramificati per ramificazioni più lunghe della catena del gruppo R legato al monomero) impiegando il catalizzatore in uno stato di alta dispersione, preferibilmente sospeso in un solvente dell'olefina.

2) Procedimento per la polimerizzazione elettiva di alfa-olefine come da rivendicazione 1) a polimeri prevalentemente, ed a polimeri esclusivamente costituiti da macromolecole lineari aventi gli atomi di carbonio di ogni singola molecola sostanzialmente "isotattici" almeno per lunghi tratti della

molecola, caratterizzato dal fatto che si usano catalizzatori costituiti da un composto solido di uno dei metalli del 1° sottogruppo del IV, V e VI gruppo del sistema periodico avente numero atomico superiore a 22, e contenenti almeno in superficie legami fra gruppi alchilici e metalli polivalenti, non troppo finemente dispersi in un solvente, e che si aumenta la proporzione di macromolecole contenenti atomi di carbonio asimmetrici "isotattici" diminuendo la dispersità del catalizzatore solido.

3) Procedimento per la polimerizzazione elettiva di alfa-olefine come da rivendicazione 2) a polimeri prevalentemente ed a polimeri esclusivamente costituiti da macromolecole lineari aventi gli atomi asimmetrici di ogni singola molecola sostanzialmente "isotattici" almeno per lunghi tratti della molecola, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore impiegato è ottenuto eliminando dall'iniziatore solido le parti più disperse mediante filtrazione od altro metodo equivalente dal punto di vista della separazione.

4) Procedimento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore poco disperso, preparato per reazione di un composto solido di uno dei metalli del 1° sottogruppo del IV, V e VI gruppo del sistema periodico avente numero atomico superiore a 22, insolubile nel solvente dell'alfa-olefina, con un composto metallo-alchilico solubile nel solvente.

5) Procedimento come da rivendicazione 1) per la produzione di polimeri prevalentemente e di polimeri integralmente amorfi di alfa-olefine a catena sostanzialmente non ramificata, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore elettivo è disperso nel solvente formando una sospensione torbida, da cui viene eliminata con un procedimento fisico quale (od equivalente alla) filtrazione la parte meno dispersa del catalizzatore solido.

6) Procedimento come da rivendicazione 1) per la produzione di polimeri prevalentemente e di polimeri integralmente amorfi di alfa-olefine a catena sostanzialmente non ramificata (per ramificazioni più lunghe del gruppo E), caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è preparato in modo da aumentarne la dispersità.

7) Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che almeno uno dei reattivi usati per la preparazione del catalizzatore (o il composto metallico o il composto metallo-alchilico) contiene dei gruppi fortemente liofili, atti a favorire la dispersione del catalizzatore allo stato micellare nel solvente impiegato.

8) Procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto facendo reagire un alogenuro di vanadio con un composto metallo-alchilico.

9) Procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine come



da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto facendo reagire un alogenuro di zirconio con un composto metallo-alchilico.

10) Procedimento per la polimerizzazione di alfa olefine come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto facendo reagire un alogenuro di zirconio con un composto metallo-alchilico.

11) Procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto metallo-alchilico impiegato nella preparazione del catalizzatore è un alluminio-alchile.

12) Procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore poco disperso ottenuto partendo da un alogenuro di vanadio trivalente, che viene fatto reagire con un composto alluminio-alchilico.

13) Procedimento per la preparazione di iniziatori elettivi da usare nella polimerizzazione di alfa-olefine, secondo la rivendicazione 1), caratterizzato dal fatto che il catalizzatore non elettivo, preparato per reazione del tetracloruro di vanadio, sciolto in un solvente, con un composto alluminio-alchilico, viene diviso per filtrazione su filtri aventi dimensioni di pori dell'ordine di grandezza compreso tra 1-50 micron in due o più parti aventi caratteristiche differenti di elettività.



14) Procedimento come da rivendicazione 6) caratterizzato dal fatto che l'alluminio alchile usato contiene più di 4 atomi di carbonio e preferibilmente da 6 a 16.

15) Polimerizzazione elettiva di alfa-olefine secondo la descrizione degli esempi.

16) Polimeri a struttura preferenziale essenzialmente come descritti negli esempi.

(9) A pagina 14, riga 24, dopo la parola "carbonio" inserire "asimmetrici della catena principale".

Milano,

