

**REPUBBLICA ITALIANA**

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

**BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 638375**

— classe

u 340 C 08 d

**MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria  
e Chimica a Milano**

*Inventori designati: Giulio Natta e Giorgio Mazzanti*

*Data di deposito: 26 ottobre 1960*

*Data di concessione: 11 aprile 1962*

**Perfezionamento nei procedimenti di preparazione di copolimeri  
olefinici**

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento perfezionato per la preparazione di copolimeri elastomerici dell'etilene con le alfa olefine superiori, specie con propilene e buente-1, in presenza di catalizzatori a base di composti del vanadio solubili in idrocarburi e composti alluminio alchilici.

La possibilità di ottenere copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, dell'etilene con le alfa-olefine superiori, in particolare con il propilene e con il butene-1, per polimerizzazione in presenza di particolari sistemi catalitici metallorganici è nota.

Nel brevetto italiano N. 554.803 della richiedente sono stati indicati per questo scopo catalizzatori preparati da composti metallorganici, particolarmente composti alluminio alchilici, e da composti di metalli di transizione, particolarmente da composti di vanadio, solubili nel mezzo in cui avviene la copolimerizzazione.

I catalizzatori impiegabili secondo il brevetto citato, possono essere raggruppati in due tipi fondamentali. Al primo tipo appartengono, ad esempio, i catalizzatori preparati da composti alluminio alchilici e da composti alogenati di vanadio, solubili in idrocarburi, come il tetracloruro e l'ossitricloruro.

Nel secondo tipo sono inclusi i sistemi catalitici preparati da composti metallorganici, come gli alluminio-dialchil-monoalogenuri, e da composti di vanadio nei quali almeno una parte delle valenze del metallo è saturata da gruppi organici, come gruppi alcossilici, o gruppi acetilacetonic.

I catalizzatori del primo tipo presentano una attività molto elevata che, pur diminuendo con il tempo, si mantiene ancora soddisfacente anche dopo tempi relativamente lunghi dalla preparazione. Di conseguenza, impiegando questi sistemi catalitici, è possibile produrre copolimeri ilineari, amorfi, ad alto peso molecolare, dell'etilene con le alfa-olefine superiori con rese molto elevate rispetto al catalizzatore impiegato. Particolarmente, nel caso che si effettui la polimerizzazione in assenza di un solvente organico inerte, è possibile, impiegando i catalizzatori preparati da  $VCl_4$  o  $VOCl_3$ , ottenere in breve tempo produzioni di copolimero dell'ordine di 1000 parti in peso per parte in peso di catalizzatore usato.

Se per la copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche, si impiegano catalizzatori del secondo tipo, preparati ad esempio da un alluminio dietilmonoalogenuro e da acetilacetoni di vanadile o da ortovanadati d'alchile, si ottengono copolimeri grezzi dai quali, mediante frazionamento per estrazione con solventi bollenti, usando in successione p. es. acetone, etere etilico, n-esano, n-eptano, è possibile ottenere frazioni aventi fra di loro composizioni più prossime che nel caso delle frazioni ottenibili dai copolimeri grezzi preparati con i catalizzatori del primo tipo.

L'impiego di sistemi catalitici preparati da ortovanadati o acetilacetoni appare però poco conveniente, perchè le quantità di copolimero ottenibili per unità di peso di catalizzatore sono molto inferiori a quelle che si ottengono impiegando i catalizzatori del primo

tipo. Infatti i catalizzatori preparati da alcoolati o acetilacetoni di vanadile presentano, quando impiegati a temperature intorno a quella ambiente o superiori, un'attività iniziale molto inferiore e inoltre la loro attività decresce col tempo più rapidamente di quello che si verifica con sistemi catalitici preparati da  $VCl_4$  o da  $VOCl_3$ .

Noi abbiamo ora trovato che è possibile ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato nella copolimerizzazione dell'etilene con le alfaolefine alifatiche in presenza di catalizzatori preparati da tri-acetilacetoni di vanadio, acetilacetoni di vanadile o alogenacetilacetoni di vanadile e di alluminio dialchil monoalogenuri, qualora sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione vengano effettuate a temperature comprese tra 0 e  $-80^\circ$  preferibilmente tra  $-10$  e  $-50^\circ C$ . Operando in queste condizioni, si ottengono catalizzatori aventi un'attività molto più elevata di quella dei catalizzatori preparati a più alta temperatura e che si mantiene praticamente costante nel tempo. La costanza di attività presentata dai sistemi catalitici sopra indicati qualora siano preparati ed impiegati a temperatura inferiore a  $0^\circ$ , consente di ottenere elevatissime rese di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato.

In tabella I sono confrontate le velocità di copolimerizzazione che si hanno in presenza di n-eptano come solvente (riferite a eguali concentrazioni totali di monomeri presenti in fase disciolta) nella copolimerizzazione dell'e-

tilene con il propilene, effettuata rispettivamente a  $25^\circ C$  e  $-20^\circ C$ , con catalizzatori preparati alla stessa temperatura adottata per la copolimerizzazione (come concentrazione di riferimento si è assunto quello corrispondente a 1 mole totale di olefine disciolte per litro di soluzione). Produzioni di copolimero particolarmente elevate, possono essere 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 nell'alfaolefine superiore da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Il fatto che si possano ottenere elevate produzioni di copolimero effettuando la copolimerizzazione dell'etilene con le alfaolefine superiori, a temperatura inferiore a  $0^\circ$ , con i catalizzatori sopra descritti, preparati a bassa temperatura, non era stato descritto finora e non poteva essere prevedibile in base a quanto finora noto.

Infatti si era generalmente osservato sinora che le velocità di polimerizzazione e le produzioni di polimero aumentano, a parità di altre condizioni, con l'aumentare della temperatura. Noi riteniamo che facendo reagire l'acetilacetoni di vanadio, l'acetilacetoni di vanadile o gli alogenacetilacetoni di vanadile con alluminio dialchil monoalogenuri, a temperature inferiori a  $0^\circ$  e preferibilmente tra  $-10$  e  $-80^\circ C$ , si formino particolari complessi aventi attività catalitica, che non sono stabili a temperature superiori a  $0^\circ C$ .

TABELLA I

Confronto tra la velocità media della copolimerizzazione etilene-propilene a temperature di  $25^\circ C$  e  $-20^\circ C$ , con catalizzatori  $Al(C_2H_5)_2Cl - V(C_3H_7O_2)_3$  (triacetil-acetonato) preparati e mantenuti per tempi diversi alla temperatura di polimerizzazione.

Condizioni di polimerizzazione:  $C_3H_6$ /moli  $C_2H_4$  nella miscela gassosa di alimentazione = 4; Pressione = 1 ata; moli  $Al(C_2H_5)_2Cl$  = 0,007; moli  $Al(C_2H_5)_2Cl$ /moli  $V(C_3H_7O_2)_3$  = 5. Solvente: n-eptano, 350 cc.

Tempo in minuti intercorrente tra la preparazione del catalizzatore e il suo impiego	g copolimero prodotti.litro g $VAc_3.h.mole(C_2H_4 + C_3H_6)$	
	T = $25^\circ C$	T = $-20^\circ C$
1	41,5	91
5	24	85
15	10,9	81,5

La presente invenzione riguarda appunto un procedimento migliorato per la copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche a temperature comprese tra 0° e -80°, preferibilmente fra -10 e -50°C, in presenza di catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, acetilacetato di vanadile VOAc<sub>2</sub>, o alogeno-acetilacetati di vanadile, VOAc, VOAc<sub>2</sub>X o VOAcX<sub>2</sub> in cui X è un alogeno, F, Cl, Br e I e Ac è un residuo acetilacetico, e da alluminodialchilmonoalogenuri i catalizzatori essendo preparati a temperature comprese fra 0° e -80°C, preferibilmente tra -10° e -50°C, e non esposti a temperature superiori prima del loro impiego.

L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra dialchilmonalogenuro di alluminio e composto del vanadio impiegati nella preparazione del catalizzatore. Noi abbiamo trovato che impiegando per es. alluminio dietil monocloruro e uno dei composti di vanadio suddetti, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto molare tra Al R<sub>2</sub>Cl e composto del vanadio è compreso tra 2 e 10, preferibilmente tra 4 e 6.

Le massime attività si ottengono per catalizzatori nei quali il rapporto moli AlR<sub>2</sub>Cl/moli composto di vanadio è molto vicino a 5.

Il procedimento può essere realizzato in vari modi, per es. mescolando l'alogenuro di alluminio alchile in un solvente con una soluzione del composto di vanadio, e mettendo a contatto il tutto con i monomeri; oppure, e preferibilmente, la preparazione del catalizzatore può essere fatta in presenza dei monomeri. La polimerizzazione può essere condotta in continuo, fornendo periodicamente o in continuo nuovo agente catalitico al sistema, e mantenendo costante il rapporto fra le concentrazioni dei monomeri nella fase liquida in cui avviene la polimerizzazione. Questo risultato può essere raggiunto alimentando in continuo una miscela di monomeri a composizione costante. Nel caso si operi in assenza di solvente, si può anche alimentare in continuo etilene in un eccesso di propilene, mantenendo costante la pressione e la temperatura.

La copolimerizzazione secondo il procedimento oggetto del presente trovato, può essere effettuata in presenza di solventi inerti, costituiti da idrocarburi alifatici come ad es. n-eptano, isottano o idrocarburi aromatici, come ad es. benzolo, toluolo. Copolimeri completamente amorfi dell'etilene con le alfa-olefine superiori, particolarmente con propilene o con butene-1, sono in genere ottenuti con un contenuto massimo di etilene nel copolimero grezzo del 70% in peso. Per ottenere questo risultato è necessario mantenere determinati rap-

porti di composizione della miscela dei monomeri durante la copolimerizzazione. Nel caso che si vogliono ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con il propilene, è conveniente che durante la copolimerizzazione, il rapporto tra le moli di propilene e le moli di etilene nella fase liquida reagente sia uguale o superiore a 4. Nel caso che si vogliono preparare copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare dell'etilene con il butene-1, è necessario che durante la copolimerizzazione il rapporto tra le moli di butene e le moli di etilene presente nella fase liquida reagente, sia uguale o superiore a 25.

Tenuto conto di ciò, è comunque possibile variare la composizione del copolimero entro larghi intervalli, variando il rapporto molare fra i monomeri presenti in fase liquida. Operando con un rapporto costante secondo le condizioni che sono state genericamente indicate più sopra e secondo quanto dettagliatamente riportato negli esempi, è possibile ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con le alfa-olefine superiori, specie propilene e butene-1, i quali se frazionati mediante estrazione successiva con liquidi bollenti aventi crescente capacità solvente, forniscono frazioni aventi composizioni molto prossima.

Così effettuando ad esempio la polimerizzazione dell'etilene e del propilene a temperatura di -10°C in assenza di solvente, mantenendo il propilene liquido saturato con etilene alla pressione di 3,8 atm., ed introducendo nel reattore alluminio dietil-monocloruro e triacetil-acetonato di vanadio in quantità tali che il rapporto molare al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl/V(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sia circa 8, si ottiene un copolimero amorfo avente un contenuto molare di etilene del 43,5%.

Il copolimero risulta quasi completamente (oltre 95%) estraibile con etere bollente e ciò dimostra che esso possiede una eccezionale omogeneità di composizioni ed una distribuzione di pesi molecolari molto ristretta.

Ulteriore evidenza della omogeneità di composizione del prodotto, valutata dalle caratteristiche di solubilità in solventi organici, e della ristretta distribuzione dei pesi molecolari è fornita dagli esempi che seguono.

I copolimeri ottenuti secondo il procedimento oggetto di questo brevetto presentano spettri ai raggi X e spettri di assorbimento nell'infrarosso perfettamente analoghi a quelli dei copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare precedentemente descritti.

Il peso molecolare dei copolimeri prodotti secondo il procedimento della presente invenzione può essere regolato impiegando i metodi già descritti per la regolazione del peso mole-

colare nelle polimerizzazioni anioniche coordinate.

Ad esempio si può effettuare la copolimerizzazione in presenza di particolari composti metallorganici come ad esempio zinco dialchili, oppure si può aggiungere alla miscela dei monomeri piccole quantità di idrogeno.

Operando con i catalizzatori indicati e secondo le modalità descritte è anche possibile ottenere copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare contenenti doppi legami, vulcanizzabili con procedimenti noti per le gomme insature, copolimerizzando piccole quantità di dieni coniugati a insaturazione terminale o di idrocarburi acetilenici insieme con l'etilene e l'alfa-olefina superiore.

I copolimeri amorfi ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione sono molto adatti per molteplici impieghi nel campo delle gomme sintetiche: particolari vantaggi dal punto di vista della lavorabilità e delle proprietà meccaniche dei vulcanizzanti si riscontrano per copolimeri aventi una più ristretta distribuzione dei pesi molecolari.

Mantenendo adatti rapporti fra i monomeri, rapporti diversi da quelli indicati, è anche possibile ovviamente ottenere copolimeri dell'etilene con le alfa-olefine superiori che presentano cristallinità ai raggi X, crescente col crescere del tenore in etilene, e che possono trovare impiego nel campo dei plastici e dei films.

### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro delle capacità di 750 cm<sup>3</sup>, avente diametro di 5,5 cm, munito di tubo per la adduzione e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas arriva sino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). L'apparecchio è termostattizzato alla temperatura di 20°C. Si introducono cm 3 di n-eptano anidro e quindi si satura questo solvente alla temperatura di -20°C facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4:1, con una portata di 200 Nl/h.

Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di -20°C per miscelazione di una soluzione di 7 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in 20 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 20 cm<sup>3</sup> di toluolo.

Il catalizzatore così preparato mantiene praticamente inalterata la sua attività con il tempo. Ciò risulta dalla tabella 2, in cui sono riportati i risultati di alcune prove di copolimerizzazione che differiscono solo per il fatto che il catalizzatore è stato introdotto nell'apparecchiatura di reazione dopo tempo diverso dalla sua preparazione. In ogni prova si è continuato ad alimentare la miscela dei due monomeri con una portata di 400 Nl/h per un tempo di 6 minuti. I risultati sono riportati in Tabella 2.

TABELLA 2

Prova	Tempo di invecchiamento a -20°C. Minuti intercorsi tra a preparazione del catalizzatore e il suo impiego	g polimero ottenuti in 6 minuti	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli	g copolim. prodotti per ora e per litro di soluzione riferiti a 1g/l di VAc <sub>3</sub> e 1 mole C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> disciolta per 1 di soluzione
1	1	9,6	37,2	91
2	5	8,9	39,7	85
3	15	8,6	36,0	81,5

I copolimeri così ottenuti sono depurati per trattamenti successivi con acido cloridrico acquoso della loro soluzione eptanica, lavaggio con acqua e completa coagulazione con acetone e metanolo. Essi risultano amorfi all'esame con i raggi X, sono estraibili per oltre il 95% con etere etilico bollente e non lasciano

residuo all'estrazione con n-esano bollente. Operando nelle stesse condizioni riportate nell'esempio 1, ma eseguendo la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione alla temperatura di 25°C, anziché a quella di -20°C, si ottengono i risultati riportati in tabella 3.

TABELLA 3

5	Tempo di invecchiamento a 25°C. Minuti intercorsi tra la preparazione del catalizzatore e il suo impiego	g polimero ottenuti in 19 minuti	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli	g copolim. prodotti per ora e per litro di soluzione riferiti a 1g/l di VAc <sub>3</sub> e 1 mole C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> disciolta per 1 di soluzione	65
10	1	3,8	50,2	41,5	70
	5	2,2	53,5	24	
	15	1,0	53,0	10,9	

ESEMPIO 2

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del cataliz-

zatore, al posto del triacetilacetato di vanadio, una uguale quantità di diacetilacetato di vanadile. Si ottengono i risultati riportati in tabella 4.

TABELLA 4

25	Prova	Tempo intercorrente tra la preparazione del catalizzatore e il suo impiego	g copolimero ottenuto in 6. min.	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli	g copolim. prodotti per ora e per litro di soluzione riferiti a 1g/l di VAc <sub>3</sub> e 1 mole C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> disciolto per 1 di soluzione	85
30	4	1	5,6	50,7	107	90
	5	5	5,0	50,6	5,5	
35	6	15	4,9	47,5	93,5	95

Operando nelle stesse condizioni della prova 5, di cui sopra, ma preparando il catalizzatore ed effettuando la polimerizzazione a 25°C, anzichè a -20°C, si ottengono in 18 minuti g 3,3 di copolimero etilene-propilene, da

cui si calcola una velocità media di 48,8 g copolimero.litro

g VOAc<sub>2</sub> h.mole (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

ESEMPIO 3

In un'autoclave da 7000 cm<sup>3</sup> in acciaio inossidabile munito di agitatore meccanico, mantenuto a -10°C, si introducono circa 6000 cm<sup>3</sup> di propilene liquido, che si saturano con etilene mantenendo la pressione dell'autoclave a 3,8 atm.

Il catalizzatore è introdotto in autoclave alimentando in modo continuo una soluzione eptanica di alluminio dietilmonocloruro e, pure in continuo, una soluzione toluenica di triacetilacetato di vanadio, in maniera tale che il rapporto molare tra Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl e VAc<sub>3</sub> in autoclave sia sempre compreso tra 5 e 8. Complessivamente si sono introdotti in autoclave

g 0,37 di triacetilacetato di vanadio. Dopo due ore si scarica l'autoclave, si lascia degasare e si essica il prodotto ottenuto a pressione. Si ottengono g 750 di copolimero amorfo che corrisponde ad una resa di 2000 g per grammo di triacetilacetato di vanadio.

Il copolimero così prodotto ha una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, uguale a 4,0 ed è solubile per oltre il 90% in etere bollente. Un campione del copolimero, dopo dispersione su un supporto inerte, è stato frazionato per eluizione con miscele di solventi a capacità solvente crescente.

I dati del frazionamento ed i valori delle viscosità intrinseche delle singole frazioni sono riportati in Tabella 5.

TABELLA 5

	%	$[\eta]$
	9.8	3,20
	11,0	3,30
5	11,6	3,51
	12,4	3,97
	10,0	4,09
	7,8	4,47
	11,6	4,47
10	6,1	4,53
	7,2	4,33
	12,5	4,52

ESEMPIO 4

15 Nella stessa autoclave impiegata nell'esempio 3, raffreddata a  $-10^{\circ}\text{C}$ , si introducono circa  $4000\text{ cm}^3$  di propilene liquido, che si saturano con etilene radioattivo, mantenendo  
20 la pressione dell'autoclave a 3,8 atm. Si introducono poi  $5\text{ cm}^3$  di una soluzione contenente  $6,9\text{ g}$  di alluminio dietilmonocloruro per  $100\text{ cm}^3$  di n-eptano e  $5\text{ cm}^3$  di una soluzione contenente  $2,5\text{ g}$  di triacetilacetato di vanadio per  $100\text{ cm}^3$  di toluolo.

25 Dopo 15 e dopo 30 minuti si introducono quantità di catalizzatore pari, ogni volta, a una metà della quantità inizialmente aggiunta. Dopo 45' si scarica l'autoclave e si isolano  
30  $315\text{ g}$  di copolimero etilene-propilene, contenente il 43,5% in moli di etilene, con una resa di  $1250\text{ g}$  di copolimero per grammo di triacetilacetato di vanadio.

35 Il prodotto così ottenuto presenta una viscosità intrinseca misurata in tetralina a  $150^{\circ}\text{C}$  uguale a  $5,3,100\text{ cm}^3/\text{g}$  e risulta estraibile con etere bollente per oltre il 98%.

ESEMPIO 5

40 Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, previamente deareato e termostattizzato a  $-20^{\circ}\text{C}$ , si introducono in atmosfera di azoto  $350\text{ cc}$  di n-eptano e quindi si satura questo solvente facendo passare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 4:1, con una portata di  $200\text{ nl/h}$ .

45 Contemporaneamente si prepara, alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , il catalizzatore per miscelazione di una soluzione di millimoli 1,4 di  
50

triacetilacetato di vanadio in  $25\text{ cc}$  di toluolo con una soluzione di millimoli 21 di alluminodietilmonofluoruro in  $25\text{ cc}$  di toluolo.

Dopo 5 minuti dalla sua preparazione il catalizzatore è introdotto per sifonamento, in  
65 atmosfera di azoto, nell'apparecchio di reazione.

Si continua ad alimentare la miscela dei due monomeri con una portata di  $600\text{ nl/h}$  per un tempo di 6 minuti, mantenendo la massa in  
70 agitazione.

S'interrompe poi la prova introducendo  $50\text{ cm}^3$  di metanolo e si depura il copolimero ottenuto per successivi trattamenti con acido cloridrico acquoso. Si coagula infine con acetone e metanolo.  
75

Si ottengono così  $14\text{ g}$  di copolimero etilene-propilene contenente circa il 40% in moli di etilene, come determinato per via radiochimica.  
80

La velocità media di copolimerizzazione corrisponde a 133  
g copolim. litro

g VOAc<sub>2</sub>.h.mole (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

85 Operando nelle stesse condizioni, ma eseguendo sia la polimerizzazione che la preparazione del catalizzatore alla temperatura di  $25^{\circ}\text{C}$ , anziché alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , si ottengono in 18 minuti  $1,2\text{ g}$  di copolimero etilene-propilene, cui corrisponde una velocità media di copolimerizzazione di 13,  
90 b(copolimero.litro

g VAc<sub>3</sub>.h.mole (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

ESEMPIO 6

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 2, impiegando nella  
100 preparazione del catalizzatore diversi rapporti molarli Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/VAc<sub>3</sub>.

Il catalizzatore è sempre preparato per miscelazione di una soluzione di millimoli 1,4 triacetilacetato di vanadio in  $25\text{ cm}^3$  di toluolo con una soluzione contenente quantità variabili di alluminodietilmonocloruro in  $25\text{ cm}^3$  di toluolo, come indicato in tabella 6.  
105

I risultati ottenuti sono pure riportati in tabella 6.  
110

TABELLA 6

55	Prova N.	millimoli Al(S <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	moli Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl		g copolimero ottenuti	115
			moli VAc <sub>3</sub>			
	10	5,6	4		3	
	11	7	5		9,1	
60	12	8,4	6		7,1	120

### ESEMPIO 7

Nei l'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, previamente deareato e termostattizzato a  $-30^{\circ}\text{C}$ , si introducono in atmosfera di azoto  $\text{cm}^3$  350 di butene-1 e quindi si satura la fase liquida facendo circolare etilene radioattivo, con una portata di 200 Ni/h.

Il catalizzatore, preparato alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  per miscelazione di una soluzione di millimoli 1,4 di triacetilacetato di vanadio in  $10 \text{ cm}^3$  di toluolo con una soluzione di millimoli 7 di alluminio-dietilmonocloruro in  $10 \text{ cm}^3$  di toluolo, è introdotto nell'apparecchio di reazione dopo 1 minuto dalla sua preparazione.

Si continua ad alimentare etilene-radioattivo con una portata di 500 Ni/t, mantenendo la massa in agitazione alla temperatura di  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Dopo 10 minuti, si introduce una eguale quantità di catalizzatore, preparato come sopra indicato.

Dopo 20 minuti si interrompe la prova per introduzione di  $50 \text{ cm}^3$  di metanolo. Il copolimero così ottenuto viene depurato secondo quando indicato nell'esempio 1.

Si ottengono così g 19 di copolimero etilene-butene-1, contenente il 55% in moli di etilene, destinato per via radiochimica e totalmente solubile in etere bollente.

### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con alfa-olefine superiori, particolarmente propilene e butene-1, con impiego di catalizzatori ottenuti da composti del vanadio solubili di idrocarburi e alogenuri di alluminio dialchile, caratterizzato dal fatto che i composti del vanadio sono scelti nel gruppo consistente di triacetilacetato di va-

nadio, acetilacetato di vanadile,  $\text{VOAc}_2$ , o alogenacetilacetati di vanadio  $\text{VOAc}_2\text{X}$  o  $\text{VOAcX}_2$ ,  $\text{VOAcX}$ , in cui X è F, Cl, Br o I, e Ac un residuo acetilacetone, che la preparazione dei catalizzatori e la polimerizzazione sono condotte a temperatura compresa fra  $0^{\circ}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $-10^{\circ}$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ , i catalizzatori non essendo esposti a temperature superiori prima del loro impiego, la scelta dei rapporti fra i monomeri e le altre condizioni di operazione essendo tali da condurre alla formazione di copolimeri amorfi materialmente solubili in n-osano bollente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i componenti del catalizzatore sono messi a contatto fra loro in presenza dei monomeri da polimerizzare.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in assenza di solventi inerti, impiegando la miscela dei monomeri allo stato liquido.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo, con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema, e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.

5. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che nella preparazione del catalizzatore si usa monocloruro di alluminio dietile, in un rapporto molare tra detto cloruro e il composto di vanadio compreso fra 2 e 10, preferibilmente intorno a 5.

6. Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con propilene e/o butene-1 ottenuti secondo il procedimento di cui alle precedenti rivendicazioni.

7. Impiego dei copolimeri di cui alla rivendicazione precedente nel campo degli elastomeri.

Prezzo L. 200