

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 643093

u 350

Classe

C08f

Montecatini - Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Umberto Giannini e
Sebastiano Cesca

Data di deposito: 19 dicembre 1960

Data di concessione: 19 luglio 1962

Polimeri del cloruro di vinile e procedimento per ottenerli

La presente invenzione riguarda dei nuovi polimeri lineari del cloruro di vinile, cristallini all'esame con i raggi X, con peso molecolare superiore a 10.000 e con temperatura di rammollimento Vicat superiore a 90°C (determinata secondo le norme UNI 4465). Un ulteriore oggetto del presente trovato è un procedimento di polimerizzazione per ottenere detti polimeri. Numerosi processi, per la polimerizzazione del cloruro di vinile, che si basano sull'impiego di catalizzatori agenti con meccanismo a radicali liberi sono noti. Con catalizzatori di questo tipo si ottengono alti polimeri del cloruro di vinile che mostrano solo una debolissima cristallinità all'esame con i raggi X e che possiedono una temperatura di rammollimento Vicat che varia con il variare del peso molecolare, ma che non supera mai gli 85°C.

Rcentemente sono stati proposti numerosi studi per la polimerizzazione del cloruro di vinile con catalizzatori preparati da composti metallorganici. Qualora si impieghino per la polimerizzazione del cloruro di vinile dei sistemi catalitici a base di un composto metallorganico e un alogenuro di un metallo di transizione, ad esempio alluminio trialchili e tetracloruro di titanio, il monomero reagisce con il catalizzatore stesso formando solo piccole quantità di prodotti polimerici, aventi un colore più o meno intenso, dal giallo al nero, ed un tenore in

cloro molto inferiore a quello teorico per il polivinilcloruro, completamente amorfi all'esame con i raggi X.

Impiegando i suddetti catalizzatori ma conducendo la polimerizzazione in presenza di eteri, si possono ottenere migliori sultati, ma le produzioni di polimero, rispetto alla quantità di catalizzatore impiegato, si mantengono molto basse (vedi ad es. V. S. Etlis, Visokomolekuljarnje Soedinenia, 1, 1403 (1959)).

E' pure noto effettuare la polimerizzazione del cloruro di vinile in presenza di composti metallorganici del boro; ma anche in questo caso i polimeri ottenuti hanno le stesse proprietà di quelli preparati in presenza di tipici catalizzatori radicali, come per esempio perossidi. E' noto d'altra parte dimostrato che in queste polimerizzazioni l'agente catalitico attivo non è in realtà costituito da un trialchile di boro, ma piuttosto da suoi derivati perossidici, che si formano in presenza delle tracce di ossigeno contenuto nel sistema.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato un procedimento di polimerizzazione del cloruro di vinile mediante il quale si possono ottenere dei polimeri aventi contemporaneamente un alto peso molecolare ed una elevata cristallinità all'esame dei raggi X.

Più particolarmente la Richiedente ha trovato che, operando in presenza di sistemi catalitici di un particolare tipo me-

40

45

50

55

60

65

70

- tallorganico, è possibile polimerizzare il cloruro di vinile ottenendo elevate rese di polimero rispetto alla quantità di catalizzatore impiegato.
- 5 I polimeri ottenuti secondo il presente trovato presentano, come già accennato, elevati pesi molecolari, un contenuto percentuale di cloro corrispondente a quello teorico per i polivinilcloruri, una
- 10 elevata cristallinità all'esame con i raggi X, e, operando in particolari condizioni, una temperatura di rammollimento Vicat superiore a 90°C.
- 15 I sistemi catalitici che possono essere impiegati nel processo oggetto del presente trovato sono costituiti da composti di metalli di transizione, preferibilmente di titanio, vanadio e cobalto, e da un composto organico di alluminio compreso nella formula generale:
- 20
- $$\text{AlR}'_n (\text{OR}'')_m \text{X}_p$$
- ove R' è un gruppo alchilico, arilico o cicloalchilico contenente fino a 10 atomi di carbonio;
- 25 R'', uguale o diverso da R', rappresenta un gruppo alchilico, arilico, cicloalchilico eventualmente contenente un atomo di ossigeno etero;
- 30
- X è un alogeno scelto tra F, Cl, Br e I;
n è uno o due
p è 0 o 1
- 35 n+m+p essendo uguale a 3
- Un oggetto del presente trovato è quindi un procedimento di polimerizzazione del cloruro di vinile in presenza di un sistema catalitico a base di un composto di un metallo di transizione e da un composto organico dell'alluminio compreso nella formula generale:
- 40
- $$\text{AlR}'_n (\text{OR}'')_m \text{X}_p$$
- 45 in cui R', R'', X, m, n, e p hanno il significato specificato.
- 50 I risultati della polimerizzazione non sono molto influenti dal rapporto molare composto di Al/composto di metallo di transizione che costituiscono il sistema catalitico.
- 55 Buoni risultati si ottengono, ad esempio, impiegando rapporti molari composti di alluminio: composto metallo di transizione compresi tra 1:1 e 20:1, preferibilmente tra 1:1 e 10:1.
- 60 Possono ad esempio essere impiegati
- i composti corrispondenti alle formule più sotto indicate :
- Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ ; Al(C₄H₉)₂OC₄H₉;
Al(C₂H₅) (OC₂H₅)Cl; Al(C₂H₅) (OC₂H₅)F; 65
Al(C₂H₅)₂ (OC₂H₄-O-C₂H₅);
Al(C₂H₅)₂(O-C₂H₄-O-CH₃);
Al(C₂H₅) (OC₂H₅)₂
Al(C₂H₅)₂(O-C₂H₄-O-CH₃)Br;
Al(C₂H₅)(OC₂H₅)₂ I. 70
- I composti di metalli di transizione possono essere solubili o insolubili nel mezzo di polimerizzazione impiegato, e possono essere solubili o insolubili nel mezzo di polimerizzazione impiegato, e possono essere scelti tra gli alogenuri, ossialogenuri, alcolati, alogeno-alcolati, alogenuri, ossialogenuri, alcolati, alogenuri, ossialogenuri, alcolati, alogeno-alcolati, acetilacetoni, alogeno acetilacetoni, e sali di acidi carbossilici. Questi composti possono anche essere usati nella forma complessata con basi organiche secondo Lewis contenenti ossigeno o azoto. 75
- Possono ad esempio essere impiegati i composti di metalli di transizione corrispondenti alle formule:
- 80
- TiCl₄; TiCl₃; Ti(OC₄H₉)₄; Ti(OC₃H₇)₃Cl;
Ti(OC₄H₉)Cl₃; Ti (OOC-CH₃)₂Cl₂; VCl₄;
VOCl₃:VO(Acac)₂; V(Acac)₃;
VCl₃.3THF; VO(OC₂H₅)₃;
VOCl₂(-OC₂H₅); VOCl(-OC₂H₅)₂;
CoCl₂(Py)_n; Co(Acac)₃; Co(Acac)₂, 85
- (ove Acac indica un residuo acetilacetone, THF una molecola di tetraidrofurano e Py una molecola di piridina).
- La polimerizzazione può essere effettuata secondo la presente invenzione ad una temperatura compresa tra -10° e +100°C, preferibilmente tra -80 e +70°C. 90
- Qualora nella preparazione dei catalizzatori vengano impiegati alogenuri di titanio, vanadio o cobalto, insolubili nella fase liquida in cui avviene la polimerizzazione, è conveniente operare a temperatura comprese tra 0° e +60°C. 100
- Impiegando invece catalizzatori preparati da alogenuri o ossialogenuri solubili nella fase liquida in cui avviene la polimerizzazione o da composti dei metalli di transizione sopra indicati in cui almeno una delle valenze sia saturata da gruppi organici, la polimerizzazione decorre con elevata velocità e possono essere ottenute elevate produzioni di poli- 105
- 110
- 115
- 120

mero anche operando a temperature inferiori ai 0°C.

La polimerizzazione secondo il processo oggetto del presente ritrovato può essere condotta sia in assenza di solvente, impiegando in tal modo il monomero alol stato puro, che in presenza di un solvente per il monomero, quale idrocarburo alifatico, cicloalifatico, aromatico e da loro derivati alogenati. Possono ad esempio essere impiegati; n-eptano, toluolo, cicloesano, clorobenzolo e cloruro di metilene.

E' stato da noi osservato che, a parità di altre condizioni, il peso molecolare del cloruro di polivinile ottenuto aumenta con l'aumentare della concentrazione del monomero nella fase liquida.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è il polimero del cloruro di vinile ottenuto secondo il procedimento di polimerizzazione sopra specificato.

Operando nelle condizioni sopra indicate si ottengono polimeri lineari aventi un peso molecolare maggiore di 10.000 e che mostrano all'esame dei raggi X cristallinità superiore a quella dei polimeri ottenuti in presenza di iniziatori di tipo radicalico.

La Richiedente ha inoltre trovato, che, qualora la polimerizzazione venga effettuata ad una temperatura inferiore a -10°C (preferibilmente tra -20° e -80°C) ed in presenza di un sistema catalitico avente quale composto di metallo di transizione un composto scelto nel gruppo consistente da diacetilacetato di vanadile, ossicloruro di vanadio, triacetilacetato di cobalto e gli alcoolati e cloroalcoolati di vanadile, si ottengono dei polimeri aventi pesi molecolari superiori a 30.000, che risultano ben cristallini allo esame con i raggi X e presentano temperatura di rammollimento VICAT (determinata sotto un carico di 5 Kg. secondo le norme UNI 44-65) superiori a 90° C.

Così ad esempio impiegando un catalizzatore preparato da VO (Acac), e Al(C₂H₅)₂(-OC₂H₅)Cl (rapporto molare composto di Al/composto di V=3), ed effettuando la polimerizzazione alla temperatura di -30°C in presenza di n-eptano, si ottengono in alcune ore, elevate produzioni di polivinilcloruro avente peso molecolare intorno a 70.000 e temperatura di rammollimento VICAT 95°C. Il polimero così ottenuto fornisce all'esame con i raggi X uno spettro di diffrazione caratteristico dei materiali cri-

stallini.

Il polimero ottenuto come sopra può essere rigonfiato in dimetilformammide a caldo ed estruso in fibre per coagulazione con metanolo.

Le fibre così ottenute possono essere stirate a temperature intorno a 80-100°C, esse risultano ben orientate all'esame con i raggi X e i massimi di diffrazione più rilevanti sono riportati nella tabella I.

T A B E L L A I.

h K l	Intensità relativa	d (Å)	
h K l	Intensità relativa	d (Å)	75
h K O	m d	5,27	
»	m	4,74	80
»	d	3,72	
»	d	2,88	
»	d d	2,31	85
h » 1	d d	2,13	
h » 1	m	3,65	90
h » 1	m	3,47	
h » 1	d	2,15	
h » 2	d	2,56	95
h » 2	m d	2,24	

m = media; d = debole; d d = bebolissima.

(Esaminando le fibre commerciali ottenute dai polimeri del cloruro di vinile preparati con catalizzatori radicalici, sono rilevabili diffrazioni equatoriali aventi una intensità paragonabile nello strato h KO mentre nel I e nel II strato non è praticamente rilevabile alcuna diffrazione).

Gli esempi che seguono sono illustrati ma non limitativi.

ESEMPIO 1.

In un autoclave a scosse da 650 cm., raffreddata a 15°C, si introducono sotto atmosfera di azoto, 0,65 g di diacetilacetato di vanadile, la soluzione di 1,17 g di Al (C₂H₅)₂O(C₂H₅)₂Cl in 60 cm³ di n-eptano e 370 g di cloruro di vinile

Dopo aver agitato per 8 ore, mantenendo la temperatura a 150°C, si decompone il catalizzatore con metanolo. Il polimero ottenuto, che si presenta sotto forma di polvere bianca, dopo essere stato lavato con metanolo ed acido cloridrico ed essiccato in vuoto pesa 110 g.

Solo il 17% del polimero è estraibile con metiletilchetone bollente.

La $[\eta]$ del polimero ottenuto, determinata in cicloesano a 30°C, è 1,58 a cui corrisponde un peso molecolare di 91.000 determinato secondo la equazione $[\eta] = 2,4 \times 10^{-4} M^{0,77}$ (Danusso F., Moraglio G., Gaggera S., Chimica e Industria, 36, 883 (1954)).

ESEMPIO 2

In un pallone di 1 litro munito di agitatore si introduce, sotto atmosfera di azoto, una sospensione di 1,85 g di acetilacetato di vanadile in 100 cm³ di n.eptano.

Dopo aver raffreddato a -78°C, si aggiungono 3,5g di $Al(C_2H_5)_2O(C_2H_5OC_2H_5)$ e si condensano successivamente 350 g di cloruro di vinile. Dopo 48 ore durante le quali la massa di reazione è stata mantenuta in agitazione ad una temperatura di -78°C, si ottengono 31 g di polimero parzialmente solubile in tetraidrofuran bollente in cicloesano solo all'ebollizione.

Il punto di rammollimento Vicat determinato con un peso di 5 Kg. è di 88°C. Il polimero all'esame dei raggi X mostra bande di diffrazione più nette del cloruro di polivinile ottenuto con i normali iniziatori radicalici (vedi Tabella I).

ESEMPIO 3

In un'autoclave a scosse da 650 cm³, raffreddata a 15°C, viene sifonata la sospensione del catalizzatore ottenuto aggiungendo 2,8 g di $Al(C_2H_5)_2O(C_2H_5OC_2H_5)$ alla soluzione di 0,915 g di $VOCl_3$ in 75cm³ di n. eptano. Si introducono poi 500 g di cloruro di vinile e si agita per 20 ore a 15°C.

Si ottengono 305 g di polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 1,62, cui corrisponde un peso molecolare di 94.000.

ESEMPIO 4

In un autoclave a scosse da 1 litro riscaldata a 55°C vengono introdotte sotto atmosfera di azoto 1,92 g (12,45 mmoli) di $TiCl_3$, ottenuto per riduzione di $TiCl_4$ con idrogeno a 900°C, la soluzione di 5,05 g (37 mmoli) di $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ in 240 cm³ di n.eptano e 200 g di cloruro di vinile. Si agita per 20 ore alla temperatura di 55-60°C e si interrompe quindi la polimerizzazione decomponendo il catalizzatore con metanolo.

Il polimero ottenuto (62 g) che si presenta sotto forma di polvere bianca, ha una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 0,78 a cui corrisponde ad un peso molecolare di 36.500.

ESEMPIO 5

Si introducono in autoclave a secco da 650 cm³ riscaldata a 30°C 1,85 g (7 millimoli) di diacetilacetato di vanadile, una soluzione di 2,83 g (20,7 millimoli) di $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ in 130 cm³ di n.eptano e 280 g di cloruro di vinile. Subito si nota un improvviso aumento di temperatura, che sale fino a 50°C, accompagnata da una diminuzione di pressione. Dopo aver agitato per 5 ore a 45-50°C si interrompe la polimerizzazione e si ottengono g 134 di polimero polverulento avente una η determinata in cicloesano a 30°C, di 0,62, a cui corrisponde un peso molecolare di 27.200.

ESEMPIO 6

In un pallone da un litro provvisto di agitatore ed imbuto gocciolatore e raffreddato a -20°C, si introducono, sotto atmosfera di azoto, 1,85 g di acetilacetato di vanadile in 100 cm³ di n.eptano. Si gocciola quindi una soluzione di 2,87 g di $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)Cl$ in 50 si condensano cm³ di neptano (2) e successivamente 500 g di cloro di vinile.

Si mantiene per 8 ore in agitazione la massa di polimerizzazione a temperatura costante (-20°C.).

Si isolano 120 g di polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 1,7 a cui corrisponde un peso molecolare di 100.000. Il polimero, esaminato ai raggi X, risulta essere più cristallino del cloruro di polivinile ottenuto con i normali iniziatori radicalici (vedi Tabella I).

ESEMPIO 7

In un pallone da un litro, munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, si introduce sotto atmosfera di azoto, una sospensione di 1,85 g (7 millimoli) di diacetilacetato di vanadile in 60 cm³ di n.-eptano. Dopo aver raffreddato il pallone a -30°C si condensano 400 g di cloruro di vinile.

Si aggiunge quindi goccia a goccia una soluzione di 2,85 g (21 millimoli) di Al(C₂H₅)(OC₂H₅)Cl in 20 cm³ di n.-eptano. Si continua quindi l'agitazione mantenendo sempre la temperatura a -30°C. Dopo 8 ore si ottengono 88 g di polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 1,92 cui corrisponde un peso molecolare di 117.000. Il polimero così ottenuto è insolubile in metiletilchetone e solo parzialmente solubile in tetraidrofurano. La temperatura di rammolimento Vicat (determinata con un peso di 5 kg. secondo le norme UNI 4465) è di 95°C.

Per dissoluzione in metilformammide a caldo e successivamente coagulazione in metanolo, è possibile ottenere nelle fibre che possono essere stirate a 100°C. Queste fibre, esaminate ai raggi X, mostrano bande nette di diffrazione.

ESEMPIO 8

In un'autoclave a scosse da 600 cm³, riscaldata a 40°C, si introducono, sotto atmosfera di azoto, 1,78 g (5 millimoli) di Cobalto triacetilacetato, la soluzione di 2,05 g (15 millimoli) di Al(C₂H₅)₂Cl in 120 cm³ di n.-eptano e 180g di cloruro di vinile.

Si agita la massa di reazione per 21 ore mantenendo la temperatura costante a 40°C e quindi si isolano 90 g di polimero. La $[\eta]$ di questo polimero, misurata in cicloesano a 30°C, è di 0,53 a cui corrisponde un peso molecolare di 22.000.

ESEMPIO 9

In un'autoclave a scosse da 500 cm³ si introducono sotto atmosfera di azoto, 0,79 g di diacetilacetato di vanadile, una soluzione di 1,23 g di Al(C₂H₅)(OC₂H₅)Cl in 50 cm³ di vinile. Dopo aver agitato per 40 ore a 20°C si isolano 53 g di

polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 1,07 corrispondente a un peso molecolare di 55.000. Il polimero ottenuto, esaminato ai raggi X, risulta più cristallino del cloruro di polivinile ottenuto con iniziatori radicalici (vedi Tabella I).

ESEMPIO 10

In un'autoclave a scosse da 1 litro si introducono sotto atmosfera di azoto 3,2 g (14 millimoli) di TiCl₃(OC₂H₅) una soluzione di 5,66 g (41 millimoli) di Al(C₂H₅)(OC₂H₅)Cl in 220 cm³ di n.-eptano e 300 g di cloruro di vinile. Quindi si agita per 21 ore mantenendo costante la temperatura a 35°C.

Si ottengono 120 g di polimero bianco pulverulento avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 0,68 a cui corrisponde un peso molecolare di 30.300.

ESEMPIO 11

In un'autoclave a scosse da 600 cm³ riscaldata a 40°C, si introducono sotto atmosfera di azoto 1,85 g (7 millimoli) di VO(C₂H₅O₂)₂, una soluzione di 2,73 g di Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ in 130 cm³ di n.-eptano e 180 g di cloruro di vinile. Si polimerizza per 20 ore dopo quale periodo è possibile isolare 41 g di polimero avente una $[\eta]$ determinata di cicloesano a 30°C, di 0,78 a cui corrisponde un peso molecolare di 57.000.

ESEMPIO 12

In un'autoclave a scosse da 500 cm³ si introducono, sotto una atmosfera di N₂, 1,78 g (5 millimoli) di cobalto triacetilacetato, una soluzione di 1,95 g (15 millimoli) di Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ in 100 cm³ di benzolo e 160 g di cloruro di vinile. Si agita quindi l'autoclave per 20 ore mantenendo la temperatura a 15°C; si decompone il catalizzatore con metanolo e 50 g di polimero vengono isolati. La $[\eta]$ del polimero ottenuto, determinata in cicloesano a 30°C, è di 0,44 a cui corrisponde un peso molecolare di 17.200.

ESEMPIO 13

In un'autoclave a scosse da 500 cm³ riscaldata a 55°C, si introducono sotto atmosfera di azoto, 1,8 g di TiCl₃, ottenuto per riduzione di TiCl₄ con Al metallico, una soluzione di 4,67 g di Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ in 240 cm³ di n.-eptano e 190 g di cloru-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

ro di vinile.

Si agita quindi per 22 ore mantenendo costante la temperatura a 55°C; dopo di che si decompone il catalizzatore e si isolano 107 g di un polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 0,63 a cui corrisponde un peso molecolare di 28.000.

10

ESEMPIO 14

In un'autoclave a scosse da 500 cm³ si introducono sotto atmosfera di azoto, una soluzione di 2,42 g (12 millimoli) di VO (OC₂H₅)₃, 4,68 g di Al(C₂H₅)₂OC₂H₅ in 150 cm³ di n-eptano e 210 g di cloruro di vinile. Dopo aver agitato per 22 ore a 18°C si ottengono 140 g di polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 0,39 a cui corrisponde un peso molecolare di 14.800.

25

ESEMPIO 15

Si introducono sotto atmosfera di azoto in un'autoclave a scosse della capacità di 650 cm³, 3,12 g di diacetilacetato di vanadile, una soluzione di 7,65 g di Al(iso-C₄H₉)₂O iso C₄H₉ in 150 cm³ di n-eptano e 230 g di cloruro di vinile. avere agitato alla temperatura di 15°C per 22 ore si ottengono 63 g di polimero avente una $[\eta]$, determinata in cicloesano a 30°C, di 1,29 a cui corrisponde un peso molecolare di 70.000.

40

RIVENDICAZIONI

1. - Polimero cristallino del cloruro di vinile a peso molecolare superiore a 10 mila avente una temperatura di rammollimento VICAT superiore a 90°C determinata sotto un carico di 5 kg secondo le norme UNI 4465.

2. - Polimero secondo rivendicazione 1, a peso molecolare superiore a 40.000 avente una temperatura di rammollimento VICAT di 95°C.

3. - Procedimento di polimerizzazione di cloruro di vinile a polimeri cristallini aventi un peso molecolare superiore a 10 mila, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un sistema catalitico a base di un composto di un metallo di transizione e di un composto organico dell'alluminio compreso nella formula generale.



in cui R' è un idrocarburo alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio;

R'', uguale o diverso da R', rappresenta un gruppo alichilico, arilico, cicloalchilico eventualmente contenente un atomo di ossigeno etero;

X è un alogeno scelto tra F, Cl, Br e J;

$$\begin{aligned} n &= 1 \text{ o } 2 \\ n &= 1 \text{ o } 2 \\ p &= \text{zero o uno} \\ n+n+p &= 3 \end{aligned}$$

4. Procedimento secondo rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare composto di alluminio: composto metallo di transizione nel sistema catalitico e compreso tra 1:1 e 20:1.

5. - Procedimento secondo rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detto rapporto molare è compreso tra 1:1 e 10:1.

6. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 5, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -100° e +100°C.

7. - Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -80°C + 70°C.

8. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 7 caratterizzato dal fatto che quale composto del metallo di transizione nel sistema catalitico viene impiegato un composto di titanio trivalente o tetravalente.

9. - Procedimento secondo rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tricloruro di titanio.

10. - Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che viene impiegato il monobutossi tricloruro di titanio.

11. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 7, caratterizzato dal fatto che quale composto del metallo di transizione nel sistema catalitico viene impiegato un composto di vanadio.

12. - Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il diacetilacetato di vanadile.

13. - Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tricloruro di vanadile.

14. - Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che

65

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- viene impiegato l'ortovanadato etile.
- 5 15. - Procedimento secondo rivendicazione 3 a 7, caratterizzato dal fatto che quale composto del metallo di transizione nel sistema catalitico viene impiegato un composto di cobalto.
- 10 16. - Procedimento secondo rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il triacetilacetato di cobalto.
- 15 17. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 16, caratterizzato dal fatto che il componente del metallo di transizione nel sistema catalitico si trova sotto forma complessata con una base organica seconda Lewns contenente azoto o ossigeno.
- 20 18. - Procedimento secondo rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che quale base organica secondo Lewis viene impiegata la piridina.
- 25 19. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 18, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dell'alluminio nel sistema catalitico, viene impiegato $\text{l'AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$
- 30 20. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 18, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dall'alluminio nel sistema catalitico, viene impiegato $\text{l'Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$.
- 35 21. - Procediment osecondo rivendicazioni 3 a 18, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dell'alluminio nel sistema catalitico, viene impiegato $\text{l'Al}(\text{iso C}_4\text{H}_9)_2(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)$.
22. - Procedimento secondo rivendicazioni 3 a 18 ,caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dell'alluminio si impiega un composto compreso nella formula generale in cui R" è un radicale etero.
- 40 23. - Procedimento secondo rivendicazione 22, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dell'alluminio nel sistema catalitico, viene impiegato $\text{l'Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 [\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)]$.
- 45 24. - Procedimento secondo rivendicazione 3 a 23, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente per il monomero.
- 50 25. - Procedimento secondo rivendicazione 24, caratterizzato dal fatto che il solvente è scelto nel gruppo consistente di idrocarburi alifatici, cicloalifatici e aromatici, o di loro derivati alogenati.
- 55 26. - Procedimento secondo rivendicazione 25, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato n-eptano.
- 60 27. - Procedimento secondo rivendicazioni 25, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato benzolo.
- 65 28. - Procedimento secondo rivendicazione 3 a 22 ,caratterizzato dal fatto che viene effettuato in assenza di solventi, impiegando il monomero allo stato puro.
- 70 29. - Fibre, film el altri articoli contenenti cloruro di polivinile ottenuto secondo il procedimento sopra rivendicato.
30. - Fibre tessili o manufatti secondo rivendicazione 29, caratterizzati dal fatto che non si deformano per lavaggio e riscaldamento a temperatura di 90°C.

Prezzo L. 200