

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 649768

Classe

U 353 C08f

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano

Inventori designati : Giulio Natta - Italo Pasquon - Adolfo Zambelli e
Pieradolfo Giustiniani

Data di deposito : 26 aprile 1961

Data di concessione : 3 dicembre 1962

Copolimeri di composti insaturi endometilenici, etilene ed alfa-olefine e
procedimento per la loro preparazione

5 La presente invenzione ha per oggetto nuovi tipi di copolimeri di composto endometilenici insaturi con l'etilene e le alfa-olefine ed un procedimento per la preparazione di detti copolimeri.

10 Essa riguarda precisamente nuovi tipi di copolimeri lineari ad alto peso molecolare di uno o più composti endometilenici non saturi, con una o più olefine scelte tra etilene e alfa-olefine, caratterizzati dal fatto che nelle catene polimeriche che costituiscono il copolimero non sono mai presenti sequenze di unità monomeriche derivanti dai composti endometilenici non saturi, ed un procedimento, per la preparazione di detti copolimeri.

15 Copolimeri dell'etilene con le alfa-olefine e con composti endociclici insaturi sono già noti; questi copolimeri sono preparati con catalizzatori eterogenei, contenenti una superficie attiva, ottenibili da AlR_3 (R = alchile) con $TiCl_4$ o VCl_4 .

20 Tali catalizzatori danno luogo a copolimeri in cui i diversi tipi di unità monomeriche si susseguono lungo le catene in modo del tutto casuale, in particolare si possono anche trovare lungo la catena due o più unità monomeriche adiacenti uguali, provenienti dal composto endometilenico, poichè detti sistemi catalitici omopolimerizzano i composti endometilenici. Inoltre tali catalizzatori eterogenei presentano altri grossi inconvenienti.

35 Innanzitutto essi devono essere impiegati in quantità non indifferente, come sempre

avviene per i catalizzatori eterogenei nei quali solo la superficie è attiva, e ciò porta ad inconvenienti nella purificazione del prodotto finale; i copolimeri che si ottengono con tali catalizzatori non sono omogenei, nel senso che le unità insature, così come anche le unità delle alfa-olefine, non sono omogeneamente distribuite lungo le catene del copolimero.

Noi abbiamo ora trovato che è possibile copolimerizzare

1) l'etilene con composti endociclici insaturi;

2) l'etilene e una o più alfa-olefine con composti endociclici insaturi con certi sistemi catalitici che non sono capaci di promuovere la omopolimerizzazione dei composti endometilenici.

Nei copolimeri oggetto del presente ritrovato il tenore di unità monomeriche provenienti dal composto endometilenico può quindi variare tra zero ed un massimo del 50%.

Il massimo tenore limite di composto endometilenico che può essere presente nel copolimero corrisponde ad una unità di etilene per una unità di composto endometilenico, presenti nel copolimero in modo alternato. Tale polimero può essere considerato come un polimero di particolare unità monomerica derivante dalla combinazione di una molecola di etilene con una molecola di composto endometilenico. I polimeri di questo tipo da noi preparati sono lineari e presentano un elevato grado di ordine come è

40

45

50

55

60

65

70

- rilevabile dall'esame ai raggi X.
- I copolimeri a minor tenore in composto endometilenico, possono essere considerati come dei copolimeri tra la sopra citata unità monomerica e l'etilene. Ciò porta ad una netta differenziazione tra i copolimeri considerati nel presente ritrovato ed i più noti copolimeri dell'etilene con altre unità monomeriche non sature.
- Infatti nei copolimeri descritti in questo ritrovato non si ha mai presenza di due o più unità monomeriche consecutive derivanti dal composto endometilenico. Ciò differenzia i copolimeri ottenuti con altri catalizzatori capaci di omopolimerizzare i composti endometilenici.
- In questi ultimi infatti possono essere contenute sequenze sia pure corte di unità monomeriche derivanti dal composto endometilenico. Come conseguenza della particolare distribuzione delle unità monomeriche non sature nelle catene polimeriche, si ha una migliore utilizzazione delle insaturazioni presenti, ad esempio nella vulcanizzazione dei copolimeri, evitando che si susseguano dei ponti a cui partecipano delle unità monomeriche immediatamente adiacenti, che possono causare un peggioramento delle proprietà elastiche dei prodotti vulcanizzati.
- I catalizzatori oggetto del presente ritrovato sono preparati per reazione, in un solvente idrocarburico, tra un composto metalorganico alogenato di alluminio ed un composto di vanadio; essi sono gli stessi già rivendicati dalla richiedente per la copolimerizzazione dell'etilene con alfa-olefine.
- I sistemi catalitici così preparati risultano omogenei nelle condizioni in cui si conduce la reazione di copolimerizzazione.
- Come composto alluminio organico nella preparazione del catalizzatore può essere usato un composto corrispondente alla formula generale $AlR_1 R_2 X$, dove R_1 e R_2 che possono essere uguali o diversi fra di loro, sono gruppi alchilici o arilici od aliciclici, ed X può essere F, Cl, Br o I. Possono essere anche usati i composti preparati a partire da $AlX_2R + 1/2 Y$ dove Y è una sostanza donatrice di elettroni come una amina o un etere, o un chetone o una amide ecc., oppure un alogenuro di « onio », oppure un alogenuro alcalino, X è un alogeno ed R un radicale alchilico.
- Come composto di vanadio possono essere impiegati composti di vanadio solubili in solventi idrocarburici ed anche numerosi composti insolubili, capaci tuttavia di dare prodotti solubili per reazione con il composto di alluminio, secondo quanto esposto nella nostra precedente domanda di brevetto italiano No. 11.095 depositata l'8 Marzo 1961. Come esempi di composti di vanadio solubili negli idrocarburi citiamo l'ossicloruro di vanadio, il tetracloruro di vanadio, i complessi del vanadio con dichetoni, chetoesteri, amminoalcoli, ammino-aldeidi, ossialdeidi, complessi degli alogenuri di vanadio con basi di Lewis (eteri, ammine, fosfine, arsine, stibine, ecc.), i corrispondenti tiocomposti della classe precedente.
- Come esempio di composti insolubili, ma capaci di dare catalizzatori solubili per reazione con il composto alluminio organico citiamo gli acidi organici del vanadio tri e tetraivalente, i complessi cloridrato di piridina-trialogenuri di vanadio, ecc. Il rapporto Al/V (in atomi) può essere variato entro limiti molto vasti, per es. da 1 circa a più di mille, preferibilmente tra 3 e 50. Tali sistemi catalitici essendo omogenei, possono essere impiegati in concentrazioni molto piccole (dell'ordine delle 10^{-4} moli/l) e ciò costituisce un notevole vantaggio rispetto ai sistemi eterogenei precedentemente usati.
- I monomeri che possono essere copolimerizzati con l'etilene e le alfa-olefine, secondo la presente invenzione, appartengono alla classe dei composti endociclici insaturi; come esempio di composti che possono essere vantaggiosamente impiegati citiamo: il dicitlopentadiene, il norbornene, il betapinene, ecc.
- L'imprevedibilità dei risultati ottenuti è messa in evidenza dalla notevole differenza di comportamento nella omopolimerizzazione e nella copolimerizzazione con l'etilene e le alfa-olefine, con i sistemi catalitici utilizzati, dei composti endometilenici sopracitati.
- Ad esempio operando in opportune condizioni (precisate nell'esempio 1) la copolimerizzazione del dicitlopentadiene con l'etilene è relativamente rapida mentre la sua omopolimerizzazione (operando nelle stesse condizioni ma in assenza di etilene) praticamente non avviene.
- Le reazioni di copolimerizzazione dei composti endometilenici con l'etilene e le alfa-olefine possono essere condotte a temperature comprese tra -100 e $+10^\circ C$ ed a pressione uguale o superiore all'atmosferica.
- Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una composizione omogenea è opportuno alimentare i monomeri in modo continuo, in modo tale da mantenere una composizione stazionaria nel reattore.
- Il tenore in etilene dei copolimeri etilene-propilene-composto endometilenico o etilene-butilene-composto endometilenico (che presentano maggior interesse pratico) può assu-

5 mere qualsiasi valore mentre il tenore incorposto endometilenico può essere variato entro limiti, da 2 a 50% in moli), ma, per la preparazione di elastomeri, viene preferibilmente limitato a poche unità per cento (in peso), qualora si desideri che il prodotto contenga la quantità minima di doppi legami per consentire la vulcanizzazione.

10 Copolimeri ternari aventi ottime proprietà elastomeriche e facilmente vulcanizzabili, contengono percentuali di etilene comprese tra 50 e 80% e percentuali di composto endometilenico limitate ad alcune unità per cento. L'omogeneità dei prodotti ottenuti è stata messa in evidenza mediante prove di frazionamento effettuate su copolimeri grezzi.

15 Le caratteristiche dei prodotti vulcanizzati vengono riportate negli esempi che seguono i quali illustreranno meglio il trovato senza per altro limitare l'ambito dell'invenzione.

20

ESEMPIO 1

25 In un reattore di vetro termostato a -15°C si pongono 20 cm³ di toluolo, 10 cm³ di norbornene marcato con C¹⁴, 1,5 millimoli di Al(C₂H₅)₂Cl e 1,4 · 10⁻⁴ moli di vanadio triacetilacetato. Non si nota formazione di precipitato.

30 Si satura la soluzione con etilene fino ad una pressione di 20 mm Hg, che viene mantenuta costante per tutta la durata della prova. Dopo due ore si interrompe la polimerizzazione mediante aggiunta di metanolo alla soluzione limpida, ottenendo un polimero dall'aspetto pulverulento.

35 Il polimero ottenuto analizzato per via radiochimica risulta costituito da 50% di unità monomeriche provenienti da ciascuna delle olefine introdotte. Detto copolimero risulta amorfo ai raggi X, ma il suo spettro Geiger presenta una curva con un massimo di intensità molto netto e particolarmente concentrato nell'intorno dell'angolo 2 theta = 17° (CuKei), caratteristica di polimeri lineari con grado di ordine relativamente elevato.

40 Operando nelle stesse condizioni, ma senza etilene, non si ottiene polimero. La omopolimerizzazione del norbornene (in assenza di etilene) avviene invece, dando luogo ad un polimero spugnoso, qualora si utilizzi un sistema catalitico ben diverso: ad es. quello costituito da titanio tetracloruro e alluminio trietile, ferme restando le altre condizioni sopra riportate.

45

50

55

ESEMPIO 2

60 Si opera come nell'esempio 1, saturando la soluzione fino a 10 mm. Hg di etilene (anziché 20).

Il polimero ottenuto dopo due ore è identico a quello ottenuto nell'esempio 1.

ESEMPIO 3

65

In un reattore di vetro termostato a -15°C si pongono 80 cm³ di toluolo, 7 g di dicitlopentadiene e 3 millimoli di Al(C₂H₅)₂ Cl.

70 Si satura la soluzione con etilene fino a pressione ambiente e quindi si introducono 0,2 millimoli di vanadio stearato (composto di per se insolubile in toluolo).

75 Dopo 15 minuti il copolimero che era totalmente presente in fase omogenea nel mezzo di polimerizzazione si coagula con metanolo ottenendo 2 g di copolimero. Analizzato ai raggi X e all'IR il copolimero risulta amorfo e contenente unità monomeriche derivanti sia dall'etilene che da dicitlopentadiene.

75

80

Operando nelle stesse condizioni, ma senza etilene, non si ottiene polimero.

85 Operando nelle stesse condizioni, ma senza etilene, con un sistema catalitico costituito da titanio tetracloruro e alluminio trietile si ottengono 0,3 g di polimero spugnoso.

ESEMPIO 4

90

95 Si opera come nell'esempio 1 sostituendo al dicitlopentadiene 7 g norbornene. Si ottengono 2,5 g di copolimero amorfo, costituito da 65% di unità monomeriche provenienti dall'etilene e da 35% di unità provenienti dal norbornene.

L'analisi IR ha anche permesso di rilevare la presenza nel copolimero di doppi legami, pur essendo il norbornene una monoolefina.

100 Operando nelle stesse condizioni, ma senza etilene, non si ottiene polimero.

ESEMPIO 5

105

110 In un reattore di vetro termostato a -15°C, munito di agitatore, vengono introdotti 300 cm³ di toluolo, 4 millimoli di Al(C₂H₅)₂ Cl, 2 g di dicitlopentadiene. Si satura la soluzione a pressione ambiente (mediante gorgogliamento e scarico dei gas eccedenti protratto per 20') con una miscela contenente 2 volumi di etilene e 5 volumi di propilene.

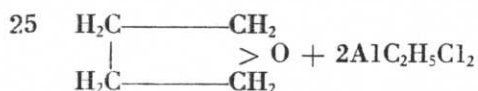
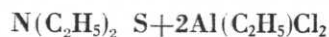
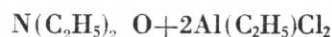
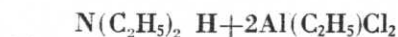
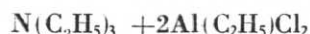
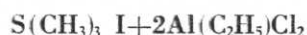
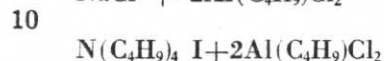
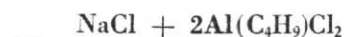
115 In un imbuto gocciolatore si mescolano 0,3 millimoli di vanadio triacetilacetato, 3 g di dicitlopentadiene in 30 cm³ di toluolo. Quindi continuando il gorgogliamento della miscela di etilene-propilene si versa gradualmente il contenuto dell'imbuto gocciolatore nel reattore, facendo durare l'operazione 60 minuti. A questo punto si versa il con-

120

- tenuto del reattore in un eccesso di metanolo. Dopo filtrazione ed essiccamento si ottengono 10 g di copolimero contenente circa 5% di dicitlopentadiene (valutazione approssimata all'IR).
- Un campione del terpolimero ottenuto è stato addizionato di 50 parti di nero HAF, 5 parti di ossido di zinco, 2,5 parti di acido stearico, 0,5 parti di mercaptobenzodiazolo, 1 parte di disolfuro di tetrametilcurame, 2 parti di zolfo. Quindi si vulcanizza per 40 minuti a 143,5°C. Il prodotto così trattato aveva le seguenti caratteristiche:
- | | | |
|----|-------------------------|------------------------|
| 15 | carico di rottura | 180 kg/cm ² |
| | allungamento di rottura | 500 % |
| | modulo al 300% | 280 kg/cm ² |
- ESEMPIO 6**
- In un reattore termostato a -15°C munito di agitatore si introducono 500 cm³ di toluolo, 9 millimoli di alluminio dietil monocloruro, 10 cm³ di norbornene marcato con ¹⁴C.
- Si satura la soluzione a pressione ambiente con una miscela etilene-propilene contenente 2,1 volumi di etilene e 5 volumi di propilene operando come negli esempi precedenti. A questo punto si introducono 0,9 millimoli di vanadio tricloruro complessato con tetraidrofurano. Dopo 10 minuti si interrompe la reazione e si coagula ottenendo 9 g di polimero gommoso vulcanizzabile con zolfo. 7 g del prodotto ottenuto vengono frazionati nel modo seguente: prima vengono disciolti in 700 cm³ di toluolo termostato a +15°C. Quindi si aggiunge metanolo puro, fino a intorbidimento persistente della soluzione del polimero. Si scalda fino a scomparsa delle torbidità e quindi si riporta la temperatura a +15°C. La soluzione di polimero si intorbida nuovamente, e lasciata riposare dà luogo a due fasi. Dalla fase inferiore si separano, coagulando con metanolo, 0,7 g di polimero.
- La fase superiore viene nuovamente addizionata di altro metanolo e successivamente trattata come la soluzione di partenza.
- Così operando si separano complessivamente 8 frazioni rispettivamente di g 0,7; 0,8; 1,2; 0,7; 1,3; 1,2 ed 1,1.
- Sebbene le condizioni di polimerizzazione non fossero rigorosamente stazionarie all'analisi radiochimica risulta che tutte le frazioni presentano circa la stessa composizione e contengono dal 10 all'11% in peso di norbornene. Il contenuto in etilene (esaminato per via IR) varia, nelle diverse frazioni, dal 55 al 58% in peso. Il terpolimero grezzo conteneva 10,6% di norbornene in peso e 56% di etilene.
- ESEMPIO 7**
- Si opera come nell'esempio 3, sostituendo al dicitlopentadiene quantità uguali in peso di norbornene. Si ottengono 9 g di terpolimero, vulcanizzabili con zolfo.
- ESEMPIO 8**
- Operando come nell'esempio 3, ma impiegando per saturare una miscela gassosa contenente 1 volume di butene-1 per 10 volumi di etilene, si ottengono 1,5 g di copolimero gommoso, vulcanizzabile con zolfo.
- ESEMPIO 9**
- Si opera come nell'esempio 3, per quanto riguarda la introduzione dei monomeri, ma impiegando come composto di vanadio, 0,3 millimoli di diacetilacetato di vanadile (che viene introdotto tutto all'inizio della polimerizzazione, allo stato solido) dopo 60 minuti si ottengono 8 g di terpolimero amorfo ai raggi X vulcanizzabile con zolfo.
- ESEMPIO 10**
- Operando come nell'esempio 3, ma impiegando quantità equimolecolari di Al(C₂H₅)₂I invece di Al(C₂H₅)₂Cl si ottengono 1,5 g di terpolimero, vulcanizzabile con zolfo.
- ESEMPIO 11**
- Operando come nell'esempio 3 con le stesse quantità molecolari di reagenti ma impiegando 300 cm³ eptano anziché toluolo, e VCl³ complessato con piridina (sciolto in toluolo e fatto reagire con Al(C₂H₅)₂Cl) come sale di vanadio, si ottengono 9 g di terpolimero, vulcanizzabile con zolfo.
- ESEMPIO 12**
- Operando in autoclave con propilene liquido a -20°C, introducendo 60 g di propilene, 16 g di etilene, 5 g di dicitlopentadiene, 0,2 millimoli di vanadio stearato, 4 millimoli di alluminio dietil monocloruro, dopo 15' si ottengono 20 g di terpolimero, vulcanizzabile con zolfo.
- ESEMPIO 13**
- Operando come negli esempi 1 e 2, usando propilene invece di etilene, si ottengono copolimeri aventi consistenza cerosa.

ESEMPIO 14

Operando come nell'esempio 3 ma impiegando per ogni prova, anzichè 4 millimoli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 8 millimoli di AlRCl_2 addizionata a 4 millimoli di una molecola a potere complessante:



30 si ottengono i risultati riportati nella tabella I.

TABELLA I

35	Complesso metalloalchilico usato	g copolimero ottenuto
40	$\text{NaCl} + 2\text{AlC}_4\text{H}_9\text{Cl}_2$	17
	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I} + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	10,5
	$\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{I} + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	9
45	$\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{I} + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	10
	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	8
50	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	13
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	8
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	9
55	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad > \text{O} \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} + 2\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	9

60 Il contenuto in dicitlopentadiene nei copolimeri è stato apprezzato all'analisi IR.

Tutti i copolimeri contengono unità monomeriche insature derivanti dal dicitlopentadiene e sono vulcanizzabili con zolfo.

RIVENDICAZIONI

65

1. Copolimeri lineari ad alto peso molecolare di uno o più composti endometilenici non saturi con un'alfa-olefina e/o etilene caratterizzati dal fatto che sono esenti da sequenze di unità monomeriche contigue derivanti dai composti endometilenici.

70

2. Copolimeri come da rivendicazione 1, amorfi, costituiti da unità monomeriche derivanti da un composto endometilenico insaturo e da etilene che si susseguono in modo alternato dando quindi luogo a prodotti contenenti il 50% di ciascuna unità monomeriche.

75

3. Copolimeri come da rivendicazione 2, costituiti da unità monomeriche alternate derivanti da norbornene ed etilene che risultano amorfi ai raggi X, ma il cui spettro Geiger presenta una curva con un massimo di intensità particolarmente concentrato intorno all'angolo $2\theta = 17^\circ$.

80

4. Copolimeri come da rivendicazione 2, costituiti da unità monomeriche alternate, derivanti da dicitlopentadiene ed etilene.

85

5. Copolimeri etilene - composto endometilenico insaturo come da rivendicazione 1, costituiti per oltre il 50% da unità monomeriche derivanti da etilene.

90

5bis. Copolimeri etilene - composto endometilenico insaturo come da rivendicazione 1, contenenti mono del 50% di unità monomeriche derivanti da etilene.

95

6. Copolimeri come da rivendicazione 1, lineari amorfi di un composto endometilenico insaturo con etilene ed una alfa-olefina, contenenti dall'1% al 10% di unità monomeriche derivanti dal composto endometilenico insaturo ma privi di sequenze di dette unità monomeriche contigue, vulcanizzabili con zolfo secondo i metodi tradizionali usati per la vulcanizzazione di macromolecole lineari non saturate.

100

7. Copolimeri secondo le rivendicazioni precedenti in cui l'alfa-olefina è scelta tra propilene, butene-1 e 4-metil-1-pentene.

110

8. Elastomeri caratterizzati da ottime rese elastiche e da bassi scorrimenti viscosi, preparati vulcanizzando con zolfo i copolimeri di cui alla rivendicazione 6.

115

9. Procedimento per l'ottenimento dei copolimeri di cui alle rivendicazioni da 1 a 7, caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione è effettuata in presenza di un sistema catalitico preparato a partire da un composto organometallico di alluminio contenen-

120

- te almeno un atomo di alogeno per atomo di alluminio, e da un composto di vanadio solubile nei solventi idrocarburici o insolubile, ma capace di dare prodotti solubili nei solventi idrocarburici aromatici per reazione con il composto organometallico suddetto.
- 5 10. Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio solubile nei solventi idrocarburici è scelto tra il gruppo costituito da vanadio tetracloruro, vanadio ossicloruro, vanadio triacetilacetato, diacetilacetato di vanadile, vanadati alchilici o arilici, composti complessi di vanadio, in particolare degli alogenuri di vanadio, con basi di Lewis, in particolare piridina, tetraidrofurano, beta-dichetoni, beta-chetoesteri, amminoalcoli, amminoaldeidi, ossialdeidi.
- 15 11. Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio insolubile negli idrocarburi è un sale di un acido o di un ossiacido organico del vanadio trivalente o tetravalente.
- 20 12. Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio insolubile può essere stearato di vanadio, benzoato di vanadio, glicolato di vanadile, lattato di vanadile, malonato di ammonio e vanadile.
- 25 13. Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio insolubile è il vanadio triclورو complessato con cloridrati di piridina o con alcool etilico.
- 30 14. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che l'alogenuro alchilico di alluminio è un composto avente la formula R_1R_2AlX dove R_1 e R_2 sono radicali alifatici, cicloalifatici o aromatici diversi o uguali tra loro e X e F, Cl, Br, o I, oppure un composto avente la formula $AlRX_2 + 1/2 Y$ dove X = F, Cl Br o I e Y è un composto avente potere complessante scelto tra ammine, eteri, chetoni, sali di onio, alogenuri alcalini e dimetilformamide.
- 40 45 50 55 60 65 70 75
15. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione sono condotte a temperature tra $+10^\circ C$ e $-100^\circ C$, preferibilmente tra 0° e $-50^\circ C$, i catalizzatori non essendo esposti a temperature superiori prima del loro impiego.
16. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che i componenti del catalizzatore sono messi a contatto tra loro in presenza dei monomeri da polimerizzare.
17. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di solventi idrocarburici aromatici o alifatici.
18. 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.
19. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con aggiunta periodica o preferibilmente continua dei componenti del catalizzatore al sistema in modo da mantenere praticamente costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.
20. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il rapporto Al/V è maggiore di 1.

Prezzo L. 200