

N.

DI BREVETTO

N. DI DOMANDA

248

ANNO

674966

10271-62

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO  
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

## INVENZIONE INDUSTRIALE

U.409

4 APR. 1963

VAINUGGINI

1027162

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA DI PRESENTAZIONE DELLA DOMANDA				
				C	M	A	D	E
15	MILANO	A23672	225621122					
2	15							

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA POLIMERIZZA  
ZIONE DI MONOMERI IDROCARBURICI  
INSATURI

Un vento di  
 Vatta Giulio, Mazzanti, Giacchio,  
 Varrassino Alberto e Sant'Orsi Guido

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali

13 NOV. 1964

IL DIR

Fto BRI



68, d 1

674966<sup>U.409</sup>

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la polimerizzazione di monomeri idrocarburici insaturi"

a nome: MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - MILANO

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di omopolimeri o copolimeri, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri idrocarburici insaturi.

Più particolarmente la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di omopolimeri lineari, testa-coda, ad alto peso molecolare delle alfa-olefine di formula generale  $R-CH=CH_2$ , dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, di copolimeri di dette alfa-olefino tra di loro e/o con etilene e di copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e dette alfa-olefine con uno o più monomeri scelti tra dioni e polieni coniugati, non coniugati, lineari o ciclici, alchenilcicloalcani, dialchenilcicloalcani, polialchenilcicloalcani, dioni e polieni contenenti silicio.

In precedenti brevetti, o domande di brevetto, della Richiedente sono stati indicati a tale scopo catalizzatori costituiti dal prodotto di reazione tra:

a) composti metallorganici di elementi del 1°, 2° e 3° grup-

po del sistema periodico

b) composti di metalli di transizione dei gruppi 4a, 5a e 6a

del sistema periodico

Secondo tali brevetti, o domande di brevetto, la reazione di omopolimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico inerte nei riguardi dei monomeri da polimerizzare oppure, usando come solvente uno o più dei monomeri da polimerizzare (o, rispettivamente, da copolimerizzare) mantenuti allo stato liquido.

Al contrario di quanto avviene nella omopolimerizzazione dell'etilene e del butadieno, nella omopolimerizzazione di alfa-olefine superiori e in copolimerizzazioni cui prendono parte una o più alfa-olefine superiori, è necessario, allo scopo di ottenere velocità e rese di polimerizzazione apprezzabili, che almeno uno dei componenti dei catalizzatori accennati contenga atomi di alluminio. L'impossibilità di ottenere quantità apprezzabili di copolimero etilene-propilene usando il sistema catalitico costituito da alluminio trietile e  $\text{VO}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_3$  è mostrata ad esempio in un recente lavoro di G. Dier (Angew. Chemie 73 (1961) 186-197). Anche Natta e collaboratori (J. Polymer Science 51, 411 (1961)) hanno mostrato che impiegando il sistema catalitico costituito da triacetilacetoneato di vanadio (o diacetylacetoneato di vanadile) e alluminio trietile, si ottengono sole tracce di copolimero etilene-propilene. Negli stessi lavori viene anche mostrato che, sostituendo

uno o entrambi i costituenti del catalizzatore con composti do-  
genati, la copolimerizzazione etilene-propilene ha invece luogo con buoni risultati.

Si è ora trovato, secondo la presente invenzione, che si possono ottenere copolimeri delle alfa-olefine superiori, copolimeri di tali alfa-olefine tra di loro e/o con etilene, copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e le alfa-olefine superiori con uno o più monomeri scelti tra dieni e polisini coniugati, non coniugati, lineari e ciclici, alchenilcicloalcheni, dialchenilcicloalcani, polialchenilcicloalcani, dini o polieni contenenti silicio, mediante un sistema catalitico ottenuto a partire da composti di metalli di transizione dei gruppi 5<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup>, in particolare composti di vanadio e cromo, privi di alogenati e da composti metallorganici di metalli del 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> gruppo o da composti metallorganici complessi di metalli del 1<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> gruppo, privi di alogenati, effettuando la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione in presenza di un composto idrocarburico alogenato.

Questo sorprendente risultato non era stato finora descritto e non era neppure prevedibile in quanto, generalmente, i composti organici alogenati interagiscono con i catalizzatori preparati da composti metallorganici e composti di metalli di transizione, portando all'inattivazione dei catalizzatori stessi.

Come esempi non restrittivi di composti idrocarburici alogenati

ti impiegabili nel processo della presente invonzione si possono citare: cloroformio, clorobenzolo, diclorobenzoli, tetracloroetilene e loro miscele.

I composti metallorganici impiegabili nella preparazione del catalizzatore sono preferibilmente scelti dal gruppo costituito da:

(<sup>a</sup>) berillio dialchili, zinco dialchili, cadmio dialchili, alluminio trialchili, litio-alluminio tetraalchili, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio alcossi alchili, alluminio alchil acilacetoni, alluminio-cicloalchili, alluminio-cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi di dotti composti metallorganici con basi di Lewis, preferibilmente deboli. Esempi non restrittivi di detti composti metallorganici sono: berillio dietile, magnesio dietile, zinco dietile, zinco dibutile, cadmio diotile, alluminio trimotile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triosile, alluminio triottile, alluminio butonil diotile, alluminio isocescenildiote, 2-motil-1,4-di(diisobutilalluminio)-butano, alluminio tri(ciclopentilmotile), alluminio tri(dimotilciclopentilmotile), alluminio trifonile, alluminio tritolile, alluminio diotilmoneotessido, alluminio diisobutilisopropossido, alluminio diotilmoneacetilacetato.

I composti di metalli di transizione del 5° e 6° gruppo impiegabili nella preparazione del catalizzatore sono preferibilmente scelti dal gruppo costituito da: acilacetoni di vanadio o cromo, diacilacetoni di vanadile, trialcoolati di va-



nadile, ortovanadati di alchile, sali organici di vanadio.

Esempi non restrittivi di questi composti sono:

Acetilacetonato di vanadio, benzoilacetonato di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, triisopropilato di vanadile, acetylacetato di cromo, benzoilacetato di cromo, ortovanadati di etile, propile, butile, tert.butile, 2-otilesile, tricottato, tribenzato e tristearato di vanadio.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio.

Le alfa-olefine impiegabili nel processo di uno o copolimerizzazione, secondo la presente invenzione, sono definite dalla formula generale R-CH=CH<sub>2</sub> dove R è un gruppo alchilico avente da 1 a 6 atomi di carbonio. Nel caso della copolimerizzazione dell'etilene con alfa-olefine superiori, risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando etilene con propilene e/o butene-1.

Assieme ad etilene e/o alle alfa-olefine superiori si possono pure polimerizzare uno o più monomeri scelti tra:

- a) dioni lineari coniugati (come ad es. butadiene 1,3, isoprene, pentadiene 1,3, esadiene 1,3, optadiene 1,3, 6 metileptadiene 1,3 ecc.)
- b) dioni ciclici coniugati (come ad es. ciclopentadiene 1,3, metilciclopentadiene 1,3).
- c) dioni lineari non coniugati (come ad es. pentadiene 1,4, esadiene 1,5, esadiene 1,4, 2-metil-pentadiene 1,4, 2-metil

esadiene 1,5,2-fenil-esadiene 1,5, eptadiene 1,5, 2-metil-epta-  
diene 1,6, optadiene 1,6, ottadiene 1,5, 2,6 dimetil-ottadiene  
1,7.

d) dieni o polieni ciclici non coniugati (come ad es. ciclo-  
eptadiene 1,4, cicloottadiene 1,5, cicloottadiene 1,4,cic-  
clodecadiene 1,6, ciclododecadione 1,7, ciclododecatriene  
1,5,9, 1-metilcicloottadiene 1,5, 3-metilcicloottadiene  
1,5,3-4 dimetilcicloottadiene 1,5)

e) dieni policiclici con struttura endometilenica, come ad es.  
diciclopentadiene, biciclo(2-2-1)eptadiene 2-5, 2-metilen-  
biciclo(2-2-1)eptene-5

f) alchenilcicloalcheni (come ad es. 1-vinilcicloesone-1, 4-  
vinilcicloesene-1, 1-eson-5-il-cicloesene-1, 3-metil-4-all-  
il-cicloesone-1, 1-buten-3-il-cicloesene-1, 1 allil-ciclo-  
esene-1, 3-buten-3-il-ciclo-pentene-1, 1-penten-4-il-ciclo-  
pentene-1, 3-metil-1-buten-3-il-ciclopentene-1, 2,3,3-tri-  
metil-4-vinil-ciclopentene-1).

g) dialchenil o polialchenil cicloalcani (come ad es. trans  
1,2 divinilciclobutano, cis 1,2 divinilciclobutano, 1,2 di-  
vinilciclopentano, trans-divinilciclopropano, trivinilci-  
cloosani, diallilcicloesano, 1-vinil-2-isopropenilciclobu-  
tano).

h) dieni o polieni contenenti silicio (come ad es. dimetildi-  
vinilsilano, dimetildiallilsilano, tetravinilsilano, tetra-  
allilsilano, difenildiallilsilano, etildiallilsilano, dial-

lildisopropilsilano, diallil-di-sec.-butilsilano).

Il processo di polimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese tra -80 e +125°C, preferibilmente tra -50 e +50°C.

La polimerizzazione può essere condotta in vari modi, ad esempio mescolando il composto metallorganico e il composto di metallo di transizione in presenza del composto idrocarburico alogenato, e mettendo a contatto il tutto con il monomero o i monomeri da polimerizzare, eventualmente in presenza di un solvente idrocarburico inerte. Oppure il composto metallorganico e il composto del metallo di transizione possono essere miscelati in presenza di un solvente idrocarburico inerte, ponendo quindi il tutto a contatto con il monomero o i monomeri da polimerizzare, in presenza del composto idrocarburico alogenato. Secondo un'altra forma di realizzazione la reazione tra il composto metallorganico e il composto del metallo di transizione può essere effettuata in presenza del monomero e, rispettivamente dei monomeri, e del composto idrocarburico alogenato. La polimerizzazione può inoltre essere condotta in continuo, fornendo periodicamente o in continuo nuovo agente catalitico e/o nuova quantità di monomero (o di monomeri) al sistema. Nel caso che si effettuino copolimerizzazioni, per ottenere copolimori aventi un'elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, e per lo meno il più possibile costante,

il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

Nel caso che si effettuino copolimerizzazioni in cui uno dei monomeri è etilene, è generalmente necessario, se si vogliono ottenere prodotti amorfi completamente solubili in n-epano bollente, che il contenuto in etilene nel copolimero sia almeno non superi il 70% in moli. Perchè ciò avvenga è necessario mantenere determinati rapporti, tra i monomeri da copolimerizzare, nella fase liquida reagente.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di etilene con propilene, eventualmente con un diene o poliene, è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o, al massimo, uguale a 1:4, ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e propilene, in condizioni normali, nella miscela gassosa di alimentazione, di 1:1.

Nel caso invece che si impieghi butene-1 al posto di propilene il rapporto tra etilene e butene-1 deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25, ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e butene-1, in condizioni normali, nella miscela gassosa di alimentazione, di 1:2.

Montecatini



Generalmente risulta conveniente, soprattutto per ragioni economiche, introdurre nel copolimero una quantità di diene, o poliene, inferiore al 20%.

Tenuto conto di quanto sopra è tuttavia possibile variare entro ampi limiti la composizione del copolimero, variando la composizione della miscela dei monomeri.

Gli omopolimeri olefinici ottenuti con il processo della presente invenzione trovano, se cristallini, interessanti applicazioni nel campo dei plastici, ad es. nella produzione di articoli sagomati, fogli, lastre, pellicole, fibre ecc; se amorfì trovano invece impiego nella preparazione di adesivi, inciostri e come rivestimenti di pellicole di materiali polimerici.

I copolimeri di etilene con una o più alfa-olefine superiori, e particolarmente i copolimeri amorfì, trovano invece impiego, dopo vulcanizzazione con adatto mescole vulcanizzanti, nel campo elastomerico.

Così pure trovano impiego nello stesso campo elastomerico i copolimeri amorfì di etilene e/o alfa-olefine con uno o più dieni o polioli appartenenti alle classi sopra specificate.

Gli esempi seguenti sono dati allo scopo di illustrare il presente trovato, senza poraltro limitarne l'ambito.

#### ESEMPIO 1

In un provettone di vetro dalla capacità di  $100 \text{ cm}^3$ , previamente deaserrato ed immerso in bagno termostatico a  $-20^\circ\text{C}$ , si

introducono  $50 \text{ cm}^3$  di tetracloroetilene anidro, 2,8 millimoli di ortovanadato d'etile e 14 millimoli di alluminio trietile. Quindi attraverso la miscela viene fatto circolare propilene, finchè il volume del liquido è aumentato di circa  $10 \text{ cm}^3$ . La miscela viene lasciata a sè per otto ore alla temperatura di  $-20^\circ\text{C}$ . La reazione viene quindi interrotta per aggiunta di metanolo. La massa di reazione viene depurata per ripetuti trattamenti, in tubetto separatore, con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e quindi versata in un eccesso di acetone. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 1,9 g di polipropilene, avente una viscosità intrinseca misurata in tetralina a  $135^\circ\text{C}$  uguale a 1,2. Il polimero ottenuto risulta prevalentemente amorfico all'esame con i raggi X e mostra solo una debole cristallinità di tipo isotattico.

#### ESEMPIO 2

In un provettone di vetro della capacità di  $100 \text{ cm}^3$ , previamente decarbone ed immerso in bagno termostatico a  $-20^\circ\text{C}$ , si introducono 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio,  $50 \text{ cm}^3$  di tetracloroetilene anidro e 14 millimoli di alluminio trietile. Quindi attraverso la miscela si fa gurgigliare propilene, finchè il volume del liquido è aumentato di circa  $10 \text{ cm}^3$ ; la miscela viene lasciata a sè per otto ore, quindi la reazione viene interrotta per aggiunta di metanolo. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Si ottengono 1,1 g di polipropilene, avendo proprietà simili

a quelle descritte nell'esempio precedente.

### ESEMPIO 3

L'apparecchio di reazione consiste di un cilindro di vetro munito di agitatore e di tubi per l'ingresso e l'uscita dei gas.

Il tubo per l'ingresso dei gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso. Nel reattore mantenuto in atmosfera d'azoto e immerso in bagno termostatico a -20°C si introducono 200 cm<sup>3</sup> di tetraclorostilene anidro. Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-stilene in rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si prepara a -20°C, in atmosfera d'azoto, il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm<sup>3</sup> di tetraclorostilene anidro, 2,8 millimoli di ortovanadato d'etile e 14 millimoli di alluminio trietile. Il catalizzatore così preparato viene tenuto a -20°C per 1 minuto e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità spaziale di 200 Nl/h.

Dopo 17 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante aggiunta di metanolo. Il prodotto di reazione viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essicciamento si ottengono 3,9 g di copolimero etilene-propilene solido, bianco, completamente solubile con n-octano bollente, avendo l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante raggi X mostra che il prodotto è a-

metro e che il massimo d'assorbimento è spostato rispetto a quello del polipropilene amorfico. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di sequenze metileniche, che formiscono bande tra 13,4 e 13,8 micron.

Dallo spettro infrarosso si può calcolare un contenuto in propane del 57% in peso.

### ESEMPIO 4

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 3, mantenuto in atmosfera d'azoto e immerso in bagno termostatico a -20°C si introducono 200 cm<sup>3</sup> di tetrachloroetilene anidro. Del tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 ml/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma a -20°C, in atmosfera d'azoto, il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm<sup>3</sup> di tetrachloroetilene anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 14 millimoli di alluminio trietile. Il catalizzatore così preformato viene sfonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità spaziale di 200 ml/h. Dopo 25 minuti dall'aggiunta del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di metanolo. Il prodotto di reazione viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 2,1 g di copolimero etilene-propilene solido, bianco, completamente estraibile con n-octano bollente, a



vento l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante i raggi X mostra che il prodotto è amorfico e che il massimo dell'assorbimento è spostato rispetto a quello del poli-propilene amorfico. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di sequenze metileniche, che forniscono bande tra 13,4 e 13,8 micron. Dallo spettro infrarosso si può calcolare un contenuto in propilene pari al 57% in peso.

#### ESEMPIO 5

Nell'apparacchio di reazione descritto nell'esempio 3, mantenuto in atmosfera d'azoto e immerso in bagno termostatico a 25°C si introducono 200 cm<sup>3</sup> di tetracloroetilene anidro. Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-ottilene in rapporto molare 4/1, che viene fatta circolare ad una velocità spaziale di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma a 25°C, in atmosfera d'azoto, il catalizzatore, facendo reagire in 50 cm<sup>3</sup> di tetracloroetilene anidro, 2,8 millimoli di ortovanadato d'etile e 14 millimoli di alluminio trietile. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a 25°C per 1 minuto e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa ottilena-propilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h.

Dopo 5 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante introduzione di metanolo. Il prodotto di reazione viene depurato e isolato come descritto nell'e-

sempio 1. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 4,5 g di co  
polimero etilene-propilene solido, bianco, completamente e-  
straibile con n-optano bollente, avente l'aspetto di un elasto-  
mero non vulcanizzato. L'esame mediante i raggi X mostra che  
il prodotto è amorfico e che il massimo dell'assorbimento è spo-  
stato rispetto a quello del polipropilene amorfico. L'esame me-  
diano spettrografia infrarossa mostra la presenza di sequen-  
ze metileniche, che forniscono bande tra 13,4 e 13,8 micron.

#### ESEMPIO 6

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 3, mante-  
nuto in atmosfera d'azoto e immerso in bagno termostatico a  
-20°C, si introducono 200 cm<sup>3</sup> di tetracloroetilene anidro e  
15 cm<sup>3</sup> di 2-metilpentadiene 1-4. Dal tubo d'ingresso dei gas  
si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto  
molare 4:1 che viene fatta circolare ad una velocità spe-  
ziale di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si prepara, a  
-20°C in atmosfera d'azoto, il catalizzatore, facendo reagire,  
in 50 cm<sup>3</sup> di tetracloroetilene anidro, 2,8 millimoli di orto-  
vanadato d'etile e 14 millimoli di alluminio trietile. Il ca-  
talizzatore così preparato viene tenuto a -20°C per 1 minuto  
e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si  
continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-  
propilene ad una velocità spaziale di 200 Nl/h. Dopo 35 minu-  
ti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene  
interrotta per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,2

g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato e isolato, in atmosfera di azoto, come descritto nell'esempio 1. Dopo essicciamento in vuoto si ottengono 2,4 g di prodotto solido, bianco, completamente s-lubile in pentane bollente, avendo l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'esame mediante i raggi X mostra che il prodotto è amorfico.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di banda a 11,2 micron, indicanti la presenza di doppi legami di tipo vinilideno.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-metilpentadiene vengono mescolate, su un mescolatore a cilindri da 1/2 laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurinico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercapto-benzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C; dalla lastra vulcanizzata si ottengono i provini per il saggio ASTM D 412-51T, ottenendosi i seguenti valori:

carico di rottura 33 Kg/cm<sup>2</sup>

allungamento a rottura 650 %

Modulo al 300% 13 Kg/cm<sup>2</sup>

deformazione residua dopo rottura 16 %

#### R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Procedimento per la preparazione di omopolimeri e copolimeri

ri di monomeri idrocarburici insaturi caratterizzato dal fatto che si pongono i monomeri, o rispettivamente le loro miscele, a contatto di un sistema catalitico ottenuto a partire da composti di metalli di transizione dei gruppi 5°a e 6°a privi di alogenzi e da composti metallorganici di metalli del 1°, 2°, e 3° gruppo o da composti metallorganici di complessi di metalli del 1° e 3° gruppo, privi di alogenzi, la preparazione di detto sistema catalitico e/o la polimerizzazione essendo effettuate in presenza di un composto idrocarburico alogenato.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è ottenuto a partire da composti, privi di alogenzi, di vanadio e cromo.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è ottenuto a partire da composti, privi di alogenzi, di vanadio e cromo scelti dal gruppo costituito da: acilacetoniati di vanadio e cromo, diacilacetoniati di vanadile, ortovanadati di alchile, sali organici di vanadio.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è ottenuto a partire da composti privi di alogenzi, di vanadio e cromo scelti dal gruppo costituito da: acetilacetato di vanadio, benzoilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, triisopropilato di vanadile, acetilacetato di cromo, benzoilacetato di

cromo, ortovenadati di etile, propile, butile, tert. butile,  
2-estilosile, triacetato, tribenzato e tristeato di vanadio.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è ottenuto a partire da composti metallorganici, privi di alegni scelti dal gruppo costituito da: berillio dialchili, magnesio dialchili, zinco dialchili, cadmio dialchili, alluminio trialchili, litio-alluminio tetraalchili, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio alcosai alchili, alluminio alchil acilacetonati, alluminio cicloalchili, alluminio ciclocalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi di detti composti metallorganici con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è ottenuto a partire da composti metallorganici scelti dal gruppo costituito da: berillio dietile, magnesio dietile, zinco dietile, zinco dibutile, cadmio dietile, alluminio trimetile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio triottile, alluminio butenil dietile, alluminio isoessenildietile, 2-metil-1,4-di(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(ciclopentilmotile), alluminio tri(dimotileciclopentilmotile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, alluminio dietylmonocetosido, alluminio diisobutilisopropossido, alluminio dietyl monoacilacetonato.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal

fatto che la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione sono condotte in presenza di un composto idrocarburico alogenato scelto dal gruppo costituito da: cloroformio, clorobenzolo, diclorobenzoli, tetracloracetilene e loro miscele.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -80 e +125°C.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -50 e +50°C.

10) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 9 caratterizzato dal fatto che si polimerizza un'alfa-olefina di formula generale  $R-CH=CH_2$  dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

11) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 9 caratterizzato dal fatto che si polimerizzano etilene con una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale  $R-CH=CH_2$  dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

12) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 9 caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela di monomeri costituita da uno o più monomeri scelti tra etilene e le alfa-olefine alifatiche di formula generale  $R-CH=CH_2$  dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio uno o più monomeri scelti tra dieni e polieni coniugati.

ti, non coniugati, lineari o ciclici, alchenilcicloalcheni,

dialchenilcicloalcani, dieni e polieni contenenti silicio.

13) Omopolimeri di un'alfa-olefina di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub>,

dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di car-

bonio ottenuti secondo il procedimento di una o più delle riven-

dicazioni da 1 a 10.

14) Copolimeri di etilene con una o più alfa-olefine di formu-

la generale R-CH=CH<sub>2</sub> dove R è un gruppo alchilico contenente

da 1 a 6 atomi di carbonio ottenuti secondo il procedimento

di una o più delle rivendicazioni da 1 a 9 e 11.

15) Copolimeri amorfì secondo la rivendicazione 14 contenenti

meno del 70% in moli di etilene.

16) Copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e le

alfa-olefine di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub> dove R è un gruppo

alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, con uno o più

monomeri scelti tra dieni e polieni coniugati, non coniugati,

lineari o ciclici, alchenilcicloalcheni, dialchenilcicloalca-

ni, dieni e polieni contenenti silicio, ottenuti secondo il

procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 9 e 12.

17) Copolimeri amorfì secondo la rivendicazione 16 contenenti

meno del 70% in moli di etilene.

18) Copolimeri secondo la rivendicazione 16 contenenti meno

del 20% in moli di dione e/o poliene.

19) Impiego nel campo dei plastici degli omopolimeri secondo

la rivendicazione 13.

20) Impiego nel campo elastomerico, dopo vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 14 a 18.

(o) A pag. 4, riga 6, dopo le parole "borillio dialchili" inserire: magnesio dialchili.

Milano 22 MAG 1962

FC/mf



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

*R. Montecatini* *manus script*



L'Ufficiale Rogante