

271491

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS AMORFOS LINEALES Y DE PESO MOLECULAR ELEVADO DE ETILENO Y ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, con domicilio en Largo Guido Donegani, 1-2 MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para preparar copolímeros elastoméricos de etileno con alfa-olefinas superiores, y en particular con propileno y buteno-1, en presencia de catalizadores basados en compuestos de vanadio, solubles en hidrocarburos, y compuestos de alquilaluminio.

10. La posibilidad de obtener copolímeros de etileno amorfos, lineales y de peso molecular elevado con alfa-olefinas superiores, y en particular con propileno y buteno-1 por polimerización en presencia de sistemas catalíticos

271491

25 OCT



organometálicos particulares, es ya conocida.

5. En una memoria de patente anterior, hemos descrito catalizadores preparados a base de compuestos organometálicos, en particular compuestos de alquilaluminio, y compuestos de metales de transición, en particular compuestos de vanadio solubles en el medio de copolimerización, como apropiados para dicho fin. Tales catalizadores pueden agruparse en dos tipos básicos. Al primer tipo pertenecen, por ejemplo, los catalizadores preparados a base de compuestos de alquilaluminio y de compuestos de vanadio halogenados, 10. solubles en hidrocarburos, tales como el tetracloruro de vanadio y el oxi-tricloruro.

15. El segundo tipo comprende sistemas catalíticos preparados a base de compuestos organometálicos, tales como los monohaluros de dialkilaluminio, y de compuestos de vanadio en los que una parte, por lo menos, de la valencia del metal está saturada por grupos orgánicos tales como grupos alcoxi o grupos acetilacéticos.

20. Los catalizadores del primer tipo muestran actividad muy elevada, que, aunque decrece con el tiempo, se mantiene satisfactoria aún después de transcurridos períodos relativamente prolongados desde su preparación. Por consiguiente, empleando dichos sistemas catalíticos es posible producir copolímeros amorfos, lineales y de peso molecular 25. elevado de etileno con alfa-olefinas superiores, obteniéndose rendimientos muy elevados en proporción al catalizador empleado.

30. En particular, en el caso en que la polimerización se efectúa en ausencia de un disolvente orgánico inerte, es posible, empleando los catalizadores preparados a base de

- 3 - 271491 25 OCT.



VCl_4 o $VOCl_3$, obtener dentro de tiempos breves producciones del orden de 1000 partes en peso de copolímero por parte en peso de catalizador empleado.

5. Si en la copolimerización de etileno con alfa-olefinas alifáticas se emplean catalizadores del segundo tipo, preparados, por ejemplo, a base de monohaluro de dietilaluminio y acetilacetatas de vanadio u ortovanadatos de alkilo, se obtienen copolímeros brutos de los que, por fraccionamiento con disolventes en ebullición empleados en el orden, por ejemplo, acetona, éter etílico, n-hexano y n-heptano, pueden separarse fracciones que son más próximas una a otra en la composición que las fracciones obtenibles a base de copolímeros brutos preparados con ayuda de catalizadores del primer tipo. La distribución del peso molecular en los copolímeros brutos es también más estrecha.
- 10.
- 15.

Sin embargo, el empleo de sistemas catalíticos preparados a base de ortovanadatos o de acetilacetatos de vanadilo no es muy conveniente, porque las cantidades de copolímero obtenibles por unidad en peso de catalizador son muy inferiores a las que se obtienen empleando los catalizadores del primer tipo.

20.

Los catalizadores preparados a base de alcóxidos de vanadilo o acetilacetatos, cuando se emplean a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente o a temperaturas superiores, muestran, en efecto, una actividad inicial muy inferior y, además, su actividad disminuye con el tiempo más rápidamente que en el caso de los sistemas catalíticos preparados a base de VCl_4 o $VOCl_3$.

25.

30. Ahora hemos descubierto que en la copolimerización de etileno con alfa-olefinas alifáticas, en presencia de catalizadores preparados a base de triacetilacetato de



271491 25 OCT

vanadio, acetilacetonato de vanadilo o halogen-acetilacetatos de vanadilo y monohaluros de dialquilaluminio, puede obtenerse una gran producción de copolímero por unidad de peso del catalizador empleado si tanto la preparación del catalizador como la copolimerización se efectúan a temperaturas de 0° a -80°, y de preferencia de -10° a -50°C. Procediendo en estas condiciones, se obtienen catalizadores que tienen una actividad mucho mayor que la de los catalizadores preparados a temperatura superior y que se mantiene prácticamente constante con el tiempo.

La actividad constante que presentan los mencionados sistemas catalíticos, cuando se preparan y emplean a temperatura inferior a 0°C, permite obtener elevadísimos rendimientos de copolímero por unidad de peso del catalizador empleado.

En la Tabla I se comparan las velocidades de copolimerización obtenidas en presencia de n-heptano como disolvente (referidas a la misma concentración total de monómeros presentes en la fase disuelta) en la polimerización de etileno con propileno efectuada a 25°C y -20°C, respectivamente, con ayuda de catalizadores preparados a la misma temperatura empleada para la copolimerización (como concentración de referencia se tomó la correspondiente a 1 mol de olefinas disueltas en 1 litro de solución).

Pueden obtenerse rendimientos muy elevados de copolímeros si la polimerización se lleva a cabo en ausencia de un disolvente inerte, empleando los monómeros en estado líquido, o sea en presencia de una solución de etileno en la alfa-olefina superior que ha de copolimerizarse, mantenida en estado líquido.



-5- 271491

5. El hecho de que puedan obtenerse grandes rendimientos de copolímero llevando a cabo la copolimerización del etileno con alfa-olefinas superiores a temperatura inferior a 0°C con los catalizadores antes descritos, preparados a temperatura baja, no se ha descrito hasta ahora ni podía preverse a base de cuanto se conocía hasta la actualidad.

10. En efecto, hasta el momento se había observado en general que las velocidades de polimerización y los rendimientos de polímero aumentan a medida que aumenta la temperatura, en igualdad de las demás circunstancias. Creemos que haciendo reaccionar acetilacetato de vanadio, acetilacetato de vanadilo o halogen-acetilacetatos de vanadilo con monohaluros de dialquilaluminio a temperaturas inferiores a 0°C, y de preferencia entre -10° y +50°C, se forman complejos particulares que tienen actividad catalítica muy elevada y no son estables a temperaturas superiores a 0°C.

TABLA 1

20. Comparación entre la velocidad media de copolimerización de etileno/propileno a temperaturas de 25°C y -20°C; con catalizadores $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (triacetilacetato) preparados y mantenidos durante diversos tiempos a la temperatura de polimerización.

25. Condiciones de polimerización: relación molar $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ en la mezcla gaseosa de alimentación = 4; presión = 1 atm.; 0,007 moles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 = 5$; disolvente: 350 c.c. de n-heptano.

271491

250



Tiempo transcurrido entre la preparación y el empleo del catalizador	g de copolímero x litro	
	g VAC ₃ x h x moles de (C ₂ H ₄ -C ₃ H ₆)	
	T = 25°C	T = -20°C
5. 1	41,3	91
5	24	85
15	10,9	81,5

10. Este invento proporciona un procedimiento para copolimerizar etileno con alfa-olefinas alifáticas a temperaturas desde 0° hasta -80°C, y de preferencia desde -10°C hasta -50°C, en presencia de catalizadores preparados a base de triacetilacetato de vanadio, acetilacetato de vanadilo VOAc₂ o halogen-acetilacetatos de vanadilo VOAcX, VOAc₂X o VOAcX₂, en los que X es un halógeno y Ac un radical acetilacetónico, y de monohaluros de dialquilaluminio, preparándose los catalizadores a temperaturas de 0° a -80°C, y de preferencia de -10°C a -50°C y no exponiéndolos a temperaturas superiores antes de emplearlos.

15. La actividad de los catalizadores empleados en el procedimiento varía según la relación molar entre el monohaluro de dialquilaluminio y el compuesto de vanadio empleado en la preparación del catalizador. Hemos descubierto que empleando, por ejemplo, monocloruro de dietilaluminio y uno de los compuestos de vanadio antes mencionados, es conveniente emplear catalizadores en los que la relación molar entre AlR₂Cl y el compuesto de vanadio sea de 2 a 30, y de preferencia de 4 a 20.

20.

25.

- 7 - 271491 25 CC



5. El procedimiento puede llevarse a cabo de diversas maneras, por ejemplo mezclando el haluro de alquilaluminio en un disolvente con una solución de compuesto de vanadio y poniendo luego todo ello en contacto con los monómeros, o de preferencia la preparación del catalizador se efectúa en presencia de los monómeros. La copolimerización puede llevarse a cabo de manera continua alimentando, periódica o continuamente, más catalizador al sistema y manteniendo constante la relación entre las concentraciones de los monómeros en la fase líquida en que se desarrolla la polimerización.

10. Este resultado puede obtenerse alimentando continuamente una mezcla de composición constante.

15. Cuando se opera en ausencia de disolvente, también es posible alimentar continuamente etileno en un exceso de propileno, manteniendo constantes la presión y la temperatura.

20. La copolimerización según el procedimiento de este invento puede realizarse en presencia de disolventes inertes, comprendidos los hidrocarburos alifáticos, tales como el n-heptano y el iso-octano, o los hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno.

25. For lo general se obtienen copolímeros completamente amorfos de etileno con alfa-olefinas superiores, en particular con propileno o buteno, dotados de un contenido de etileno, en el copolímero bruto, no superior al 70% en peso.

30. Para lograr este resultado es necesario mantener relaciones de composición determinadas en la mezcla monómera durante la copolimerización. Si se desean copolímeros



271491

amorfos de etileno/propileno, la relación molar propileno/etileno en la fase líquida de reacción debe ser igual a 4 o superior a 4.

5. Si se desean copolímeros lineales amorfos de peso molecular elevado de etileno con buteno-1, la relación molar buteno/etileno presente en la fase líquida reaccional, durante la copolimerización, debe ser igual a 25 o superior a 25.

10. Teniendo esto en cuenta, se puede en todo caso variar la composición del copolímero dentro de una amplia escala por medio de la variación de la relación molar entre los monómeros presentes en la fase líquida.

15. Operando con una relación constante en las condiciones indicadas antes de modo genérico y según cuanto se explica en detalle en los ejemplos que siguen, es posible obtener copolímeros amorfos de etileno con alfa-olefinas superiores, en particular propileno y buteno-1, que, al ser fraccionadas por extracciones sucesivas con líquidos hirvientes dotados de capacidad de disolución creciente, dan fracciones de composición muy próxima.

20. Así, por ejemplo, efectuando la copolimerización de etileno con propileno a temperatura de -10°C en ausencia de disolvente, manteniendo el propileno líquido saturador con etileno bajo presión de 3,8 atmósferas e introduciendo en el reactor monocloruro de dietilaluminio y triacetilacetato de vanadio en cantidades tales que se tenga una relación molar $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ de 8 aproximadamente, se obtiene un copolímero amorfo con un contenido de etileno de 43,5% por mol.

30. Este copolímero es casi completamente extractable (más del 95%) con éter hirviente, y esto demuestra que



-9-

271491

tiene una homogeneidad excepcional de composición y una distribución muy estrecha de los pesos moleculares.

5.

Otra evidencia de la composición homogénea del producto, evaluada por las características de solubilidad en disolventes orgánicos y por la distribución restringida de los pesos moleculares, aparece en los ejemplos que siguen.

10.

Los copolímeros obtenidos según el procedimiento de este invento dan espectros roentgenográficos y espectros de absorción de los rayos infrarrojos exactamente iguales a los de los copolímeros amorfos, lineales y de peso molecular elevado que se han descrito antes.

15.

El peso molecular de los copolímeros producidos según el procedimiento de este invento puede regularse por los métodos ya descritos para la regulación del peso molecular en las polimerizaciones aniónicas coordinadas.

20.

Por ejemplo, la copolimerización puede realizarse en presencia de compuestos organometálicos particulares, tales como dialquilos de zinc, o bien pueden añadirse a la mezcla monomérica pequeñas cantidades de hidrógeno.

25.

Procediendo con los catalizadores y en las condiciones que se han descrito antes, es posible obtener también copolímeros amorfos, lineales y de peso molecular elevado que contienen enlaces dobles y que son vulcanizables por los procedimientos conocidos para los cauchos insaturados, copolimerizando pequeñas cantidades de dienos conjugados, con insaturaciones terminales, o de hidrocarburos acetilénicos junto con etileno y la olefina superior.

30.

Los copolímeros amorfos obtenidos según el inven-



271491

5. to que aquí se expone son aptos para diversos usos en el campo de los cauchos sintéticos; se encuentran ventajas particulares desde el punto de vista de la elaborabilidad y de las propiedades mecánicas de los productos vulcanizados en los copolímeros que tienen una distribución más restringida de los pesos moleculares.

10. Manteniendo relaciones apropiadas entre los monómeros, distintas de las indicadas antes, es evidente que también es posible obtener copolímeros de etileno con alfa-olefinas que presentan al examen con los rayos X una cristalinidad que aumenta a medida del aumento del contenido de etileno y que pueden emplearse en el campo de los plásticos y de las películas.

15. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento.

E J E M P L O 1

20. El aparato para la reacción consiste en un gran tubo de ensayo, con capacidad de 750 c.c. y diámetro de 5,5 cm, provisto de tubo para alimentación y descarga de los gases, agitador mecánico y camisa termométrica. El tubo para introducir los gases llega hasta el fondo del recipiente y termina en un diafragma poroso (de 3,5 cm de diámetro). La instalación se mantiene a una temperatura constante de 20°C.

25. Se introducen 300 c.c. de heptano anhidro y luego se satura el disolvente a -20°C pasándolo por una mezcla que contiene propileno y etileno en relación molar de 4:1, con una velocidad de paso de 200 litros normales por hora. Entretanto se prepara el catalizador a -20°C mezclando una
30. solución de 7 milimoles de monocloruro de dietilaluminio

25 OCT.



271491

en 20 c.c. de tolueno anhidro con una solución de 1,4 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 20 c.c. de tolueno.

5. El catalizador así preparado mantiene su actividad prácticamente inalterada con el tiempo. Esto se desprende de la Tabla 2, en la que figuran los resultados de algunos ensayos de copolimerización que difieran entre sí únicamente por haberse introducido el catalizador en la instalación reaccional a tiempos diversos después de su preparación.

10.

En cada ensayo, la mezcla de los dos monómeros se alimenta con una velocidad de paso de 400 litros normales por hora durante 6 minutos

TABLA 2

Ensayo	Tiempo de envejecimiento a -20°C en minutos transcurridos entre la preparación y el empleo del catalizador	g de polímero obtenidos en 6 minutos	C_2H_4 moles %	g de copolímero por hora y por litro de solución con referencia a 1 g/l de VAc_3 y 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ disueltos por litro de solución
15.	1	9,6	37,2	91
20.	5	8,9	39,7	85
	15	8,6	36,0	81,5

25. Los copolímeros así obtenidos se purifican por tratamientos sucesivos de su solución en heptano con ácido clorhídrico acuoso, lavado con agua y coagulación completa con acetona y metanol. Aparecen amorfos al examen con los rayos X



271491

25 OCT.

son extractables con éter etílico hirviendo hasta más del 95% y no dejan residuo en la extracción con n-heptano hirviendo.

5. Procediendo en las condiciones mencionadas antes, pero efectuando la preparación del catalizador y la polimerización a 25°C en lugar de -20°C, se obtienen los resultados que figuran en la Tabla 3.

TABLA 3

10. 15.	Tiempos de envejecimiento a 25°C en minutos transcurridos entre la preparación y el empleo del catalizador	g de polímero obtenidos en 19 minutos.	C ₂ H ₄ moles %	g de copolímero producidos por hora y por litro de solución con referencia a 1 g/l de VAc ₃ y 1 mol de C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆ disueltos por litro de solución
	1	3,8	50,2	41,5
	5	2,2	53,5	24
	15	1,0	53,0	10,9

20. EJEMPLO 2.

- Se realiza la operación en las condiciones del Ejemplo 1, pero en lugar de triacetilacetato de vanadio se emplea en la preparación del catalizador la misma cantidad de diacetilacetato de vanadilo. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 4.
- 25.



TABLA 4

Ensa- yo:	Tiempo trans- currido entre la preparación y el empleo del catalizador	g de copoli- mero obteni- dos en 6 minutos	C ₂ H ₄ moles %	g de copolímero por hora y por li- tro de solución con referencia a 1 g/l de VAc ₃ y 1 mol de C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆ disueltos por li- tro de solución	
5.					
10.	4	1	5,6	50,7	107
	5	5	5,0	50,6	95,5
	6	15	4,9	47,5	93,5

15. Procediendo en las condiciones del ensayo 5, pero preparando el catalizador y efectuando la polimerización a 25°C en lugar de -20°C, se obtienen 3,3 g de copolímero de etileno/propileno; de ello se calcula una velocidad media de $48,8 \frac{\text{g de copolímero} \times \text{litro}}{\text{g de VOAc}_2 \times \text{h} \times \text{mol de (C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$.

E J E M P L O 3

20. En una autoclave de acero inoxidable con capacidad para 7000 c.c., mantenida a -10°C y provista de agitador mecánico, se introducen 6000 c.c. de propileno líquido y se saturan con etileno, manteniendo la autoclave bajo una presión de 3,8 atmósferas.

25. El catalizador se introduce en la autoclave por alimentación continua de una solución heptánica de monoclo-



271491

25 OCT

ruro de dietilaluminio y, también en forma continua, de una solución toluénica de triacetilacetato de vanadio, de manera que exista siempre en la autoclave una relación molar $Al(C_2H_5)_2Cl/VAc_3$ de 5 a 8. En total se introducen en la autoclave 0,37 g de triacetilacetato de vanadio.

5.

Al cabo de 2 horas se descarga la autoclave, se sueltan los gases y se seca bajo presión reducida el producto obtenido.

Se obtienen 750 g de copolímero amorfo, correspondientes a un rendimiento de 2000 g por g de triacetilacetato de vanadio.

10.

El copolímero así producido tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a $135^\circ C$, de 4,0 y es soluble hasta más del 90% en éter hirviente.

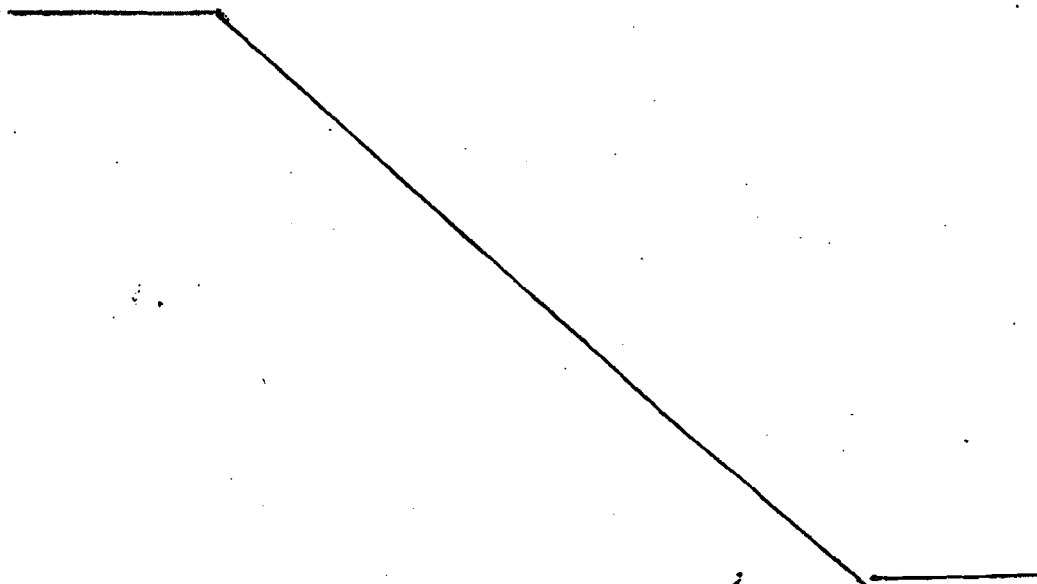
15.

Una muestra del copolímero, después de dispersión en un soporte inerte, se fraccionó por elución con mezclas de disolventes dotadas de capacidad creciente de disolución.

Los datos de fraccionamiento y los valores de viscosidad intrínseca de las diversas fracciones figuran en la

20.

Tabla 5.





- 15 -

271491

TABLA 5

%	[2]
9,8	3,20
11,0	3,30
11,6	3,51
12,4	3,97
10,0	4,09
7,8	4,47
11,6	4,47
6,1	4,53
7,2	4,33
12,5	4,52

EJEMPLO 4

15. En la autoclave utilizada en el Ejemplo 3 y refrigerada a -10°C , se introducen unos 4000 c.c. de propileno líquido, que se saturan con etileno radiactivo, mientras se mantiene la autoclave a presión de 3,8 atmósferas. Luego se introducen 5 c.c. de una solución que contiene 6,9 g de monocloruro de dietilaluminio por 100 c.c. de n-heptano y

20. 5 c.c. de una solución que contiene 2,5 g de triacetilacetato de vanadio por 100 c.c. de tolueno.

Al cabo de 15 y 30 minutos, se añaden cantidades de catalizador correspondientes cada vez a una mitad de la cantidad añadida al principio. Después de 45 minutos se



25 UC

271491

descarga la autoclave y se aislan 315 g de copolímero de atileno/propileno, que contienen 43,5% por mol de etileno, con un rendimiento de 1250 g de copolímero por gramo de triacetilacetato de vanadio.

5. El producto así obtenido tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, de 5,3 x 100 cc/g y se reveló extractable con éter hirviente hasta más del 98%.

E J E M P L O 5.

10. En la instalación reaccional descrita en el Ejemplo 1, previamente desaireada y mantenida a temperatura constante de -20°C, se introducen bajo nitrógeno 350 c.c. de n-heptano; luego se satura el disolvente pasándolo por una mezcla gaseosa de propileno y etileno con una relación molar de 4:1, a una velocidad de paso de 200 litros normales por hora.

15. Al mismo tiempo se prepara el catalizador a -20°C mezclando una solución de 1,4 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 25 c.c. de tolueno con una solución de 21 milimoles de monofluoruro de dietilaluminio en 25 c.c. de tolueno.

20. Cinco minutos después de su preparación, se introduce el catalizador en la instalación reaccional por sifonación bajo nitrógeno.

25. La mezcla de los dos monómeros se alimenta continuamente con una velocidad de paso de 600 litros normales por hora durante 6 minutos, mientras se agita la masa.

30. Luego se detiene la prueba introduciendo 60 c.c. de metanol, y el copolímero obtenido se purifica por tratamientos sucesivos con ácido clorhídrico acuoso. Por úl-

10 OCT.



271491

timo, se coagula con acetona y metanol.

Se obtienen así 14 g de copolímero de etileno/propileno, que contiene 40% por mol de etileno, según determinación radioquímica.

5. La velocidad media de copolimerización corresponde

$$\frac{133 \text{ g de copolímero} \times \text{litro}}{\text{g de VOAc}_2 \times h \times \text{moles de } (C_2H_4 + C_3H_6)}$$

Procediendo en las mismas condiciones, pero efectuando tanto la polimerización como la preparación del catalizador, a temperatura de 25°C en lugar de -20°C, se obtienen 1,2 g de copolímero de etileno/propileno en el curso de 18 minutos, o sea con una velocidad media de copolimerización de

10.

$$\frac{13,2 \text{ g de copolímero} \times \text{litro}}{\text{g de VAc}_3 \times \text{horas} \times \text{moles de } (C_2H_4 + C_3H_6)}$$

15.

E J E M P L O 6

En la instalación reaccional descrita en el Ejemplo 1; previamente desaireada y que se mantiene a temperatura constante de -30°C, se introducen bajo nitrógeno 350 c.c. de buteno-1 y luego se satura la fase líquida haciendo circular etileno radiactivo con una velocidad de paso de 200 litros normales por hora.

20.

El catalizador, preparado a temperatura de -20°C por mezcla de una solución de 1,4 milimoles de triacetilacetato de vanadio en 10 c.c. de tolueno con una solución de 7 milimoles de monocloruro de dietilaluminio en 10 c.c. de tolueno se introduce en la instalación reaccional un minuto después de su preparación.

25.

Se prosigue la alimentación de etileno radiactivo con una velocidad de paso de 500 litros normales por hora

30.



271491 25001

mientras se mantiene la masa en agitación a temperatura de -30°C .

5. Al cabo de 10 minutos, se introduce una cantidad igual de catalizador preparado de la manera anteriormente indicada.

Después de 20 minutos se detiene la prueba introduciendo 50 c.c. de metanol. El copolímero así obtenido se purifica tal como se ha indicado en el ejemplo 1.

10. Se obtienen así 19 g de copolímero de etileno/buten-1, que contiene 55% por mol de etileno, según determinación radioquímica, y que es completamente soluble en éter hirviente.



19.

271491

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 18496/60 de fecha 26 de Octubre de 1.960.

5. 1. Un procedimiento para preparar copolímeros amorfos, lineales y de peso molecular elevado de etileno y alfa-olefinas, en presencia de un catalizador formado por la puesta en contacto de un haluro de dialquilaluminio con triacetilacetato de vanadio, acetilacetato de vanadilo o un
10. halogen-acetilacetato de vanadilo, procedimiento caracterizado por el hecho de que tanto la preparación del catalizador como la polimerización se llevan a cabo a temperatura de 0° a -80°C.
15. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura es de -10° a -50°C.
20. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por el hecho de que los componentes del catalizador se ponen en contacto en presencia de los monómeros que han de copolimerizarse.
25. 4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en ausencia de disolventes inertes, mientras los monómeros se hallan en estado líquido.
5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en

271491 25 OCT



- cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo de manera continua, mientras los componentes del catalizador se introducen de manera continua o periódica y la relación de los monómeros se mantiene constante.
- 5.
6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplea un cloruro de dialquilaluminio como uno de los componentes del catalizador, al paso que la relación molar entre el cloruro de dialquilaluminio y el compuesto de vanadio es de 2 a 30.
- 10.
7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que la relación es de 4 a 20.
- 15.
8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la alfa-olefina es el propileno o el buteno-1.
- 20.
9. Un procedimiento para la preparación de copolímeros tal en esencia como se ha descrito con referencia los Ejemplos.
10. Copolímeros preparados por el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 25.
11. Un procedimiento para preparar copolímeros amorfos lineales y de peso molecular elevado de etileno y alfa-olefinas.
- 30.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.



271491 25 OCT

Madrid, 25 de octubre de 1.961.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P.P.

ea
tr:sb.