

Montecatini Soc. Gen. per la Industria Mineraria e Chimica a Milano

Inventori designati: Natta Giulio, Mazzanti Giorgio, Valvassori Alberto,  
Sartori Guido e Crespi Giovanni

Data di deposito: 14 novembre 1960

Data di concessione: 30 aprile 1962

Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione

La presente invenzione riguarda copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di monomeri olefinici con diolefine non coniugate, particolarmente copolimeri in cui le unità monomeriche presenti nelle macromolecole sono originate dalla polimerizzazione di monomeri del tipo seguente: etilene, alfa-olefine di formula generale  $RCH = CH_2$ , in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e diolefine non coniugate contenenti almeno una insaturazione terminale.

Questi prodotti consistono di macromolecole amorphe, contenenti insaturazione esclusivamente nei gruppi laterali, in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche di tutti i monomeri impiegati.

L'invenzione riguarda anche un procedimento per la preparazione di detti copolimeri, mediante l'impiego di particolari catalizzatori a base di composti del vanadio, titanio e cromo.

In precedenti brevetti della richiedente era stata indicata la possibilità di preparare copolimeri contenenti insaturazioni, mediante la copolimerizzazione dell'etilene o di alfa-olefine alifatiche con dieni, preferibilmente costituiti da dieni coniugati, come butadiene o isoprene.

Se si usano nella omopolimerizzazione di alcune diolefine non coniugate, come per esempio esadiene-1,5, eptadiene-1,6, 2-metil esadiene-1,5, catalizzatori preparati da composti alogenati di metalli di transizione e composti metallorganici, come per esempio

da tetracloruro di vanadio, triclورو di vanadile o tetracloruro di titanio ed alluminio trialchili e che agiscono in generale in fase etereogena e contengono una fase solida insolubile, o colloidalmente dispersa, nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione, ha luogo ciclizzazione del diene e quindi si ottengono polimeri contenenti un nucleo di tipo ciclo alchilico per ciascuna unità monomerica. Si ha cioè, in queste condizioni, un tipo particolare di polimerizzazione che da Marvell è stato definito « inter-molecolare ed intra-molecolare ».

Impiegando i catalizzatori sopra indicati, preparati da composti alogenati di metalli di transizione per promuovere la copolimerizzazione dell'etilene e di alfa-olefine alifatiche con diolefine non coniugate, si ottengono i seguenti risultati:

1) La velocità di copolimerizzazione è di gran lunga inferiore a quella che si avrebbe nelle stesse condizioni ma operando in assenza del diene non coniugato.

2) Le produzioni di copolimeri sono, anche dopo lunghi tempi di polimerizzazione, molto inferiori alle produzioni di copolimeri (ad esempio di copolimeri etilene-propilene) che si otterrebbero operando in assenza del diene non coniugato.

3) I prodotti grezzi di copolimerizzazione sono costituiti da miscele di ter-polimeri e di copolimeri comprendenti anche copolimeri saturi delle mono-olefine fra di loro che, sottoposti a vulcanizzazione impiegan-

- do le mescole e le tecniche normalmente usate per gomme a basso tenore di insaturazione, come ad esempio gomma butile, danno prodotti scarsamente vulcanizzati, almeno parzialmente solubili in solventi organici e che presentano molto elevate deformazioni a rottura.
- 5 E' stato ora trovato che impiegando particolari sistemi catalitici, è possibile preparare copolimeri lineari, amorfi, a peso molecolare superiore a 20.000 di diolefine non coniugate, contenenti almeno una insaturazione terminale, con etilene e/o con alfa-olefine di formula generale  $RCH = CH_2$ , costituiti da macromolecole contenenti insaturazione solamente nei gruppi laterali, e formate ciascuna da unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione di tutti i monomeri impiegati.
- 10 In questo senso i prodotti di copolimerizzazione che sono un oggetto di questo trovato, possono essere definiti « omogenei ».
- 15 Ad esempio per copolimerizzazione di una miscela di etilene, propilene ed esadiene-1,5 o di etilene, propilene e 2-metil pentadiene-1,4, o di etilene, propilene ed esadiene-1,4, secondo le condizioni del processo oggetto del presente trovato, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti unità monomeriche di etilene, di propilene e di diolefina.
- 20 Detti copolimeri sono completamente estraibili con n.eptano bollente.
- 25 L'omogeneità dei copolimeri ottenuti secondo il processo del presente trovato, è dimostrata dal fatto che essi possono essere facilmente vulcanizzati impiegando le mescole e le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazione, come ad esempio gomma butile.
- 30 I prodotti vulcanizzati così ottenuti sono completamente insolubili nei solventi organici e sono solo rigonfiati in modo molto limitato da alcuni di essi. Inoltre le gomme vulcanizzate così ottenute presentano molto buona resistenza meccanica e molto limitate deformazioni a rottura (vedi ad es. i risultati delle prove meccaniche effettuate sui prodotti vulcanizzati, riportati nell'esempio 1).
- 35 Diolefine non coniugate che si prestano per l'ottenimento di copolimeri secondo la invenzione sono:
- 55 Pentadiene-1,4  
2-metilpentadiene-1,4  
esadiene-1,5  
2-metilesadiene-1,5  
60 2-fenilesadiene-1,5
- esadiene-1,4  
eptadiene-1,4  
eptadiene-1,5  
2-metileptadiene-1,6  
eptadiene-1,6  
ottadiene-1,5  
2,6-dimetilottadiene-1,7
- 65 Tra le diolefine non coniugate del tipo sopra indicato, può risultare particolarmente conveniente l'impiego di quelle che non tendono, o tendono soltanto in scarsa misura, a ciclizzare.
- 70 Sotto questo aspetto risulta pertanto particolarmente conveniente l'impiego di diolefine contenenti le insaturazioni in posizioni 1-4.
- 75 I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono solubili negli idrocarburi che possono essere impiegati come mezzo di copolimerizzazione, come ad esempio n-eptano, benzolo o toluolo o loro miscele, e sono preparati da a) mono-alogenuri di alluminio dialchile, dialogenuri di alluminio monoalchile, alogenuri di berillio alchile, o miscele di essi, e b) composti del titanio, vanadio e cromo, in cui almeno una delle valenze del metallo sia saturata da un atomo di ossigeno legato ad un gruppo organico.
- 80 Particolarmente indicati come componenti dei catalizzatori sono: il triacetilacetato, i dialogeno-diacetilacetati, i tetra-alcolati e gli alogeno-alcolati di titanio, il triacetilacetato di vanadio, il diacetilacetato, gli alogeno-acetilacetati ( $VOAc_2X$ ,  $VOAcX_2$  e  $VOAcX$ ), i tri-alcolati e gli alogeno-alcolati di vanadile, ed il triacetilacetato di cromo.
- 85 Risultati particolarmente buoni si ottengono con i composti del vanadio.
- 90 I sorprendenti risultati che vengono ottenuti effettuando la copolimerizzazione secondo il processo oggetto del presente trovato, devono essere probabilmente attribuiti al fatto che i sistemi catalitici impiegati differiscono completamente da quelli precedentemente usati e provocano una polimerizzazione del diene non coniugato con un meccanismo diverso, fornendo unità monomeriche chimicamente differenti, contenenti ciascuna un doppio legame nel gruppo laterale.
- 95 Così ad esempio, nei terpolimeri etilene-propilene,diallile, preparati secondo il processo della presente invenzione, sono ben rilevabili nello spetro infrarosso sia una banda di assorbimento dovuta a insaturazioni intorno a 6 micron, sia una banda a 11 microm, attribuibile a doppi legami di tipo vinilico.
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120

Questi risultati dimostrano che l'esadiene è copolimerizzato, almeno in gran parte, con un concatenamento 1,2.

5 Analogamente, nello spettro infrarosso dei terpolimeri contenenti 2-metil-esadiene-1,5 è ben rilevabile un assorbimento a 11,25 microm, attribuibile a doppi legami di tipo vinilidenico.

10 Il processo della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra 80° e 125°C.

15 Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile o alogeno-acetilacetati di vanadile, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C. Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano una attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltrè, operando nel campo di temperatura sopra indicato, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

30 Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, o alogeno alcolati di vanadile, a temperature comprese tra 0° e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessabili, scelti tra gli eteri o tioeteri, contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

40 La quantità di agente complessibile è preferibilmente compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchil alogenuro.

45 L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione di catalizzatore. Noi abbiamo trovato che, impiegando per es. alluminio dietil monocloruro e i triacetilacetato di vanadio o un trialcolato di vanadile, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di  $Al_2RCl$  e le moli di composto del vanadio è compreso tra 2 e 10, preferibilmente tra 4 e 6.

50 Le massime attività si ottengono per catalizzatori nei quali il rapporto moli  $AlR_2Cl$ /moli composto di vanadio è molto vicino a 5.

60 Impiegando alluminio dietil monofluoruro al posto dell'alluminio dietil monocloruro, le massime attività si hanno in corrispondenza di rapporti molari tra l'alluminio

dietil monofluoruro e il composto di vanadio intorno a 20.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico costituito ad esempio da butano, pentano, n-eptano, toluolo o xilolo. Produzioni di copolimero particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefina e di diolefina non coniugata da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido. 65 70 75

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione, sia mantenuto costante, o 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 ed operando con elevate velocità spaziali. 80 85

Il sistema catalitico impiegato può essere preparato in assenza dei monomeri oppure i componenti del catalizzatore possono essere miscelati tra di loro in presenza dei monomeri da copolimerizzare. I componenti del catalizzatore possono essere alimentati continuamente durante la polimerizzazione. 90 95

Variando la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro larghi limiti la composizione dei copolimeri.

Nel caso che si producano copolimeri dell'etilene con un diene non coniugato, come ad esempio esadiene-1,5, è necessario, allo scopo di ottenere materiali amorfi aventi proprietà elastomeriche, regolare la miscela dei monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto di diene relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20 % in moli. 100 105

Nel caso che si producano copolimeri di tre monomeri dei quali uno sia l'etilene, come ad esempio copolimeri etilene-propilene-esadiene-1,5, o etilene-butene-1,2-metil esadiene, può risultare conveniente introdurre nelle catene polimeriche quantità di diene inferiori al 20 % in moli. I copolimeri così prodotti possono essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature e conservano ancora quelle caratteristiche di elevata resistenza all'invecchiamento ed alla ossidazione che sono peculiari degli elastomeri costituiti da copo- 110 115 120

limeri sostanzialmente saturi.

Impiegando il processo oggetto del presente trovato è quindi possibile produrre nuovi copolimeri grezzi aventi molte interessanti proprietà elastomeriche che risultano vulcanizzabili con i metodi normalmente usati nell'industria della gomma.

### ESEMPIO 1

10 L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro della capacità di 750 cc, avente diametro di 5,5 cm, munito di tubo per l'adduzione e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica.

15 Il tubo per l'adduzione dei gas arriva sino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). L'apparecchio è termostattizzato alla temperatura di -20° C; s'introducono cc 350 di n-eptano anidro, si satura questo solvente alla temperatura di -20° C facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4:1, con una portata di 200 NI/h. Quindi si introducono moli 0,168 (cc 20) di 1,5-esadiene (diallile). Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di -20° C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminioiodetilmonocloruro in 20 cc di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 20 cc di toluolo.

20 Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene con una portata di 300 NI/h. Dopo 7 minuti dalla introduzione del catalizzatore s'introducono nell'apparecchio di reazione altre 0,067 moli (cc 8) di 1,5-esadiene (diallile). Dopo 12 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cc di metanolo contenenti gr 0,2 di anti-ossidante (fenilnaftilamina).

25 Il prodotto viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso ed acqua. Infine il prodotto viene completamente coagulato con eccesso di una miscela acetone metanolo. Il prodotto seccato nel vuoto ammonta a g 25 di solido bianco, di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X. Esso ha una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135° C, uguale a 3,0 ed è completamente estraibile con n-esano bollente.

30 Nello spettro infrarosso di tale prodotto compaiono le bande delle insaturazioni intorno a 6,08  $\mu$  e bande a 10 e 11  $\mu$  che

dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilico. La presenza di un flessò a 6,9  $\mu$  indica che solo una piccola parte delle unità monomeriche di 1,5-esadiene sono copolimerizzate con ciclizzazione.

In base all'esame dello spettro IR si può anche concludere che questo copolimero contiene circa il 9-10 % in peso di esadiene-1,5.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-diallile vengono mescolati su un mescolatore a cilindri di laboratorio con 1 parte di fenil- $\beta$ -naftilamina, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C, ottenendo una lastrina vulcanizzata delle seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	43 Kg/cm <sup>2</sup>	80
Allungamento a rottura	380 %	
Modulo al 300% di allungamento	24 Kg/cm <sup>2</sup>	
Deformazione residua dopo rottura	4 %	
Durezza Shore, Scala A	57	
Resa elastica a 25° C	65 %	85

Se, oltre agli ingredienti sopra menzionati, si aggiungono 50 parti di nerofumo HAF, vulcanizzando nelle stesse condizioni, si ottengono le seguenti caratteristiche.

Carico di rottura	250 Kg/cm <sup>2</sup>	
Allungamento a rottura	460 %	
Modulo al 300 % di allungamento	140 Kg/cm <sup>2</sup>	
Deformaz. residua dopo rottura	20 %	95
Durezza Shore, Scala A	77	
Resa elastica a 25° C	48 %	

### ESEMPIO 2

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1.

Nell'apparecchio di reazione, contenente cc 350 di n-eptano saturati alla temperatura di -20° C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, s'introducono moli 0,084 (cc 10) di 1,5-esadiene (diallile).

Il catalizzatore è preparato secondo quanto dettagliatamente indicato nell'esempio 1.

Il prodotto depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, ammonta a g 30 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X.

Esso ha una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135° C, uguale a 2,5 ed è completamente estraibile con n-esano bollente.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto compaiono le bande delle insaturazioni intorno a 6,08  $\mu$  e bande a 11  $\mu$  che dimostrano

la presenza di doppi legami di tipo vinilico.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-diallile vengono miscelati in un mescolatore a cilindri di laboratorio con 15 5 parti di fenil- $\beta$ -naftilamina, 2 parti di acido laurinicco, 5 parti di ossido di zinco; 2 parti di zolfo; 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela viene quindi vulcanizzata in 10 pressa per 30 minuti a 150° C; dalla lastra vulcanizzata vengono ricavati i provini per il saggio ASTM D412-51T, ottenendosi i seguenti valori, determinati a 23° C:

15	Carico di rottura	33 Kg/cm <sup>2</sup>
	Allungamento a rottura	850 %
	Modulo al 300 % di allungamento	7 Kg/cm <sup>2</sup>
	Deformaz. residua dopo rottura	30 %
	Durezza Shore, Scala A	47
20	Resa elastica a 25° C	58 %

Se alla stessa miscela si aggiungono 50 25 parti di nerofumo del tipo HAF, vulcanizzando a 150° C per 30 minuti si ottengono i seguenti valori:

	Carico di rottura	125 Kg/cm <sup>2</sup>
	Allungamento a rottura	760 %
	Modulo al 300% di allungamento	36 Kg/cm <sup>2</sup>
30	Deformazione a rottura	35 %
	Durezza Shore, Scala A	62
	Resa elastica a 25° C	40 %

### ESEMPIO 3

35 Si opera nella stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa come comonomero l'esadiene-1,4, anzichè il diallile.

40 Nell'apparecchio di reazione contenente cc 350 di n-eptano saturati alla temperatura di -20° C, con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, si introducono moli 0,07 di esadiene-1,4.

45 Il catalizzatore è preparato secondo quanto indicato nell'esempio 1. Dopo 5 minuti dall'introduzione del catalizzatore si introducono altre 0,03 moli di esadiene-1,4. Dopo 15 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 50 20 cc di metanolo contenente g 0,2 di anti-ossidante (fenilnaftilamina).

Il prodotto depurato ed isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, ammonta a 55 g 20 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso sono ben rilevabili le bande delle insaturazioni intorno a 6,08  $\mu$ .

60 100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene esadiene-1,4, vengono mescolati su

un mescolatore a cilindri di laboratorio con una parte di fenil- $\beta$ -naftilamina, due parti di acido laurinicco, 5 parti di ossido di zinco, due parti di zolfo, una parte di tetrametiltiurame-di-solfuro, 0,5 parti di mercapto- 65 benzotiazolo.

La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150° C, ottenendo una lastrina vulcanizzata delle seguenti carat- 70 teristiche:

	Carico di rottura	40 Kg/cm <sup>2</sup>	
	Allungamento a rottura	450 %	
	Modulo al 300% di allungamento	20 Kg/cm <sup>2</sup>	
	Deformaz. residua dopo rottura	8 %	75
	Durezza Shore, Scala A	50	
	Resa elastica a 25° C	60 %	

### ESEMPIO 4

80 Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa come comonomero il 2-metil-1,5 esadiene, anzichè il diallile. Nell'apparecchio di reazione contenente cc 350 di n-eptano saturati alla temperatura di 85 -20° C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, si introducono moli 0,09 (cm<sup>3</sup> 12) di 2 metil-1,5 esadiene. Il catalizzatore è preparato secondo quanto dettagliatamente indicato nell'esem- 90 pio 1.

Dopo 20 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti g 0,2 di anti-ossidante (fenilnaftilamina).

95 Il prodotto, depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, ammonta a g 29 di solido bianco di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. Essendo completamente assente la cristallinità di tipo polietilenico, si può concludere che lo 100 esadiene 1,5 è copolimerizzato con l'etilene.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-2-metilesadiene-1,5 vengono mescolate su un mescolatore a cilindri di labora- 105 torio con 1 parte di fenil- $\beta$ -naftilamina, 2 parti di acido laurinicco, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene quindi vulcaniz- 110 zata in pressa per 30 minuti a 150° C, ottenendo una lastrina vulcanizzata dalle seguenti caratteristiche:

	Carico di rottura	28 Kg/cm <sup>2</sup>	
	Allungamento a rottura	760 %	115
	Modulo al 300% di allungamento	7 Kg/cm <sup>2</sup>	
	Deformaz. residua dopo rottura	20 %	

### ESEMPIO 5

In un pallone di vetro della capacità di 120

250 cm<sup>3</sup> munito di agitatore meccanico, di tubo per l'adduzione e lo scarico dei gas e di guaina termometrica, termostattizzato alla temperatura di -20° C, si introducono cc 50 di n-eptano. Dopo avere saturato questo solvente alla temperatura di -20° C con etilene, si introducono moli 0,084 (cc 10) di 1,5-esadiene (diallile).

Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di -20° C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro in 20 cc di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 20 cc di toluolo.

Il catalizzatore così preparato viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 30 secondi. Si continua ad alimentare etilene con una portata di 200 NI/h.

Dopo 10 minuti dall'introduzione del catalizzatore, si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cc di metanolo, contenente g 0,1 di antiossidante (fenilnaftilamina).

Il prodotto viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso e acqua e successivamente coagulato con miscela acetone-metanolo.

Si ottengono g 7 di prodotto solido, gommoso che risulta amorfo all'esame con i raggi X. Essendo completamente assente la cristallinità di tipo polietilenico, si può concludere che l'esadiene 1,5 è copolimerizzato con l'etilene.

Nello spettro di assorbimento IR sono ben rilevabili le bande a 6,08  $\mu$  e 11  $\mu$  attribuibili alla presenza di doppi legami di tipo vinilico. E' anche presente un assorbimento a 6,9  $\mu$  attribuibile a nuclei ciclopentanici.

In base al rapporto tra le intensità di questa banda e quelle dovute ai gruppi vinilici, si può concludere che la maggior parte dell'esadiene-1,5 è copolimerizzato con concatenamento 1,2.

#### ESEMPIO 6

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del catalizzatore l'ortovanadato di etile (o trietilato di vanadile), anziché il triacetilacetato di vanadio e si opera alla temperatura di 25° C, anziché alla temperatura di -20° C.

Nell'apparecchio di reazione, contenente cc 350 di n-eptano, saturati alla temperatura di 25° C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, si introducono moli 0,084 (cc 10) di 1,5-esadiene (diallile).

Il catalizzatore è preparato alla temperatura di 25° C per miscelazione di una solu-

zione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in 20 cc di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di ortovanadato di etile in 20 cc di toluolo ed è introdotto nell'apparecchio di reazione dopo 30 secondi dalla sua preparazione.

Dopo 10 minuti si aggiunge una uguale quantità di catalizzatore, preparato secondo le modalità sopra indicate.

Dopo 20 minuti si aggiungono altre 0,084 moli (cc 10) di 1,5-esadiene (diallile).

Dopo 40 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'interrompe la reazione per aggiunta di 20 cc di metanolo, contenenti g 0,2 di antiossidante (fenilnaftilamina).

Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1. Si ottengono grammi 20 di terpolimero etilene-propilene-esadiene 1,5, solido, di aspetto gommoso e amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono ben rilevabili le bande delle insaturazioni a 6,08  $\mu$  e quelle relative alla presenza di doppi legami di tipo vinilico a 11  $\mu$ .

#### ESEMPIO 7

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del catalizzatore il diacetilacetato di vanadile, anziché il triacetilacetato di vanadio.

Nell'apparecchio di reazione, contenente cc 350 di n-eptano, saturati alla temperatura di -20° C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, s'introducono moli 0,067 (cc 9) di 1,5-esadiene (diallile).

Il catalizzatore è preparato alla temperatura di -20° C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in cc 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di diacetilacetato di vanadile in cc 20 di toluolo ed è introdotto nell'apparecchio di reazione dopo 30 secondi dalla sua preparazione.

Dopo 8 minuti dall'introduzione del catalizzatore si aggiungono moli 0,033 (cc 4) di 1,5-esadiene (diallile).

Dopo 10 minuti si aggiunge una quantità di catalizzatore uguale a quella iniziale e preparato come sopra indicato.

Dopo 15 minuti si aggiungono altre 0,017 moli (cc 2) di 1,5-esadiene (diallile).

Dopo 30 minuti si interrompe la reazione per aggiunta di cc 20 di metanolo.

Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1.

Si ottengono g 28 di terpolimero etilene-propilene-esadiene 1,5, solido, di aspetto gommoso e amorfo all'esame con i raggi X.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Nello spettro IR di tale prodotto sono ben rilevabili le bande della insaturazione a 6,08  $\mu$  e quelle relative alla presenza di doppi legami di tipo vinilico a 11  $\mu$ .

5 Il prodotto così ottenuto presenta una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135° C uguale a 2,0 e non lascia residuo non estraibile con n-esano bollente.

10 ESEMPIO 8

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa come comonomero il pentadiene-1,4, anziché il diallile.

15 Nell'apparecchio di reazione, contenente cc 350 di n-eptano saturati alla temperatura di -20° C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, si introducono moli 0,098 (cc 10) di pentadiene-1,4.

20 Il catalizzatore viene preparato alla temperatura di -20° C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in cc 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in cc 20 di toluolo.

25 Dopo 15 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'introducono altre 0,029 moli di pentadiene-1,4.

30 Dopo 20 minuti si aggiunge una quantità di catalizzatore uguale a quella inizialmente introdotta.

35 Dopo 45 minuti s'interrompe la reazione per aggiunta di cc 20 di metanolo, contenenti g 0,2 di antiossidante (fenilnaftilamina).

Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1.

40 Si ottengono g 15 di terpolimero etilene-propilene-pentadiene-1,4, solido, di aspetto gommoso e amorfo all'esame con i raggi X.

45 Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono ben rilevabili le bande delle insaturazioni a 6,08  $\mu$  e quelle relative alla presenza di doppi legami di tipo vinilico a 11  $\mu$  e intorno a 10  $\mu$ .

50 Il copolimero grezzo viene vulcanizzato impiegando una mescola uguale a quella descritta nell'esempio 3 e adottando le stesse condizioni. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

	Carico di rottura	30 Kg/cm <sup>2</sup>
	Allungamento a rottura	600 %
55	Deformaz. residua dopo rottura	20 %

ESEMPIO 9

60 Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 2, ma si usa nella preparazione del cata-

lizzatore il triacetilacetato di cromo, anziché il triacetilacetato di vanadio.

Nell'apparecchio di reazione contenente cc 350 di n-eptano saturati alla temperatura di -20° C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, s'introducono moli 0,084 (cc 10) di 1,5-esadiene. 65

Il catalizzatore è preparato alla temperatura di -20° C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in cc 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di cromo in cc 20 di toluolo. 70

Dopo 20 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'interrompe la reazione per aggiunta di cc 20 di metanolo, contenente g 0,2 di antiossidante (fenilnaftilamina). 75

Il prodotto, depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, ammonta a g 6 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. 80

Nello spettro infrarosso di tale prodotto compaiono le bande delle insaturazioni intorno a 6  $\mu$  e le bande dei doppi legami di tipo vinilico a 11  $\mu$ . 85

ESEMPIO 10

In un'autoclave a scosse da cc 1000, deaerata e mantenuta a 25° C, s'introducono in atmosfera di azoto moli 0,09 (cc 12) di 2-metilesadiene-1,5, g 109 di propilene e g 15 di etilene. Mediante pressione di azoto si introduce in autoclave il catalizzatore preparato a 25° C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in cc 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di diclorodiacetilacetato di titanio. 90

Dopo 8 ore s'interrompe la reazione per aggiunta di cc 50 di metanolo, contenente g 0,5 di antiossidante (fenilnaftilamina). 95

Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1.

Si ottengono g 7 di terpolimero etilene-propilene-2-metilesadiene-1,5, solido, bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. 100

Nello spettro infrarosso di tale prodotto è rilevabile la banda a circa 11,25  $\mu$  dovuta alla presenza di doppi legami di tipo vinilidenico. 105

110

115

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi ad alto peso molecolare, aventi proprietà elastomeriche, di diolefine non coniugate aventi almeno una insaturazione terminale, con etilene e/o alfa-olefine aventi da 120

3 a 8 atomi di carbonio, detti copolimeri consistenti di macromolecole contenenti insaturazione soltanto nei gruppi laterali e in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da tutti i monomeri impiegati.

2. Copolimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, un'alfa-olefina superiore e una diolefina.

3. Copolimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene e da una diolefina.

4. Copolimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene e una diolefina scelta dal gruppo consistente di 1,4-pentadiene, 1,4-esadiene, 1,5-esadiene e 2-metilesadiene-1,5.

5. Copolimeri come da rivendicazione 4, contenenti meno del 20 % in moli di diolefina.

6. Copolimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene e 1,4-pentadiene o 1,5-esadiene.

7. Procedimento per la preparazione dei copolimeri di cui alle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in fase liquida per mezzo di un catalizzatore ottenuto da composti del vanadio titanio o cromo solubili in idrocarburi, nei quali almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno legato a un gruppo organico e da alogenuri di alluminio alchile o berillio alchile (o loro miscele), la scelta dei rapporti fra i monometri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo tali da condurre a formazione di copolimeri amorfi.

8. Procedimento come da rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti del vanadio scelti dal gruppo costituito da:

— trialcolati di vanadile, alogeno-alcolati di vanadile, diacetilacetato di vanadile, alogeno-acetilacetato di vanadile e triacetilacetato di vanadio e da mono-alogenuri di alluminio dialchile o di berillio mono-alchile.

9. Procedimento come da rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti del titanio scelti dal gruppo costituito da:

— triacetilacetato, i dialogeno-diacetilacetati, i tetra-alcolati e gli alogeno-alcolati, e da mono-alogenuri di alluminio dialchile o di berillio mono-alchile.

10. Procedimento come da rivendicazione

7, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da triacetilacetato di cromo e alogenuri di alluminio dialchile o berillio mono-alchile.

11. Procedimento come da rivendicazione 65 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un monocloruro di alluminio dialchile e che il rapporto molare fra composto di alluminio e composto del vanadio è compreso fra 4 e 6.

12. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese fra  $-80^{\circ}$  e  $125^{\circ}$  C.

13. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile o alogeno-acetilacetati di vanadile e che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione sono effettuate a temperature comprese fra  $0^{\circ}$  e  $-80^{\circ}$  C, preferibilmente fra  $-10^{\circ}$  e  $-50^{\circ}$  C.

14. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile o alogeno-alcolati di vanadile, e che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese fra  $0^{\circ}$  e  $125^{\circ}$  C, in presenza di agenti complessabili scelti fra steri e tioeteri contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico o cicloalifatico.

15. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta con i monomeri allo stato liquido, in assenza di solventi inerti.

16. Procedimento come da rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che si opera in continuo.

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

18. Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di cui alle precedenti rivendicazioni.

19. Impiego dei copolimeri di cui alle rivendicazioni precedenti nel campo degli elastomeri.

20. Impiego elastomerico dei copolimeri di cui alle rivendicazioni precedenti dopo vulcanizzazione in mescole comprendenti zolfo.