

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

**BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 659327**

Classe

C08f

u 390

**Montecatini Soc. Generale per la Industria Mineraria e Chimica
a Milano**

Data di deposito: 8 luglio 1961

Data di concessione: 9 gennaio 1964

Invent. des.: Natta Giulio, Dall'Asta Gino, Mazzanti Giorgio, Pasquon Italo, Valvassori Alberto e Zambelli Adolfo.

Copolimeri dell'etilene con cicloolefine e procedimento per la loro preparazione

La presente invenzione riguarda nuovi copolimeri lineari, ad alto peso molecolare dello etilene con cicloolefine.

5 La presente invenzione riguarda anche il procedimento per la preparazione di detti copolimeri.

Sino ad ora non era prevedibile la possibilità di preparare copolimeri lineari ad alto peso molecolare delle cicloolefine con etilene.

10 I più tipici catalizzatori anionici coordinati per la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene e delle alfa-olefine superiori, preparati ad esempio da composti di metalli di transizione o composti metallorganici di metalli
15 del I, II e III gruppo del sistema periodico degli elementi, non promuovono infatti la polimerizzazione delle cicloolefine.

20 La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che, impiegando particolari sistemi catalitici e adottando particolari condizioni sperimentali è possibile preparare copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, delle cicloolefine con etilene.

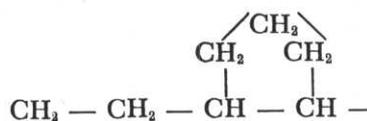
25 Le cicloolefine impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione, possono contenere sino ad 8 atomi di carbonio nel ciclo. Possono essere impiegate, ad esempio; ciclobutene, ciclopentene, cicloesene e cicloeptene.
30 Possono essere impiegati anche alchil cicloolefine aventi il sostituyente alchilico legato a un atomo di carbonio diverso da quelli uniti dal doppio legame.

35 I prodotti polimerici oggetto della presente invenzione sono effettivamente costituiti da copolimeri e sono inoltre caratterizzati dal fat-

to che le unità monomeriche derivate dalla polimerizzazione della cicloolefina non sono mai presenti lungo le catene in sequenze di 2 o più unità. Queste unità monomeriche sono in realtà legate da ambo le parti ad almeno una unità monomerica derivata dalla polimerizzazione di etilene.

40 Infatti, le cicloolefine impiegate non formano copolimeri in presenza dei catalizzatori impiegati nel processo oggetto di questa invenzione. Inoltre noi abbiamo osservato che, per quanto bassi possano essere i rapporti tra le moli di etilene e le moli di cicloolefine presenti nella fase liquida in cui avviene la polimerizzazione, non si ottengono mai copolimeri
45 contenenti più del 50% in moli di unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione della cicloolefina impiegata.

50 L'esame mediante spettrografia infrarossa dei copolimeri ottenuti operando con alti rapporti moli cicloolefina/moli etilene e contenenti quantità equimolecolari delle due unità monomeriche, conferma che essi possiedono una struttura chimica regolare. Ad esempio, nel caso dei copolimeri etilene-ciclopentene
55 contenenti quantità equimolecolari dei due monomeri, è stato possibile stabilire che le macromolecole possiedono una struttura regolare corrispondente all'unità ripetentesi più sotto indicata:



40
45
50
55
60
65
70

- Un altro oggetto di questa invenzione è quindi costituito dai copolimeri alternati lineari, ad alto peso molecolare, dell'etilene con cicloolefine.
- 5 Noi abbiamo anche trovato che i copolimeri alternati dell'etilene con le cicloolefine, prodotti secondo il procedimento oggetto della presente invenzione, risultano, in molti casi, altamente cristallini all'esame con i raggi X.
- 10 I catalizzatori impiegabili nel procedimento di copolimerizzazione che è oggetto della presente domanda di brevetto possono essere preparati preferibilmente da composti di metalli di transizione del IV, V e VI gruppo del sistema periodico degli elementi e da composti metallorganici dei metalli del I gruppo A, del II gruppo e del III gruppo A del sistema periodico degli elementi.
- 15 Quale esempio non limitativo di composti di metalli di transizione che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti:
- 25 $TiCl_4$; $TiCl_3$, preparato per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno, con alluminio o con alluminio alchili; TiI_4 ; VCl_4 ; $VOCl_3$; triacetilacetato di vanadio; diacetilacetato di vanadile; ortovanadato di etile; cloruro di cromo; triacetilacetato di cromo.
- 30 Quali composti metallorganici, possono venire impiegati, ad es. $Al(C_2H_5)_3$; $Al(C_4H_9)_2Cl$; $Al(C_3H_7)_2Br$; $Al(C_2H_5)_2I$; $Be(C_2H_5)_2$; $Li(C_4H_9)$; $Al(C_2H_5)_2XY$, ove X = alogeno e Y è un composto donatore di elettroni (ad es. ammine terziarie o secondarie, un sale di «onio» o un alogenuro alcalino, etc.).
- 35 Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono impiegando, come composto di metallo di transizione, alcuni composti del vanadio. I sistemi catalitici preferibili sono infatti preparati da: tetracloruro di vanadio o ossitricloruro di vanadio e alluminio trialchili, oppure da triacetilacetato di vanadio e alluminio dialchilmonoaogenuri.
- 40 Al posto del triacetilacetato di vanadio possono essere impiegati, con soddisfacenti risultati, il diacetilacetato di vanadile, i cloroacetilacetati di vanadio o gli ortovanadati alchilici.
- 45 La copolimerizzazione secondo il presente trovato può essere effettuata in un campo di temperature abbastanza ampio, compreso ad esempio tra $-80^\circ C$ e $+100^\circ C$, preferibilmente tra $-50^\circ C$ e $+50^\circ C$.
- 50 La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente inerte, costituito da un idrocarburo alifatico o aromatico, oppure in assenza di detti solventi. Per ottenere copolimeri aventi una composizione il più possibile omogenea è conveniente mantenere costante
- il rapporto tra le concentrazioni delle due olefine da copolimerizzare nella fase liquida, durante la reazione di copolimerizzazione.
- A questo scopo può essere conveniente effettuare la copolimerizzazione stessa in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente o facendo circolare, con velocità spaziali sufficientemente elevate, la miscela dei due monomeri da copolimerizzare. Tutti i prodotti delle copolimerizzazioni oggetto del presente trovato sono effettivamente costituiti da copolimeri e presentano proprietà ben diverse da quelle del polietilene. Naturalmente, le proprietà di questi nuovi copolimeri dipendono dal contenuto di cicloolefina nel prodotto di copolimerizzazione. A sua volta, la composizione del copolimero può essere variata variando opportunamente la composizione della miscela dei monomeri di partenza. Così ad esempio, per copolimerizzazione dell'etilene con il ciclopentene (vedi esempi 1-7), qualora il contenuto molare di ciclopentene nel copolimero sia inferiore al 20%, si ottengono prodotti che mostrano una temperatura di fusione ed una cristallinità di tipo polietilenico all'esame con i raggi X, che risultano però inferiori a quelle dell'omopolimero dell'etilene ottenuto nelle stesse condizioni. Tale cristallinità di tipo polietilenico diminuisce rapidamente allo aumentare della percentuale di ciclopentene.
- Anche lo spettro di assorbimento I.R. dei copolimeri etilene-ciclopentene sopra indicati è ben diverso da quello dell'omopolimero dell'etilene.
- Aumentando la percentuale di ciclopentene nel copolimero al di sopra del 30% in moli, si ottengono prodotti grezzi che presentano una cristallinità diversa da quella polietilenica.
- Da polimeri di questo tipo si sono separate frazioni contenenti 50% di moli di ciclopentene, la cui composizione corrisponde ad un copolimero in cui i due monomeri sono presenti in quantità equimolecolari.
- I copolimeri grezzi preparati secondo il presente ritrovato, che hanno un tenore in ciclopentene uguale o di poco inferiore al 50%, presentano una cristallinità ai raggi X non attribuibile a politene e, per estrazione con solventi bollenti, forniscono frazioni che hanno un tenore in ciclopentene praticamente uguale al 50%, indipendentemente dal tipo di solvente impiegato. Per frazionamento effettuato mediante estrazioni successive con solventi bollenti, è possibile isolare frazioni che risultano altamente cristalline all'esame con i raggi X.
- Ad esempio, estraendo successivamente con etere, n-esano, n-eptano e n-ottano bollenti, un copolimero etilene-ciclopentene grezzo, contenente dal 40 al 48% in moli di ciclopent-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- tene, le frazioni ottenute mostrano le seguenti proprietà:
- 5 Gli estratti eteri hanno consistenza oleosa o cerosa e sono costituiti da copolimeri amorfi, a basso peso molecolare, contenenti approssimativamente il 50 in moli di ciclopentene. Si tratta quindi di copolimeri alternati, che non presentano stereoregolarità.
- 10 Gli estratti n-esanici sono costituiti da copolimeri solidi, plastici, sostanzialmente amorfi o presentanti una molto debole cristallinità del tipo indicato in figura 1. Il loro contenuto in ciclopentene è del 45-50% in moli circa.
- 15 Gli estratti n-eptanici sono costituiti da prodotti solidi, che presentano una debole cristallinità del tipo indicato in fig. 1.
- Il loro contenuto in ciclopentene è di circa 40% in moli.
- 20 Gli estratti n-ottanici sono costituiti da prodotti solidi, purverulenti, che presentano una elevata cristallinità del tipo indicato in fig. 1, accompagnata da una marcata cristallinità del tipo caratteristico per il polietilene. Il loro contenuto in moli di ciclopentene varia tra
- 25 35 e 50%.
- I residui all'estrazione n-ottanica sono prodotti pulverulenti, aventi una molto elevata cristallinità (grado di cristallinità generalmente superiore al 50%) del tipo indicato in fig. 1;
- 30 essi sono in genere completamente privi di cristallinità caratteristica per il polietilene. Il loro contenuto in moli di ciclopentene è generalmente del 50% circa.
- Si tratta di copolimeri alternati, praticamente puri, dell'etilene con ciclopentene ad alta regolarità di struttura sterica.
- 35 Riassumendo, passando in rassegna le frazioni nella suddescritta successione, si osserva un aumento costante del grado di cristallinità del tipo indicato in fig. 1 (copolimero alternato stericamente regolare) fino a raggiungere il massimo nei residui all'estrazione n-ottanica.
- 40 La cristallinità caratteristica per il polietilene si ritrova quasi esclusivamente negli estratti n-ottanici ed, in piccola misura, in quelli n-eptanici.
- 45 In base al contenuto di unità monomeriche provenienti dal ciclopentene, alla struttura particolare cristallina del copolimero ed allo esame mediante spettrografia infrarossa e tenendo ancora presente che nessun copolimero grezzo o frazione da noi preparati conteneva più di 50% in moli di ciclopentene, è possibile concludere che le macromolecole che costituiscono i residui all'estrazione n-ottanica, sono
- 50 costituite, almeno per lunghissimi tratti, da unità monomeriche di etilene e di ciclopentene regolarmente alternate e stericamente ordinate. Risultati analoghi a quelli sopra esposti per la polimerizzazione etilene-ciclopente-
- 55 ne sono stati da noi ottenuti anche nella copolimerizzazione etilene-icicloesene.
- I copolimeri regolarmente alternati e stericamente ordinati dell'etilene con ciclopentene presentano le seguenti proprietà:
- 60 contenuto molare di ciclopentene = 50%
densità a 24°C = 1.01
temperatura di fusione = 183-185°C
- solubilità:
- insolubile, sia a temperatura ambiente sia all'ebollizione, in metanolo, etere etilico, n-ottano, acetone, metiletilchetone, acido acetico glaciale, diossano, dimetilformamide, tetracloruro di carbonio, ed altri;
- 70 — solubile alla temperatura di ebollizione del solvente, ma insolubile a temperatura ambiente in benzolo, toluolo, tetralina, decalina, o-diclorobenzolo, nitrobenzolo ed altri;
- 80 — insolubile, a temperatura ambiente, in tutti i comuni solventi.
- Esame all'I.R.:
- assorbimento gruppi CH₂ in anello (bande a 6,93μ) = 1,5 circa
- 85 assorbimento gruppi CH₂ in ostene (banda a 6,84μ) = 1,5 circa
intensa banda a 13,2μ (sequenze metileniche di due atomi di carbonio)
- 90 assenza completa di bande tra 13,6 e 13,9μ (sequenze metileniche di più di due atomi di carbonio)
- Esame roentgenografico su polveri:
- 95 posizione delle riflessioni principali in corrispondenza di distanze reticolari di 5,83 Å; 4,92 Å; 4,37 Å.
- 100
- Esame roentgenografico su fibre stirate e ricotte:
- periodo d'identità lungo l'asse della fibra = 9,0 Å; colla elementare ortorombica
- 105 costanti reticolari: a = 8,75 Å; b = 7,83 Å; c = 9,0 Å
conformazione della catena: di-sindiotattica
apertura del doppio legame del ciclopentene: trans.
- 110
- I nuovi prodotti polimerici oggetto della presente invenzione possono trovare applicazione come materie plastiche (fibre, film e altri manufatti) qualora essi siano costituiti da prodotti cristallini, oppure come elastomeri, quando essi siano costituiti da materiali completamente e sostanzialmente amorfi.
- 115 I seguenti esempi sono illustrativi, ma non limitativi.
- 120

ESEMPI 1 - 6

Il recipiente di copolimerizzazione è costituito da un apparecchio cilindrico della capacità di 200 cm³, munito di tubolatura laterale con rubinetto che consente l'alimentazione dell'etilene. L'aria viene completamente rimossa da questo recipiente e sostituita con azoto anidro. L'apparecchio di reazione viene quindi completamente immerso in un bagno termostattizzato alla temperatura di -30°C.

L'apparecchio viene poi agitato mediante agitazione a scosse (90-100 scosse/min.).

Nell'apparecchio vengono introdotti 10,0 g (0,147 mole) di ciclopentene pure previamente distillato su sodio metallico.

Si aggiungono quindi, a seconda del particolare esempio (vedi tabella I), uno dei seguenti catalizzatori, preparati immediatamente prima dell'inizio delle prove a -30°C in atmosfera di azoto:

- 1) catalizzatore preparato per aggiunta di 9,0 millimoli di alluminio tri-n-esile ad una soluzione di 3,6 millimoli di vanadio tetracloruro in 30 cm³ di n-eptano anidro, oppure
- 2) catalizzatore preparato per aggiunta di 14,0 millimoli di monoclorigo di alluminio dietile ad una soluzione di 2,8 millimoli di vanadio tri-acetilacetato in 30 cm³ di toluogo anidro.

Dopo aver introdotto il ciclopentene ed il sistema catalitico nel recipiente di polimerizzazione, si stabilisce, a -30°C, con azoto, una pressione totale assoluta di 750 Torr. Dopo avere posto in agitazione l'apparecchio, lo si collega, mediante apertura dei rubinetti, con un contenitore di etilene radioattivo avente attività specifica nota. La pressione totale assoluta nel reattore è mantenuta mediante un gorgogliatore riempito di ftalato di butile, a seconda del particolare esempio (vedi tabella 1), alle pressioni di:

- 1) 850 Torr, oppure
- 2) 800 Torr, oppure
- 3) 775 Torr.

Nell'apparecchio di polimerizzazione si hanno quindi nei tre casi sopra indicati, le seguenti pressioni parziali:

- 1) pressione parziale etilene = 100 Torr, pressione parziale azoto + solvente + ciclopentene = 750 Torr.
- 2) pressione parziale etilene = 50 Torr, pressione parziale azoto + solvente + ciclopentene = 750 Torr.
- 3) Pressione parziale etilene = 25 Torr, pressione parziale azoto + solvente + ciclopentene = 750 Torr.

Dato che la conversione di ciclopentene è piuttosto limitata, le variazioni nel tempo nel rapporto tra le concentrazioni dell'etilene e del ciclopentene, risultano piccole.

La durata della copolimerizzazione in tutti gli esempi dal n. 1 al n. 6 è di 7 ore. L'equilibrio tra etilene in fase gassosa e quello presente in fase liquida, è costantemente assicurato dall'efficace agitazione.

La copolimerizzazione viene interrotta versando il prodotto di reazione in un eccesso (500 cm³) di metanolo, contenente 5 cm³ di acido cloridrico concentrato. Dopo qualche ora il copolimero precipitato viene filtrato, lavato con metanolo bollente e seccato a pressione ridotta a 100°C.

Il contenuto in etilene del copolimero viene determinato per via radiochimica, il contenuto in ciclopentene viene direttamente determinato mediante analisi I.R. dal rapporto dell'intensità dell'assorbimento dei gruppi metilenici ciclici rispetto a quelli in catena aperta (bande di assorbimento a 6,93μ ed a 6,84 dello spettro infrarosso, registrato con ottica di fluoruro di calcio).

Le condizioni di copolimerizzazione degli esempi dal n. 1 al n. 6 ed i risultati ottenuti sono riportati in tabella I.

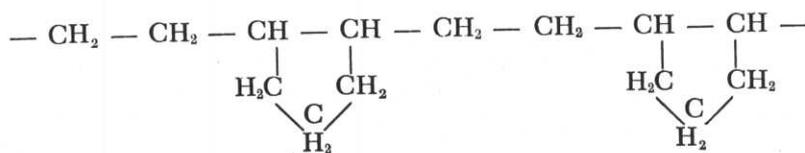
TABELLA I - Copolimerizzazione del ciclopentene con etilene

Esempio	Catalizzatore	p C ₂ H ₄ Torr	Copolimero ottenuto g	[η] a 135° in tetralina	Contenuto mole- lare di ciclo- pentene nel grez- zo (*) %
1	VCl ₄ Al(esile) ₃	100	4,29	1,74	39,2
2	» » » »	50	1,97	0,98	45,2
3	» » » »	25	0,97	0,90	47,2
4	V(acetilacetato) ₃ / Al(etile) ^o Cl	100	2,41	2,25	35,7
5	» » » »	50	0,97	0,86	44,7
6	» » » »	25	0,44	0,89	46,3

(*) Determinato per via radiochimica e con fermato mediante spettrofotometria all'infrarosso.

I prodotti ottenuti secondo le condizioni riportate in tabella I sono costituiti da copolimeri dell'etilene con il ciclopentene, il cui contenuto in ciclopentene diminuisce con l'aumentare della pressione parziale di etilene usata nella copolimerizzazione.

In tutti gli esempi sopra elencati, i polimeri non frazionati presentano, all'esame con i raggi X alta cristallinità del tipo rappresentato in fig. 1 (registrazione Geiger dello spettro di polveri del copolimero alternato etilene-ciclopentene, stericamente regolare). Questa cristallinità deve essere attribuita alla presenza, nel copolimero, di una molto elevata quantità di copolimero alternato tra etilene e ciclopentene, corrispondente alla formula:



Negli esempi 2, 3, 5 e 6, particolarmente ricchi in ciclopentene, lo spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, non rivela la presenza di cristallinità dovuta a sequenze di unità monomeriche di etilene, in piccola quantità.

In corrispondenti spettri degli esempi 1 e 4 si osserva invece, oltre ad una alta cristallinità dovuta alla presenza di elevate quantità di copolimero alternato, anche una molto debole cristallinità dovuta a sequenze di unità monomeriche di etilene.

I copolimeri grezzi descritti in tabella I si presentano sotto forma di polveri bianche. Essi possono essere facilmente estrusi sotto forma di filamenti stirabili a caldo. L'esame ai raggi X di questi filamenti stirati fornisce uno spettro di fibra orientata, molto ricco in riflessioni attribuibili ad un copolimero alternato dell'etilene con il ciclopentene avente alta regolarità di struttura sterica.

Mentre in spettri di questo tipo, ottenuti dai campioni grezzi preparati secondo gli esempi 2 e 3 (catalizzatore eterogeneo) appare inoltre una pur debole cristallinità caratteristica per il polietilene, gli spettri di questo tipo ottenuti da campioni grezzi preparati secondo gli esempi 5 e 6 (catalizzatore solubile nel mezzo di reazione) non presentano alcuna evidenza di cristallinità caratteristica per il polietilene, bensì unicamente cristallinità attribuibili al copolimero alternato etilene-ciclopentene.

I copolimeri sopra descritti possono essere frazionati, ad es. mediante estrazioni successive con solventi bollenti aventi crescente pun-

to di ebollizione. E' ad es. possibile separare le seguenti frazioni:

estratto etereo
 estratto n-osanico
 estratto n-eptanico
 estratto n-ottanico
 residuo all'estrazione. 65

Ci si può anche limitare a suddividere il copolimero grezzo nelle seguenti frazioni:

estratto etereo
 estratto n-ottanico
 residuo all'estrazione. 70

In un caso (es. 1) il copolimero grezzo è stato frazionato nel seguente modo: il copolimero grezzo viene disciolto completamente in toluolo bollente. Dopo raffreddamento del-

la soluzione a temperatura ambiente, si filtra la parte di copolimero precipitata, mentre la soluzione viene portata a secco ed il copolimero disciolto in essa recuperato. Si ottengono in tal modo le seguenti frazioni:

estratto toluenico
 residuo al toluolo. 90

I risultati dei frazionamenti degli esempi da 2 a 6 sono riportati in tabella 2 (vedere pagina seguente).

Le frazioni ottenute mediante il frazionamento con solventi bollenti, di cui si danno i risultati in tabella 2, sono così costituite:

Gli estratti eterici hanno consistenza oleosocerosa. Essi sono costituiti da copolimeri amorfi a basso peso molecolare, contenenti approssimativamente il 50% in moli di ciclopentene. Si tratta quindi di copolimeri alternati del ciclopentene con etilene, che non presentano stereoregolarità e quindi anche nessuna cristallinità. 105

Gli estratti n-esanici hanno consistenza plastica. Essi sono costituiti da copolimeri solidi, sostanzialmente amorfi o presentanti una molto debole cristallinità del tipo indicato in fig. 1. Il loro contenuto in moli di ciclopentene è del 45-50% circa; la loro densità è: $d_4^{25} = 0,98$. 110

Gli estratti n-eptanici sono costituiti da prodotti solidi.

All'esame con i raggi X essi presentano una debole cristallinità del tipo indicato in fig. 1. Il loro contenuto in moli di ciclopentene è del 40% circa. 115

Gli estratti n-ottanici sono costituiti da solidi che all'esame con i raggi X presentano 120

TABELLA 2

Esempio 5 (sec. Tab. I.)		Estratto etero % in peso	Estratto n-esanico % in peso	Estratto n-eptanico % in peso	Estratto n-ottanico % in peso	Residuo alla estrazione % in peso	65
10	2	10,0	11,1	6,3	16,8	55,8	70
	3	17,3	—	—	45,2	37,5	
	4	32,2	—	—	27,9	39,9	
15	5	4,8	—	—	21,8	73,4	75
	6	19,4	—	—	35,6	45,0	
20							80
25							85
30							90
35							95
40							100
45							105
50							110
55							115
60							120

una elevata cristallinità del tipo indicato in figura 1, accompagnata da una marcata cristallinità del tipo caratteristico per il polietilene. Il loro contenuto in moli di ciclopentene varia fra 35-50%.

In essi si ritrova gran parte dell'etilene che nel copolimero grezzo eccedeva il rapporto molare unitario tra etilene e ciclopentene.

I residui all'estrazione si presentano sotto forma di polveri bianche. Essi hanno una molto elevata cristallinità (grado di cristallinità superiore al 50%), del tipo indicato in figura 1, e sono completamente privi di cristallinità caratteristica per il polietilene. Il loro contenuto in moli di ciclopentene è esattamente del 50%. Si tratta quindi di copolimeri alternati puri dell'etilene con il ciclopentene ad alta regolarità di struttura sterica.

Il residuo all'estrazione dell'esempio 2, per esempio, presenta le seguenti proprietà:

contenuto molare di ciclopentene = 50%
densità a 24°C = 1.01

punto di fusione (determinato al microscopio) = 183-185°C

viscosità intrinseca $[\eta]$ a 135°C in tetralina = 1.01

solubilità = insolubile, sia a temperatura ambiente sia all'ebollizione del solvente in:

dietilico, n-ottano, acetone, metiletilcheton, acido acetico glacioale, diossano, dimetilformammide, tetraoloruno di carbonio ed altri,

solubile alla temperatura di ebollizione del solvente, ma insolubile a temperatura ambiente in:

benzolo, toluolo, anisolo, tetralina, decalina, o-diolorobenzolo, nitrobenzolo ed altri.

Tuttavia, non si sono trovati solventi capaci di sciogliere il polimero a temperamento ambiente, neanche dopo lungo tempo di contatto.

Esame all'I. R.: assorbimento gruppi CH_2 in anelli (banda a $6,93\mu$) = 1,5 circa assorbimento gruppi CH_2 in catena (banda a $6,84\mu$) intensa banda a 13,2, attribuibile a sequenze metileniche di due atomi di carbonio; assenza completa di bande tra $13,6\mu$ e $13,9\mu$, caratteristiche per sequenze metileniche di più di due atomi di carbonio.

Esame roantgenografico su polveri (vedi fig. 1) = posizione delle riflessioni principali in corrispondenza di distango reticolari = 5,83 A; 4,92 A; 4,37 A.

Esame roantgenografico su fibro stirate e ridotto = periodo di identità luogo l'asse della fibra = 9,0 A; della elementare ortorombica; costanti reticolari a = $8,75^\circ$ A; b = 7,83 A; c = 9,0 A; conformazione disindiotattica della catena apertura del doppio legame del ciclopentene: del tipo trans.

Lo spettro ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, di un campione stampato del residuo all'estrazione dell'esempio 2, è dato in fig. 1. Anche i sedui all'estrazione ottanica di tutti gli altri esempi elencati in tabella 2 forniscono praticamente lo stesso spettro all'esame con i raggi X. Anche tutto le altre proprietà indicato in precedenza sono caratteristiche anche per i residui all'estrazione ottani-

ca di tutti e 6 gli esempi sopra descritti. Fa eccezione la viscosità intrinseca, i cui valori sono dati in tabella 3.

etero estr. n—esanico, residuo al n—ottano) uno del 48-50% circa;
c) frazionando ulteriormente una frazione

5

TABELLA 3

Viscosità intrinseca dei residui alla estrazione ottanica

Residuo ottanico dell'esempio	1	2	3	4	5	6
[η] a 135° C in tetralina	n.d.	1,01	1,29	2,06	0,93	1,04

65

70

75

20 Attribuisimo lo spettro dato in figura 1 ad un copolimero alternato dell'etilene con il ciclo-pentene, i cui atomi di carbonio terziari possiedono un elevato ordine del tipo disindio-dattico, come è illustrato dalla seguente formula:

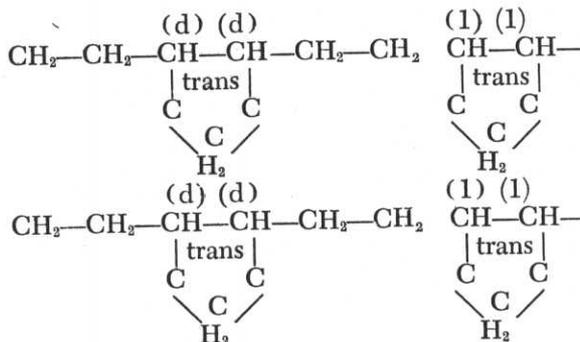
contenente esattamente il 50% in moli di ciclo-pentene, ad esempio per precipitazione frazionata da una soluzione toluenica calda, si ottengono frazioni che hanno tutte un contenuto molare di ciclo-pentene del 50%;
d) la comparsa di una elevata cristallinità,

25

80

85

30



90

35

95

40

Le prove, che ci permettono di assegnare la su indicata struttura ai polimeri che costituiscono una elevata aliquota dei polimeri grezzi, che sono contenuti in quantità più o meno cospicua negli estratti n—esanico, n—eptanico ed n—ottanico e che rappresentano l'unico costituente dei residui all'ottano dei su descritti polimeri, sono le seguenti:

caratteristica di un nuovo individuo cristallino, che raggiunge la sua maggiore insentità in corrispondenza di un contenuto molare di ciclo-pentene del 50%;

a) per quanto si riduce la pressione parziale di etilene, il contenuto in moli di ciclo-pentene nel copolimero grezzo non supera mai il valore del 50%, ma si avvicina solo asintoticamente a tale valore (il valore teorico corrispondente al copolimero alternato è uguale a 50,0%);

e) la struttura cristallografica del prodotto, determinata dallo spettro di fibra orientata;

b) frazionando un tale polimero grezzo avente un contenuto molare di ciclo-pentene del 40-47% circa, si ottengono delle frazioni, delle quali nessuna presenta un contenuto molare in ciclo-pentene superiore al 50% ma molte (estr.

f) la sostanziale identità della densità determinata sperimentalmente ($d_{25}^{25} = 1,01$ e da quella calcolata in base alla cella ortorombica, avente costanti reticolari ($a = 8,75 \text{ \AA}$; $b = 7,83 \text{ \AA}$; $c = 9,0 \text{ \AA}$) ($d_{25}^{25} = 1,03$);

g) la presenza di una banda di assorbimento I. R., caratteristica per sequenze metileniche contenenti due gruppi CH_2 , unitamente alla assenza di bande caratteristiche per sequenze metileniche con più di due gruppi CH_2 ;

h) l'impossibilità di preparare copolimeri del ciclo-pentene con i sistemi catalitici impiegati nel processo oggetto della presente inven-

100

105

110

115

120

zione. Ciò fa ritenere che anche nei copolimeri non sia possibile l'esistenza di sequenze di unità monomeriche di ciclopentene.

5 A differenza degli altri campioni, quello ottenuto secondo l'esempio I, è stato frasionato con toluolo nel modo precedentemente descritto:

10 L'estratto toluenico, che costituisce il 24% in peso del = grezzo, si presenta sotto forma di un prodotto molle, plastico—gommoso avente un contenuto molare di ciclopentene del 49%. Esso è costituito essenzialmente da un copolimero alternato amorfo dell'etilene con ciclopentene; la sua densità è 0'96.

15 Il residuo al toluolo, che costituisce il 76% in peso del grezzo, si presenta sotto forma di un prodotto pulverulento, fondente a 180-185 °C. La sua viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135°C è di 1,84. Le sue caratteristiche meccaniche, determinate su un campione stampato normalizzato (dumboll) sono le seguenti:

carico di snervamento = 200 - 205 kg/cm²

carico di rottura = 480 kg/cm²

25 allungamento di rottura = 360%

durezza Shore D = 65

durezza Rockwell = 51

Il suo contenuto molare di ciclopentene è del 40%.

30 ESEMPIO 7

35 Si effettua la copolimerizzazione dell'etilene con il ciclopentene nel modo descritto nello esempio 5 lavorando però senza mezzo di-

luente, sostituendo tutto il solvente con ciclopentene, dal quale si impiegano quindi in totale 30 cm³.

Procedendo quindi nel modo descritto per gli esempi da 1 a 6, si ottengono 0,60 g di copolimero grezzo, avente una viscosità intrinseca di 0,98. Esso presenta elevata cristallinità del tipo caratteristico per il sopra descritto copolimero alternato dell'etilene con il ciclopentene, senza alcuna cristallinità caratteristica per il polietilene.

L'estrazione di questo polimero non etere e n-ottano fornisce un residuo insolubile che rappresenta il 61,2% del totale. La sua viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135°C è di 1,07. Esso presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X del tutto analogo a quello dato in fig. 1.

Anche le altre sue proprietà corrispondono a quelle descritte precedentemente per l'esempio 2.

ESEMPI 8-11

L'apparecchio di copolimerizzazione ed il modo di procedere sono gli stessi descritti per gli esempi da 1 a 6.

Le prove, anziché con ciclopentene, vengono effettuate con cicloesene, purificato per distillazione su sodio metallico.

La temperatura di polimerizzazione (—30°C) e la durata (7h) sono uguali a quelle impiegate per il ciclopentene (esempi 1-6). Le condizioni di polimerizzazione sono illustrate in tabella 4. (In esempio 11 non si è usato nes-

TABELLA 4

Copolimerizzazione del cicloesene con etilene

Esempio	Catalizzatore	pC ₂ H ₄	Solvente	Cicloesene	Copoli- mero a 135°C otte- in te- nuto g trali- na	[η] in te- trali- na	Contenuto molare di cicloesene nel grezzo (*)%
8	VCl ₄ /Al(esile) ₃	50	30 cm ₃	10,0 g(12,2 cm ₃) (= 0,122 mole)	1,38	1,61	13,6
9	VCl ₄ /Al(esile) ₃	25	n-eptano	10,0 g(12,2 cm ₃) (= 0,122 mole)	0,56	1,04	19,5
10	V(acetilacetato) ₃ /Al(etilo) ₂ Cl	50	50 cm ₃	10,0 g(12,2 cm ₃) (= 0,122 mole)	0,80	1,25	13,2
11	VCl ₄ /Al(esile) ₃	12,5	—	45,0 cm ₃	0,24	0,68	26,5

(*) = Determinato per via radiochimica e confermato mediante spettrofotometria all'infrarosso.

sun mezzo diluente; la fase liquida è costituita esclusivamente da cicloesene).

I prodotti ottenuti secondo le condizioni riportate in tabella 4 sono costituiti da copolimeri dell'etilene con il cicloesene, il cui contenuto in cicloesene diminuisce con l'aumentare della pressione parziale di etilene usata nella copolimerizzazione. I copolimeri grezzi indicati in tabella 4 presentano uno spettro di diffrazione ai raggi X, nel quale, accanto ad una debole cristallinità caratteristica per il polietilene, si nota un massimo caratteristico per copolimeri amorfi, la cui posizione si discosta notevolmente dal massimo dell'amorfo, caratteristico per il polietilene.

I suddetti copolimeri dell'etilene con il cicloesene si presentano sotto forma di polveri bianche, facilmente stampabili, a temperatura poco superiore a 100°C, a lamina trasparenti flessibili.

I copolimeri dell'etilene con il cicloesene possono essere frazionati ad es. mediante estrazioni successive con solventi bollenti aventi crescente punto di ebollizione. E', per es., possibile separare le seguenti frazioni:

- estratto etereo
- estratto n-osanico
- estratto n-eptanico
- residuo all'estrazione

I risultati del frazionamento degli esempi da 8 a 11 sono riportati in tabella 5.

TABELLA 5

Frazionamento dei copolimeri del cicloesene con etilene

Esempio Estratto Estratto Estratto Residuo (sec. etereo n-esanico n-eptanico estra-tab. 4) % in peso % in peso % in peso in peso

8	13,9	19,3	34,0	32,1
9	37,9	16,5	22,1	23,5
10	15,1	8,2	68,4	8,3
11	73,1	9,6	17,3	0

Le frazioni ottenute mediante il frazionamento con solventi bollenti, di cui si danno i risultati in tabella 5, sono così costituite:

Gli estratti eteri sono costituiti da copolimeri amorfi, a

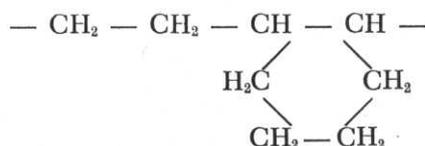
basso peso molecolare dell'etilene con il cicloesene.

Gli estratti esanici hanno consistenza plastica. Essi sono costituiti da copolimeri dell'etilene con il cicloesene contenenti il 30-40% in moli di cicloesene.

All'esame con i raggi X, essi presentano uno spettro praticamente esente da bande di cristallinità, il cui massimo dell'amorfo è caratteristico per polimeri smettici.

Essi sono facilmente stampabili a caldo, fornendo lamine trasparenti.

Inoltre, essi possono essere estrusi a fibre stirabili. Lo spettro di fibra presenta una debolissima cristallinità caratteristica per il polietilene. Il copolimero estraibile con n-esano contiene elevate quantità di sequenze del tipo:

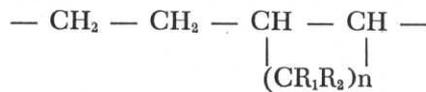


Gli estratti n-eptanici hanno consistenza pulverulenta. Essi sono costituiti da copolimeri dell'etilene con il cicloesene contenenti dal 10 al 25% in moli di cicloesene. Essi presentano cristallinità caratteristica per il polietilene, accanto ad una debole cristallinità attribuibile ad un copolimero alternato del cicloesene con l'etilene, avente regolarità sterica.

I residui all'estrazione presentano alta cristallinità caratteristica per il polietilene. Essi sono costituiti da copolimeri dell'etilene con il cicloesene, contenenti dal 3 al 10% in moli di cicloesene.

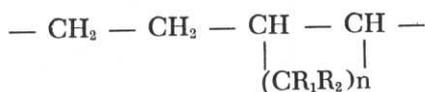
RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri dell'etilene con una cicloolefina o con una alchilcicloolefina costituiti da macromolecole lineari ad alto peso molecolare in cui sono presenti nella catena principale raggruppamenti del tipo



in cui R₁ può essere H o un alchile a 1-6 atomi di carbonio, R₂ può essere H un alchile avente da 1 a 6 atomi di carbonio, uguale o diverso da R₁, ed n è un numero intero da 1 a 6.

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le macromolecole lineari sono caratterizzate dalla ripetizione regolare di raggruppamenti del tipo



5 in cui R₁, R₂ ed n hanno il significato descritto sopra.

3) Copolimeri secondo la rivendicazione 2, caratterizzati da una struttura stericamente regolare.

10 4) Copolimeri secondo la rivendicazione 3, che risultano cristallini a temperatura ambiente.

5) Copolimeri secondo la riv. 2 che risultano amorfi a temperatura ambiente

15 6) Copolimeri alternati secondo le rivendicazioni da 2 a 4, all'etilene con ciclopentene.

7) Copolimeri alternati dell'etilene con ciclopentene secondo la rivendicazione 6 aventi struttura cristallina ed elevata regolarità sterica degli atomi di carbonio terziari.

20 8) Copolimeri secondo la rivendicazione 7 aventi struttura disindiotattica con un periodo di 9,0 Å.

9) Copolimeri alternati dell'etilene con ciclopentene secondo le rivendicazioni 2 e 5, che risultano sostanzialmente amorfi a temperatura ambiente ed hanno una densità a 25°C di 0,96.

10) Copolimeri alternati secondo la rivendicazione 2, dell'etilene con cicloesene.

11) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, che contengono più del 50% in moli di etilene.

12) Copolimeri secondo la rivendicazione 11 che presentano sia la cristallinità del polietilene che quella tipica dei copolimeri alternati.

13) Copolimeri secondo la rivend. 11 che presentano la cristallinità tipica del polietilene.

14) Copolimeri secondo la rivend. 11 che risultano amorfi a temperatura ambiente.

15) Copolimeri secondo la rivend. 11 dell'etilene con ciclopentene.

16) Copolimeri secondo la rivend. 15, che presentano sia la cristallinità tipica del polietilene che quella tipica dei copolimeri alternati etilene-ciclopentene.

17) Copolimeri secondo la rivend. 15, che presentano la cristallinità tipica del politene.

18) Copolimeri secondo la rivend. 15, che risultano amorfi a temperatura ambiente.

19) Copolimeri secondo la rivend. 11 dell'etilene con cicloesene.

20) Copolimeri secondo la rivend. 19, che presentano la cristallinità tipica del polietilene.

21) Copolimeri secondo la rivend. 19, che risultano amorfi a temperatura ambiente.

22) Copolimeri dell'etilene con ciclopente-

ne secondo la riv. 9, estraibili con etere bollente.

23) Copolimeri secondo la rivend. 9, insolubili in etere bollente ma solubili in n-esano bollente.

24) Copolimeri secondo la rivend. 15, insolubili in etere e n-esano bollenti ma solubili in n-eptano bollente.

25) Copolimeri secondo la rivend. 15, insolubili in etere, n-esano ed n-eptano bollenti ma solubili in n-ottano.

26) Copolimeri secondo la rivend. 7, insolubili in etere, n-esano, n-eptano ed n-ottano bollenti.

27) Copolimeri secondo la rivend. 27, solubili in etere bollente.

28) Copolimeri secondo la rivend. 19, insolubili in etere bollente ma solubili in n-esano bollente.

29) Copolimeri secondo la rivend. 20, insolubili in etere, ed n-esano bollenti ma solubili in n-eptano bollente.

30) Copolimeri secondo la rivend. 20, insolubili in etere, n-esano e n-ottano bollenti.

31) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo la rivend. 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore preparato a partire da un composto di un metallo di transizione e da un composto metallorganico di un metallo appartenente al I° gruppo A, al II gruppo e al III gruppo A del sistema periodico degli elementi.

32) Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è colloidalmente disperso nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione.

33) Procedimento secondo la rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è finemente disperso nella fase liquida nella quale avviene la copolimerizzazione.

34) Procedimento secondo la rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è completamente disciolto nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione.

35) Procedimento secondo le rivendicazioni 31-34, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -80° e +100°C.

36) Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -50° e +50°C.

37) Procedimento secondo le rivendicazioni 31-36 caratterizzato dal fatto che la fase liquida è costituita dalla cicloolefina.

38) Procedimento secondo le rivendicazioni 3-36, caratterizzato dal fatto che viene effet-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- tuato in presenza di un solvente inerte.
- 39) Procedimento secondo la rivendicazione 38, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un idrocarburo alifatico aromatico.
- 5 40) Procedimento secondo la rivendicazione 39 caratterizzato dal fatto che quale idrocarburo alifatico viene impiegato n-eptano.
- 10 41) Procedimento secondo la rivendicazione 39, caratterizzato dal fatto che quale idrocarburo aromatico viene impiegato il toluolo.
- 15 42) Procedimento secondo le rivendicazioni 31-41, caratterizzato dal fatto che quale componente metallorganico nel sistema catalitico viene impiegato un composto dell'alluminio.
- 43) Procedimento secondo la rivendicazione 42, caratterizzato dal fatto che viene impiegato l'alluminio trietile.
- 20 44) Procedimento secondo la rivendicazione 42 caratterizzato dal fatto che viene impiegato il monocloruro di alluminio dietile.
- 45) Procedimento secondo la rivendicazione 42 caratterizzato dal fatto che viene impiegato l'alluminio trietile.
- 25 46) Procedimento secondo una delle rivendicazioni 31-45, caratterizzato dal fatto che quale composto di metallo di transizione viene impiegato un composto di vanadio.
- 30 47) Procedimento secondo la rivendicazione 46, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il triacetilacetato di vanadio.
- 48) Procedimento secondo la rivendicazione 46, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tetracloruro di vanadio.
- 49) Materiali termoplastici contenenti prodotti polimerici secondo la rivendicazione 1. 35
- 50) Materiali termoplastici cristallini secondo la rivendicazione 49.
- 51) Materiali termoplastici amorfi o sostanzialmente amorfi secondo la rivendicazione 49. 40
- 52) Materiali termoplastici secondo la rivendicazione 50, contenenti un copolimero dell'etilene con il ciclopentene.
- 53) Materiali termoplastici secondo la rivendicazione 51, contenenti un copolimero dell'etilene con il ciclopentene. 45
- 54) Materiali termoplastici secondo la rivendicazione 50 contenenti un copolimero dell'etilene con il cicloesene. 50
- 55) Materiali termoplastici secondo la rivendicazione 51, contenenti un copolimero dell'etilene con il cicloesene. 50
- 56) Fibre, film ed altri manufatti ottenuti dai materiali plastici secondo la rivendicazione 50. 55
- 57) Fibre, film ed altri manufatti ottenuti dai materiali plastici secondo la rivendicazione 53.
- 58) Fibre, film ed altri manufatti ottenuti dai materiali plastici secondo la rivendicazione 54. 60
- 59) Elastomeri ottenuti dai materiali plastici secondo la rivendicazione 51.
- 60) Elastomeri ottenuti dai materiali plastici secondo la rivendicazione 53. 65
- 61) Elastomeri ottenuti dai materiali plastici secondo la rivendicazione 55.

PREZZO L. 400