

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **700019**

Int. Cl. C 08 d

1° Completivo del brevetto n. 638 953

U 344/A

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

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

Data di deposito: 15 dicembre 1961

Data di concessione: 4 gennaio 1966

Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici

5 Nella precedente domanda di brevetto n. 19538/60, depositata il 14.11.1960 a nome della Richiedente, si è descritto un procedimento per la preparazione di 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 $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e diolefine non coniugate contenenti almeno una insaturazione terminale.

10 I prodotti polimerici così ottenuti consistono in macromolecole amorfiche, contenenti insaturazione soltanto nei gruppi laterali, in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche di tutti i monomeri impiegati.

15 Questi polimeri possono definirsi come omogenei, nel senso che le insaturazioni sono uniformemente distribuite lungo le catene polimeriche senza che si verificano addensamenti o rarefazioni indesiderabili.

20 Ciò può essere, ad esempio, dimostrato dal fatto che essi possono essere vulcanizzati impiegando le miscele e le tecniche normalmente usate nella vulcanizzazione delle gomme insature, particolarmente delle gom-

me a bassa insaturazione, come per esempio la gomma butile.

25 Nella domanda di brevetto principale si è inoltre descritto un procedimento per la preparazione di questi copolimeri impiegando sistemi catalitici solubili nel mezzo di polimerizzazione, preparati a partire da composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno legato ad un gruppo organico e da monoalogenuri di alluminio dialchile, alogenuri di berillio alchile, o miscele di essi.

30 Alla classe dei composti di vanadio sopra specificata appartengono, ad esempio il triacetilacetato di vanadio il tribenzoilacetato di vanadio, il diacetilacetato e gli alogenoacetilacetati, i trialcolati e gli alogeno alcolati di vanadile, i tetraidrofuranati e gli eterati del tri o del tetracloruro di vanadio o del tricloruro di vanadile.

35 Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che i medesimi risultati che vengono ottenuti con il procedimento secondo la domanda di brevetto principale, si possono raggiungere impiegando nella preparazione del catalizzatore, accanto agli alogenuri di berillio o alluminio alchile o alle loro miscele, anziché i composti di vanadio sopra menzionati, composti di vanadio in cui almeno una delle

valenze del metallo è saturata da un eteroatomo diverso dall'ossigeno, in particolare da un atomo di azoto, legato ad un gruppo organico.

5 Si è inoltre constatato che per ottenere elevate rese di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato è necessario 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.

10 Inoltre, operando nel campo di temperature sopra indicato, l'attività del catalizzatore si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Tra i composti di vanadio appartenenti alla classe sopra indicata, sono impiegabili con particolare vantaggio nel procedimento secondo la presente invenzione, i piridinati, gli aminati come ad es. il trimetil-, il trietil-, il dimetiletil - aminato, i chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclorigenio di vanadile.

15 L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto variuol rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore.

20 Si è constatato, secondo la presente invenzione, che è conveniente che il rapporto molare tra composto metallogenico di alluminio (o berillio) e composto di vanadio sia compreso tra 2 e 30 preferibilmente tra 4 e 20.

25 La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburo, alifatico o aromatico costituito ad esempio da butano, pentano, neptano, toluolo, xilolo o loro miscele.

30 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 - olefine e di diolefina non coniugata da copolimerizzare mantenuta allo stato liquido.

35 Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di com-

posizione, è conveniente farsi 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 da reagente.

40 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. 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.

45 I componenti del catalizzatore possono essere alimentati continuamente durante la copolimerizzazione.

Le diolefine non coniugate che possono essere impiegate assieme ad etilene e/o alle alfa - olefine superiori nel processo secondo la presente invenzione sono preferibilmente scelte dal gruppo costituito da:

- pentadiene 1,4
- 2 - metil - 1,4 - pentadiene
- 1,5 esadiene
- 2 - metil - 1,5 - esadiene
- 2 - fenil - 1,5 - esadiene
- 1,4 - esadiene
- 1,4 - eptadiene
- 1,5 - eptadiene
- 2 - metil - 1,6 - eptadiene
- 1,6 - eptadiene
- 1,5 - ottadiene
- 2,6 - dimetil - 1,7 - ottadiene
- 3,5 - dimetil - 1,7 - ottadiene
- 3,7 - dimetil - 1,6 - ottadiene

50 Si è constatato, in pratica, che se si impiegano nella preparazione dei copolimeri qui descritti, dei catalizzatori preparati a partire da alogenuri di metalli di transizione come ad es. tetracloruro di vanadio, tetracloruro di titanio e da alluminio trialchili le diolefine non coniugate sopra indicate tendono a ciclizzare durante la copolimerizzazione per produrre copolimeri cosistenti prevalentemente di molecole insature in cui le unità dieniche sono ciclizzate. Questo rappresenta un notevole inconveniente poichè il prodotto copolimerizzato viene ad avere nella macromolecola anzichè delle insaturazioni necessarie alla vulcanizzazione dei nuclei di tipo ciclo-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

alifatico, cioè dei nuclei saturi che costituiscono un elemento inerte nei riguardi della vulcanizzazione e quindi di indesiderabile.

5 Il catalizzatore impiegato nel processo della presente invenzione polimerizza i dieni, con un meccanismo diverso che non porta sostanzialmente ad una ciclizzazione dei dieni o, se la ciclizzazione avviene, essa è sempre contenuta in un grado tale da non costituire un impedimento per una buona vulcanizzazione.

10 Variando la composizione della miscela dei 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 2 - metil - 1,4 - pentadiene, 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 dieni relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli. Nel caso invece che si producano copolimeri di tre monomeri dei quali uno sia l'etilene, come ad esempio copolimeri di etilene, propilene e 2 - metil - 1,4 - pentadiene, o di etilene - butene - 1 e 2 - metil - 1,5 - esadiene, può risultare conveniente introdurre nelle catene polimeriche quantità di diene inferiori al 20% in moli.

15 Inoltre, nel caso dei copolimeri di una diolefina con etilene e propilene o con etilene e butene - 1 è bene mantenere nella fase liquida reagente, allo scopo di ottenere copolimeri amorfi, un rapporto molare tra etilene e propilene o tra etilene e butene - 1 inferiore o al massimo uguale a 1:4 e 1:25, rispettivamente.

20 I copolimeri ottenuti mostrano le stesse caratteristiche di quelli descritti nelle domande di brevetto principale. Essi sono costituiti da macromolecole contenenti insaturazione esclusivamente nei gruppi laterali e formate ciascuna da unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione di tutti i monomeri impiegati.

25 La struttura dei copolimerizzati viene determinata mediante un'analisi all'infrarosso. Lo spettro all'infrarosso mostra infatti (nel caso di una diolefina alfa - omega) bande di assorbimento che indicano la presenza di

legami vinilici o vinilidenici pendenti dalle catene e rivelanti presenza di unità dieniche non ciclizzate.

Ad esempio, nei terpolimeri di etilene, propilene e diallile, preparati secondo il processo della presente invenzione, sono ben rilevabili nello spettro infrarosso sia una banda di assorbimento dovuta a insaturazione intorno a 6 micron, sia una banda a 11 micron attribuibile a doppi legami di tipo vinilico. Ciò mostra che il diallile è polimerizzato in gran parte con un concatenamento 1,2 e che le insaturazioni sono contenute nei gruppi laterali.

Analogamente, nello spettro infrarosso dei terpolimeri contenenti 2 - metil - esadiene - 1,5 o 2 - metil - pentadiene - 1,4 è ben rilevabile un assorbimento attorno a 11,2 micron attribuibile a doppi legami di tipo vinilidenico.

Tutti i copolimeri risultano inoltre amorfi ai raggi X. I copolimeri ottenuti con il processo della presente invenzione possono essere definiti come omogenei, nel senso che le insaturazioni sono uniformemente distribuite lungo le catene polimeriche. Essi possono infatti essere facilmente vulcanizzati impiegando le mescole e le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, particolarmente delle gomme a basso contenuto di insaturazione, e danno, dopo vulcanizzazione, elastomeri aventi buone caratteristiche meccaniche.

Nello stesso tempo i copolimeri vulcanizzati conservano ancora quelle caratteristiche di elevata resistenza all'invecchiamento ed alla ossidazione che sono peculiari degli elastomeri sostanzialmente saturi.

I prodotti vulcanizzati possono essere vantaggiosamente impiegati nella fabbricazione di manufatti vari quali ad es. fogli, tubi, nastri, camere d'aria ecc.

Il trovato verrà ora più ampiamente illustrato negli esempi seguenti dati a solo titolo indicativo e non limitativo .

Esempio 1.

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'adduzio-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

ne e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas arriva fino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). L'apparecchio è termostatzato alla temperatura di -20° C; si introducono cm³ 200 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 250 Nl/h. Quindi 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 7 millimoli di alluminiodietilmonocloruro in 20 cc di toluolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli del (trimetilaminato del tricloruro di vanadio (VCl₃ · [(CH₃)₃N]₂) in 20 cc di toluolo.

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 250 Nl/h.

Dopo 20 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'interrompe la reazione per aggiunta di 20 cc di metanolo contenente g 0,2 di antiossidante (fenil - beta - naftilamina). Il prodotto viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso ed acqua. Infine il prodotto viene completamente coagulato con un eccesso di una miscela di acetone - metanolo.

Il prodotto seccato nel vuoto ammonta a g 9 di solido bianco, di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X. Esso ha una viscosità intrinseca, misurata in toluolo a 30° C, uguale a 2,13 ed è completamente estraibile con n-esano bollente. Nello spettro infrarosso di tale prodotto compaiono le bande delle insaturazioni intorno a 6,08 μ e bande a 10 e 11 μ che dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilico. In base all'esame dello spettro I.R. si può anche concludere che questo copolimero contiene circa il 5% di 1-5 esadiene in peso.

100 parti in peso del terpolimero etilene - propilene - esadiene 1-5 vengono mescolati su un mescola-

tore a cilindri da laboratorio con 1 parte di fenil - beta - naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela viene quindi vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150° C; dalla lastra vulcanizzata vengono ricavati i provini per il saggio ASTM D 412 - 51 T, ottenendosi i seguenti valori, determinati a 25° C.

Carico di rottura	34 kg/cm ²	
Allungamento a rottura	510 %	75
Modulo al 300% di allungamento	15,6 kg/cm ²	
Deformazione residua dopo rottura	8 %	80

Esempio 2.

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa come comonomero il 2 - metil - 1,4 - pentadiene, anzichè l'esadiene 1-5.

Nell'apparecchio di reazione contenente cc 200 di n - eptano, saturati alla temperatura di - 20° C con una miscela gassosa propilene - etilene a rapporto molare 4:1, s'introducono cc 10 di 2 - metil - 1,4 - pentadiene.

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

Dopo 20 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente g 0,2 di antiossidante (fenil - beta - naftilamina).

Il prodotto depurato ed isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1 ammonta a g 11 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. Esso ha una viscosità intrinseca, misurata in toluolo a 30° C, uguale a 2,26 ed è completamente estraibile con n-esano bollente. Nello spettro I.R. di tale prodotto compaiono bande a 11,20 μ che dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilidienico. In base all'esame infrarosso si può concludere che questo copolimero contiene circa il 4,2% in peso di 2-metil - 1,4 - pentadiene.

100 parti in peso del terpolimero etilene - propilene - 2 - metil - 1,4-pentadiene vengono mescolate, su un mescolatore a cilindri da laboratorio,

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

con 1 parte di fenil - beta - naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 2 parti di zolfo.

La mescola è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150° C, ottenendo una lastrina vulcanizzata dalle seguenti caratteristiche:

10	Carico di rottura	24 kg/cm ²
	Allungamento a rottura	465 %
15	Modulo al 300% di allungamento	11,8 kg/cm ²
	Deformazione residua dopo rottura	10 %

20 Esempio 3.

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 2, ma si usa nella preparazione del catalizzatore l'alluminodietilmonofluoruro, anzichè l'alluminodietilmonocloruro.

Nell'apparecchio di reazione, contenente cc 200 di n - eptano, saturati alla temperatura di -20° C con una miscela gassosa propilene - etilene a rapporto molare 4:1, si introducono cc 10 di 2 - metil - 1,4 pentadiene.

Il catalizzatore è preparato alla temperatura di -20° C per miscelazione di una soluzione di 21 millimoli di alluminio dietilmonofluoruro in 20 cc di toluolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli del di (trimetilaminato) del tricloriglio di vanadio in 20 cc di toluolo ed è introdotto nell'apparecchio di reazione dopo 30 secondi dalla sua preparazione. Dopo 25 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente g 0,2 di antiossidante (fenil - beta - naftilamina).

Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1. Si ottengono g 10 di terpolimero etilene - propilene - 2 - metil - 1,4 - pentadiene, solido, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono ben rilevabili le bande delle insaturazioni di tipo vinilidenico a 11,2 µ.

Il terpolimero etilene - propilene 2 - metil - 1,4 - pentadiene ottenuto viene vulcanizzato come descritto

nell'esempio 1 e fornisce una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	33 kg/cm ²	65
Allungamento a rottura	460 %	
Modulo al 300% di allungamento	15,2 kg/cm ²	
Deformazione residua dopo rottura	8 %	70

Esempio 4.

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio I, previamente deaereato e termostattizzato a -20° C, si introducono in atmosfera di azoto cc 350 di n - eptano e quindi si satura questo solvente alla temperatura di -20° C facendo passare una miscela gassosa propilene - etilene in rapporto molare 4:1, con una portata di 250 Nl/h. Si aggiungono quindi moli 0,168 (cc 20) di 1-5 esadiene.

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 del tripiridinato del tricloriglio di vanadio (VCl₃ · [C₅H₅N]₃) in 20 cc di toluolo.

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 250 Nl/h. Dopo 15 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cc di metanolo contenente g 0,2 di antiossidante (fenil - beta - naftilamina). Il prodotto depurato o isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, aumenta a g. 20 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. Esso ha una viscosità intrinseca misurata in toluolo a 30° C uguale a 1,8 ed è completamente rstraibile con n-esano bollente. Nello spettro infrarosso di tale prodotto compaiono le bande delle insaturazioni di tipo vinilico.

100 parti in peso del terpolimero etilene - propilene - 1,5 esadiene vengono miscelate in un mescolatore a cilindri da laboratorio con una parte di fenil - beta - naftil - amina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido

di zinco, 2 parti di zolfo, una parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

5 La miscela viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150° C; dalla lastra vulcanizzata vengono ricavati provini per il saggio ASTMD 412 - 51T ottenendosi i seguenti valori:

10	Carico di rottura	38 kg/cm ²
	Allungamento a rottura	620 %
	Modulo al 300% di allungamento	14 kg/cm ²
15	Deformazione residua dopo rottura	11 %

Esempio 5.

20 Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 4 ma si usa come comonomero il 2 metil 1 - 5 esadiene, anzichè l'esadiene 1-5.

25 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 cc 20 di 2 metil 1-5 esadiene.

30 Il catalizzatore è preparato secondo quanto indicato nell'esempio 4.

35 Dopo 20 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente g 0,2 di antiossidante (fenil - beta - naftilamina). Il prodotto depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1 ammonta a g. 15 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X.

40 Nello spettro IR di tale prodotto compaiono bande a 11,20 µ che dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilidenico.

45 Il terpolimero etilene - propilene - 2 metil 1-5 esadiene ottenuto, viene vulcanizzato come descritto nell'esempio 4 e fornisce una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

50	Carico di rottura	46 kg/cm ²
55	Allungamento a rottura	620 %
	Modulo al 300 % di allungamento	11 kg/cm ²
60	Deformazione residua dopo rottura	14 %

Esempio 6.

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 3, ma si usa nella preparazione del catalizzatore il tripiridinato del tricloruro di vanadio (VCl₃. [C₅H₅N] ₃) anzichè il di - (trimetilaminato) del tricloruro di vanadio (VCl₃ [(CH₃)₃ N] ₂). In 30 minuti si ottengono g 9 di terpolimero etilene - propilene - 2 - metil - 1 - 4 pentadiene, solido, di aspetto gommoso amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono ben rilevabili le bande delle insaturazioni di tipo vinilidenico a 11,2 µ.

Esempio 7.

80 Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 5, ma si effettua sia la preparazione del catalizzatore sia la polimerizzazione alla temperatura di 25° C, anzichè a quella di -20° C. Nell'apparecchio di reazione termostatizzato allatemperatura di 25° C si introducono cm³ 350 di n-eptano e quindi si satura questo solvente alla temperatura di 25° C facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4:1, con una portata di 250 Nl/h.

85 Quindi si introducono cc 20 di 2 metil 1-5 pentadiene. Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di 25° 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 del tripiridinato del tricloruro di vanadio (VCl₃ [C₅H₅N]₃) in 20 cc di toluolo anidro.

90 Il catalizzatore è introdotto nell'apparecchio di reazione subito dopo la sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene propilene con una portata di 250 Nl/h. Dopo 27 minuti dall'introduzione si aggiunge una quantità di catalizzatore uguale a quella iniziale e preparata secondo le modalità sopra indicate.

95 Dopo un'ora si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm³ di metanolo, contenenti g 0,2 di antiossidante (fenil beta - naftilamina). Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio I.

100 Si ottengono g 0,4 di prodotto a basso peso molecolare, avente l'aspetto

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

oleoso. Il prodotto così ottenuto non possiede le proprietà di un elastomero.

5 RIVENDICAZIONI

10 1. Procedimento per la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili di diolefine non coniugate aventi almeno una insaturazione terminale, con etilene e/o alfa olefine aventi da 3 a 8 atomi di carbonio, caratterizzato dal fatto che si polimerizza la miscela di monomeri in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra alogenuri di alluminio o berillio alchile, o loro miscele, e composti di vanadio solubili in idrocarburi, nei quali almeno una delle valenze del metallo è saturato da un atomo di azoto legato ad un gruppo organico, la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione essendo effettuata a temperature comprese tra 0 e -80° C.

25 2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione vengono condotte a temperature comprese tra -10 e -50° C.

30 3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio è scelto dal gruppo costituito da piridinati, aminati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

35 4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 3 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di vanadio è compreso tra 2 e 30.

40 5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di vanadio è compreso tra 4 e 20.

45 6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente idrocarburico alifatico o aromatico.

50 7. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il solvente è scelto dal gruppo costituito da butene, pentano, n-eptano, toluolo, xilolo o loro miscele.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che come solvente si impiega la miscela dei monomeri allo stato liquido.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 8 caratterizzato dal fatto che si opera in continuo. 65

10. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 9, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo, con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri nella fase liquida. 70

11. Copolimero sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, di diolefine non coniugate aventi almeno una insaturazione terminale, con etilene e/o alfa - olefine aventi da 3 a 8 atomi di carbonio, ottenuti con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 10 detti copolimeri consistendo di macromolecole contenenti insaturazione soltanto nei gruppi laterali, in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da tutti i monomeri impiegati. 75

12. Copolimero secondo la rivendicazione 11 costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, un'alfa olefina superiore e una diolefina non coniugata. 80

13. Copolimeri secondo la rivendicazione 12, costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene e una diolefina non coniugata. 85

14. Copolimeri secondo la rivendicazione 13 costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene e una diolefina non coniugata scelta dal gruppo costituito da 1,5 esadiene; 2 - metil-1,4 - pentadiene; 2 - metil -1,5 - esadiene. 90

15. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 11 a 14.

16. Articoli sagomati, fogli, tubi costituiti da o contenenti i copolimeri secondo una o più delle rivendicazioni da 11 a 14. 100

17. Articoli sagomati, fogli, tubi, camere d'aria costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 15. 105