

238

N.° 66.5050



u 410

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINISETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI
SERVIZIO BREVETTI**BREVETTO**

ITALIA

Argomento: -

U.410

Eventuale rif. licenziante

Titolare **MONTECATINI EDISON S.p.A.**
[REDACTED]Inventore Prof. Giulio ~~Natta~~ - Prof. Giorgio ~~manenti~~ Dott. Alberto Valvassori -
Dott. Guido Sartori.Titolo
"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

Data deposito

2/3/1962

N. di dep. provv.

21.062

N. di classifica

4189/62

Priorità

Data rilascio

17/6/64

Data visione pubblica

17/12/64

N. di rilascio

665.050

Durata anni

15

dal

2/3/62

al

2.3.77

Termine attuazione

17/6/67

Termine pagamento tasse

2/3

con multa

6 mesi dal termine reg.

Messa in opera formale
ogni anni =

Spett. Le SEID/ESER - Sede

o.p.c. SEID/RICE - "

Inviato " " " I.R.I. - Ferrara

avviso " " " Prof. G. Natta

deposito " " " D O T E C - Sede

a:

N. resi allegati

Inviato avviso rilascio a:

Ist. Unificato R.I.O. Base e p.c
Prof. Natta
Dotec - Sede

il 25/3/1962

14/1/65 spi/

Corrispondente

A debito

Brev/diversi
SEID.- SEDE

Competenza

dep. 2-3-62
W. Clampano H189/62

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano

Inventori G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sestoni

La presente invenzione riguarda copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare di alchenilcicloalcheni con etilene e con una o più alfa-olefina alifatica di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio. In particolare la presente invenzione riguarda copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, dei monomeri sopra specificati, contenenti in ciascuna macromolecola unità monomeriche provenienti da ciascuno dei monomeri impiegati.

L'invenzione riguarda anche un procedimento per la preparazione dei suddetti copolimeri mediante l'impiego di particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato.

La preparazione di copolimeri amorfi, insaturi è già stata descritta in precedenti brevetti, o domande di brevetto, a nome della Richiedente.

E' stata in particolare già descritta la preparazione di copolimeri amorfi dell'etilene e/o di alfa-olefine alifatiche

con dieni coniugati, non coniugati, lineari o ciclici.

Non era stata invece prevista né indicata fino ad ora la possibilità di preparare copolimeri amorfi dell'etilene o di alfa-olefine superiori con dieni o polieni contenenti contemporaneamente insaturazioni in catena alifatiche e insaturazioni in cicli naftenici.

E' stato ora sorprendentemente trovato che, impiegando particolari catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato, in particolare catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici dell'alluminio o del berillio è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, a peso molecolare superiore a 20.000 di alchenilcicloalcheni con etilene e con una o più alfa-olefina di formula generale $R-CH=CH_2$ in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando alchenilcicloalcheni, nei quali il doppio legame nella catena alifatica è situato in posizione terminale ed è di tipo vinilico.

Esempi non restrittivi di alchenilcicloalcheni impiegabili nel processo di copolimerizzazione sono:

1-vinilcicloesene-1, 4-vinilcicloesene-1, 1-esen-5-il-

cicloesene-1, 3-metil-4-allil-cicloesene-1, 1-buten-3-il-ci-
cloesene-1, 1-allil-cicloesene-1, 3-buten-3-il-ciclo-pentene-1,
1-penten-4-il-ciclopentene-1, 3-metil-1-buten -3-il-ciclopent-
tene-1, 2,3,3-trimetil-4-vinil-ciclopentene-1.

Le olefine impiegabili insieme ad etilene nella preparazio-
ne dei copolimeri sono costituiti dalle alfa-olefine di for-
mula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico con-
tenente da 1 a 6 atomi di carbonio, particolarmente propile-
ne e butene-1.

Ad esempio, per copolimerizzazione di una miscela di etile-
ne, propilene e/o butene-1, e 4-vinilcicloesene-1, e 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 di-
stribuite in modo casuale, unità monomeriche di etilene, di
propilene (e/o butene-1) e di 4-vinil-cicloesene-1.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimeriz-
zazione dell'alchenilcicloalchene contiene ancora una insa-
turazione libera.

Questo risultato che viene ottenuto effettuando la copolime-
rizzazione secondo il processo oggetto del presente trovato
può essere attribuito alla differente reattività
del doppio legame presente nella catena alifatica rispetto
al doppio legame presente nel nucleo cicloalifatico.

Così ad es. nei terpolimeri etilene-propilene-4-vinilciclo-

esene-1, preparati secondo il processo oggetto della presente invenzione, il doppio legame terminale presente nella catena alifatica presenta una reattività nettamente maggiore del doppio legame presente nel ciclo. Nello spettro IR di tali terpolimeri sono infatti ben rilevabili le bande a 6,05 e 15,24 μ attribuibili alle insaturazioni presenti nel ciclo, mentre risultano praticamente assenti le bande attribuibili alle insaturazioni di tipo vinilico.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000.

I prodotti di copolimerizzazione oggetto del presente trovato possono essere definiti di composizione praticamente omogenea. Una conferma di tale omogeneità è data dalla facilità di ottenere prodotti ben 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. Ciò dimostra anche che le insaturazioni sono ben distribuite lungo la catena.

I prodotti vulcanizzati così ottenuti, a differenza dei polimeri tal quali, che risultano totalmente estraibili con n-eptano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi organici aromatici.

Inoltre le gomme vulcanizzate così ottenute presentano molta buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura. Mediante aggiunta di opportune cariche rinforzanti la resistenza meccanica può essere ulteriormente aumentata.

I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono molto dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti, 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 composti metallorganici dell'alluminio e del berillio e da composti di vanadio. Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore, secondo il processo oggetto della presente invenzione composti metallorganici quali: alluminio trialchili,

alluminiodialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri litioalluminiotetraalchili, composti alluminio alchenilici, composti alluminio alchilenici, composti alluminio cicloalchilici, composti alluminio cicloalchilalchilici, composti alluminio arilici, composti alluminio alchilarilici, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri o complessi dei composti alluminio organici sopracitati con basi di Lewis; e composti di vanadio, preferibilmente solubili negli idrocarburi usabili come mezzo di copolimerizzazione.

Esempi non restrittivi di composti metallorganici impiegabili nella preparazione dei catalizzatori sono:

alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio tri-
esile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmono-
ioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutil-
monocloruro, alluminio monoetildicloruro, litioalluminio-
tetraesile, alluminio butenildietile, alluminio isoesenil-
dietile, 2-metil-1-4 di (diisobutilalluminio)butano, allu-
minio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri (dimetilciclo-
pentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile,
monocloruro di di(ciclopentilmetil) alluminio, monocloruro
di difenilalluminio, alluminio-diisobutilmonocloruro com-
plessato con anisolo, berillio dietile.

I composti di vanadio solubili negli idrocarburi che possono
essere impiegati nella preparazione del catalizzatore sono
gli alogenuri e gli ossialogenuri (come ad es. VCl_4 , $VOCl_3$,
 VBr_4) e quei composti in cui almeno una delle valenze del
metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossige-
no o azoto) legato a un gruppo organico, come ad es. il tri-
acetilacetato, il tribenzoilacetato di vanadio, il diace-
tilacetato e gli alogenacetilacetati, i trialcolati
e gli alogenocalcolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli
eterati, gli aminati del tri- del tetracloruro di vanadio
e del tricloruro di vanadile, i piridinati e i chinolinati
del tri e del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di

vanadile. Possono pure essere impiegati composti di vanadio insolubili negli idrocarburi quali, ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri od ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti alluminio o berillio organici sopra menzionati, con i composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno od azoto legato ad un gruppo organico si è constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti alluminio o berillio organici contenenti alogeno.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto, a temperature comprese fra -80° e 125°C .

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenoacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminio dialchilmonoalogenuri, 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°C 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. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicato, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

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

La quantità di agente complessante è preferibilmente compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

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

Secondo la presente invenzione si è trovato che, impiegando ad esempio alluminio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio è compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4. Impiegando invece alluminio dietilmonocloruro

($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) e triacetilacetato di vanadio (VAc_3) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici come ad es.:
da butano, pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.

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 alchenilcicloalchene da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o perlomeno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

Il sistema catalitico impiegato può essere preparato in as-

senza 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.

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

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di un alchenilcicloalchene con etilene e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o al massimo uguale a 1:4; nel caso che si impieghi butene-1 al posto del propilene, il rapporto molare tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25.

Qualora si superino questi valori il copolimero presenta cristallinità di tipo polietilenico.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel terpolimero soprattutto per ragioni economiche, una quantità di alchenilcicloalchene inferiore al 20%.

I copolimeri che sono oggetto della presente invenzione presentano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vul-

canizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione.

I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente, nel caso in cui si siano impiegati nella mescola adatte cariche rinforzanti, come ad es. il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli esempi che seguono illustrano meglio il trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm. ed una capacità di 750 cm³, munito di agitatore e di tubi di ingresso e d'uscita per i gas, immerso in un bagno termostatico a -20°C. Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso. Nel reattore, mantenuto in atmosfera d'azoto, si introducono 350 cm³ di n-eptano anidro e 50 cm³ di 4-vinilcicloesene-1.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità spaziale di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmosfera di azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm³ di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio triesile. Il catalizzatore così

preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. La reazione di polimerizzazione ha inizio immediatamente, ciò che è dimostrato dall'aumento di viscosità della massa reagente. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h. Dopo 7 minuti dall'inizio, la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il polimero viene depurato in imbuto separatore in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e quindi con acqua, e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 8,6 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, contenente il 5% in peso di vinilcicloesene. Il contenuto di vinilcicloesene nel terpolimero è stato determinato mediante la spettrografia IR, facendo il rapporto fra le intensità degli assorbimenti della banda a 15,25 μ e di quella a 2,32 μ . 100 parti di copolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di acido laurilico, 1 parte di tetrametil-tiurame disolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina vulcanizzata che ha le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	45 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	700%
Modulo al 300%	11,4

Il carico di rottura può essere aumentato mediante l'impiego di nerofumo nella mescola di vulcanizzazione.

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di 4-vinilcicloesene-1. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità spaziale di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmosfera di azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm³ di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio triesile. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. La reazione di polimerizzazione ha inizio immediatamente. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h. Dopo 35 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 8 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

La viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, risulta pari a 2,7. Una parte del copolimero grezzo viene vulcanizzata con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	50 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	640 %
Modulo al 300%	12 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	17 %

Una parte del copolimero etilene-propilene-vinilcicloesene viene sottoposta ad estrazione con solventi bollenti, usando nell'ordine acetone, etere, eptano.

L'estratto acetoneo corrisponde all'1,5% e consiste di prodotti a basso peso molecolare.

L'estratto eterico corrisponde al 55% e consiste di un prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

La sua viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, risulta pari a 2,2. Per vulcanizzazione con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1 esso fornisce una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	42 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	600%
Modulo al 300%	10 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	15%

L'estratto eptanico corrisponde al 42% e consiste di un prodotto solido amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. La viscosità intrinseca; misurata in tetralina a 135°, risulta pari a 3,9. Per vulcanizzazione con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es. 1 esso fornisce una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	57 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	710 %
Modulo al 300%	15 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	16 %

ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio dell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di 4-vinilcicloesene-1. Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità spaziale di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmosfera d'azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire in 50 cm³ di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 20 millimoli di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

La reazione di polimerizzazione ha inizio immediatamente.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela di propi-

lene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h. Dopo 40 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es.1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 6,5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

La vulcanizzazione del prodotto viene effettuata con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	26,6 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	720%
Modulo al 300%	9 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	10%

ESEMPIO 4

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostato a 25°C, si introducono 200 cm³ di 4-vinilcicloesene-1.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmosfera d'azoto, si preforma a 25°C il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm³ di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 20 millimoli di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante

pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h.

Dopo 45' dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 11 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

La vulcanizzazione viene effettuata con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	47 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	780%
Modulo al 300%	13 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	18 %

ESEMPIO 5

Nell'apparecchio di reazioni descritte nell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm³ di n-eptano anidro e 50 cm³ di 4-vinilcicloesene-1.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino

da 100 cm³, mantenute in atmosfera di azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm³ di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 12 millimoli di 2-metil-1,4-di(diisobutilalluminio)butano. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h.

Dopo 22 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente 0,2 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es.

1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 7 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

La vulcanizzazione viene effettuata con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	70 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	910 %
Modulo al 300%	14 Kg/cm ²

ESEMPIO 6

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di 4-vinilciclossene-1.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela

gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmosfera d'azoto si preforma il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm³ di toluolo anidro, 5,6 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 28 millimoli di alluminio dietilmonocloruro.

Il catalizzatore così preformato viene mantenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h. Dopo 50 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es.1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 9 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

Una parte del terpolimero etilene-propilene-vinilcicloesene viene vulcanizzata con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	38 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	650 %
Modulo al 300%	12 Kg/cm ²
Allungamento residuo dopo rottura	11%

Una parte del terpolimero etilene-propilene-vinilciclo-
esene viene sottoposto ad estrazione in solventi bollenti
impiegando nell'ordine acetone, etere ed n-eptano.

L'estratto acetoneo corrisponde all'1% ed è costituito da
prodotti a basso peso molecolare.

L'estratto eterico corrisponde all'89% e costituisce un pro-
dotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un
elastomero non vulcanizzato.

Esso viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse
modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata
avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	32 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	600%
Modulo al 300%	10 Kg/cm ²
Allungamento residuo a rottura	4 %

L'estratto eptanico corrisponde al 9% e costituisce un
prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un
elastomero non vulcanizzato. Esso viene vulcanizzato con la
stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene
una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristi-
che:

Carico di rottura	44 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	770 %
Modulo al 300%	15 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	15%

ESEMPIO 7

Nello stesso apparecchio descritto nell'es.1, termostato a -20°C , si introducono 100 cm^3 di n-eptano anidro e 100 cm^3 di 4-vinilcicloesene-1 radioattivo.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità spaziale di 200 Nl/h . In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore facendo reagire, in 50 cm^3 di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 20 millimoli di alluminio dietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 Nl/h . Dopo 25 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 14 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'analisi radiochimica rivela un contenuto in vinilcicloesene pari all'11,3% in peso.

L'analisi IR rivela un rapporto molare etilene-propilene uguale a 1.

La vulcanizzazione del prodotto viene effettuata con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	24 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	750%
Modulo al 300% di allungamento	7 Kg/cm ²

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

- 1) Copolimeri vulcanizzabili, sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di alchenil-cicloalcheni con etilene e con una o più alfa-olefina alifatica di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti insaturazione e in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.
- 2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, da un'alfa olefina di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da un alchenilcicloalchene, nel quale il doppio legame del gruppo alchenilico è situato in posizione terminale ed è di tipo vinilico.
- 3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti

sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, da un'alfa olefina di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da un alchenilcicloalchene scelto dal gruppo costituito da: 1-vinil cicloesene-1, 4-vinilcicloesene-1, 1-esene-5-il-cicloesene-1, 3-metil-4-allil-cicloesene-1, 1-butene-3-il-cicloesene-1, 1-allil-cicloesene-1, 3-buten-3-il-ciclopentene-1, 1-penten-4-il-ciclopentene-1, 3-metil-1-buten-3-il ciclopentene-1, 2,3,3-trimetil-4-vinil-ciclopentene-1.

- 4) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1-3 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, da un'alfa olefina di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da 4-vinil-cicloesene-1.
- 5) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1-4 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene (e/o butane-1), 4-vinil-cicloesene-1.
- 6) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1-5 contenenti meno del 20% in moli di alchenilcicloalchene.
- 7) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in fase liquida in presenza di un catalizzatore ottenuto da a) com-

posti di vanadio; b) composti metallorganici di alluminio o berillio, la scelta dei rapporti tra i monomeri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo tali da condurre alla formazione di copolimeri amorfi.

- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore ottenuto da:
 - a) composti di vanadio solubili in idrocarburi,
 - b) composti metallorganici di alluminio o berillio.
- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da alogenuri e ossialogenuri di vanadio.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti tra: tetracloruro di vanadio, tricoloruro di vanadile, tetrabromuro di vanadio.
- 11) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio in cui almeno una valenza del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico.
- 12) Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti tra: triacetilacetato, tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogeno

acetilacetoni, triacetati, alogenacetati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclorigo di vanadile, piridinati e chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclorigo di vanadile.

- 13) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti dalla classe costituita da triacetato, tribenzoato e trisacetato di vanadio.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio scelti dal gruppo costituito da: alluminio triacetati, alluminio dialchil monoalogenuri, alluminio monoalchil dialogenuri, litio alluminio tetraalchil, alluminio alchenil, alluminio alchileni, alluminio cicloalchil, alluminio cicloalchilalchil, alluminio aril, alluminio alchilari- li, berillio dialchil, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis.
- 15) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 14 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro,

alluminio dietilmonioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetil-dicloruro, litioalluminio tetraesile, alluminio butenil-dietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1,4-di (diisobutilalluminio)butano, alluminio tri (dimetil-ciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tri-tolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil) alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio-di-isobutil-monocloruro complessato con anisolo, berillio o dietile.

- 16) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da: a) composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno od azoto legato ad un gruppo organico o alogenuri o ossialogenuri di vanadio, b) composti alluminio o berillio organici contenenti alogeno.
- 17) Procedimento secondo la rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da
- a) un composto scelto tra triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetato di vanadile, tetracloruro di vanadio, tricloruro di vanadile
- b) un dialchilmonoalogenuro di alluminio.
- 18) Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta

a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.

- 19) Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione sono effettuate a temperature comprese tra 0 e -80°C .
- 20) Procedimento secondo la rivendicazione 19 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione sono effettuate a temperature comprese tra -10 e -50°C .
- 21) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 17 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, alogenocalcolati di vanadile, operando a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie o fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.
- 22) Procedimento secondo le rivendicazioni 17 e 21 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0.05 e 1 mole per mole di alluminio-alchilalogenuro.
- 23) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio-trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio-trialchile

e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.

- 24) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che si impiega con catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.
- 25) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.
- 26) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.
- 27) Procedimento secondo la rivendicazione 26 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici.
- 28) Procedimento secondo la rivendicazione 27 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra butano, pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.
- 29) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo.

- 30) Procedimento secondo la rivendicazione 7 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 delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.
- 31) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un alchenilcicloalchene con etilene e propilene secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.
- 32) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un alchenilcicloalchene con etilene e butene-1 secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:25.
- 33) Procedimento secondo le rivendicazioni 31 e 32 caratterizzato dal fatto che l'alchenilcicloalchene è 4-vinil-cicloesene-1.
- 34) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 7 a 33.
- 35) Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 6 e 34 nel campo degli elastomeri.
- 36) Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 6 e 34 nel campo degli elastomeri dopo vulcanizzazione

con mescole comprendenti zolfo.

FC/fg Milano,