UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER'INVENZIONI MODELLI E MARCHI 18.4.62 763962 MONTECATINI SOC. GENERALE PER LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO TITOLO Parta Winlio, Maybart Groupe, Palvacioni ale Ungent des. Santofu Guido a Durba Vi Homo

oto di concresione 13 MAR 1965



Descrizione del trovato avente per titolo:
"Copolimeri elefinici e procedimento per la loro preparazione"

A NOME MONTECATINI SOCIETA! GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERA

La presente invenzione riguarda copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, di dialchenilcicloaleani e polialchenilcicloaleani con etilene, o con etilene e/o con una o più alfa olefine alifatiche di formula generale R-CH=CH₂, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atemi di carbonio.

In particolare la presente invenzione riguarda copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto pe se molecolare dei monomeri sopra specificati, contenenti in ciascuna macromolecola unità monomeriche provenienti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Per copoliment "sostenzialmente lineari" si intendono copolimeri esenti da o così poveri di lunghe ramificazioni da
presentare proprietà, come in particolare un comportamento
viacoso, praticamente identiche e quelle di un copolimero
lineare, ad esempio di un copolimero etilene-alfa olefina,
privo di unità monomeriche di una diolefina.

La presente invenzione riguarda anche un procedimento per la preparazione dei suddetti copolimeri mediante l'impiego

di particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico ccordinato.

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

E' atata in particolare già descritta la preparazione di copolimeri amorfi dell'etilene e/o di alfa-olefine alifatiche
con dieni coniugati, non coniugati, lineari e ciclici e con
alchenileicloalcheni.

Non era stata invoce prevista nè indicata fino ad ora la possibilità di preparare copolimeri amorfi dell'etilene e/c di alfa-olefine supernori con dieni o policni contenenti insaturazioni in catene alifatiche legata a nuclei naftenici.

E' noto che le diolefane alifatiche lineari polimerizzano formendo strutture cicliche (polimerizzazione inter o intramolecolare).

Si è ora constatato che, se i due doppi legami, anzichè essere separati da una catena alifatica, sono separati da un
ciclo naftenico, la polimerizzazione del diene coniugato
non è accompagnata da ciclizzazione. E' stato infatti da
noi trovato che, per copolimerizzazione di un dialchemiloicloalcano o di un polialchemiloicloalcano con etilene o con eti

e/c una alfactefina alifatica ciascuna unità monomerica derivante dal dialcheniletelealeano, o polialchenileielealeano.

contiene uno, o rispettivamente più, doppi legami. Impiegando particolari catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato, in particolare catalizzatori preparati preferibilmente da composti di vanadio, oppure da compo eti di titanio, e composti metallorganici dell'alluminio o del berillio, è possibile ottenere copolimeri lineari, emorfi, ad alto peso molecolare, di dialchenil o polialchenilcicloalcani con etileneo con etilene e o una o viù alfaolefine di for sula generale R-CH=CH2, in cui R è un gruppo alchilico com tenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essem do costituiti de macromolecolo contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati. Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando dialchenil- e polialchenilcicloalcani nei quali alme no uno dei doppi legami sia in posizione terminale, Esempi non restrittivi di dialchenil- o polialchenilciclosicani impiegabili nel processo di copolimerizzazione sono: trans 1-2 divinilciclobutano, cis 1-2 divinilciclobutano, 1-2 divinilciclopentano, trans-divinilciclopropano, trivinilcicloesani, diallilcicloesani, 1-vinil-2 isopropenil ci clobutano. Le olefine impiegabili insieme con l'etilene nella prepara zione dei copolimeri sono costituite dalle alfa-olefine di

formula generale R-CH=CH2, in cui R è un gruppo alchilico

contenente de 1 e 6 atomi di carbonio, particolarmente propi

Ad esempio, per copolimerizzazione di una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 a trans 1-2 divinileiolobutano,
secondo le condizioni del processo eggetto del presente tro
vato, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione
costituito de macromolecole in ciascuna delle quali sono pre
senti, distribuite in maniera casuale, unità monomeriche di
etilene, di propilene (e/o butene-1) e di divinileiolobutano.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimeriz zazione del dialchenil- o poliatchenilcicloalcane contiene ancora una o, rispettivamente, più insaturazioni libero. Per esempio, nel caso di copolimeri ottenuti da monomeri di alchenil-cicloalcani in cui i doppi legami sono di tipo vini-lico, nello spettro infrarosso di tali copolimeri sono infatti presenti le bande a 10 e 11 microm, attribuibili alla presenza di gruppi vinilici.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedone 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 della omogeneità di tali copolimeri è data dalla facilità di ottenere, come ad esempio nel caso

Supplier Georgials per l'Industria Mineraria e C

di un copolimero dell'etilene con il propilene e con un dialchemiciclosicamo, prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazione, come ad esempio gomma butile. Ciò dimostra anche de la insaturazioni sono ben distribuite lungo la catena. I prodotti vulcanizzati così ottenuti (a differenza dei polimeri tal quali che sono completamente solubili in n-epta no bollente) sono completamente insolubili nei solventi organici e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi organici aromatici.

Inoltre le gomme vulcanizzate sosì ottenute presentano molto buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rotture.

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 solvente dei monomeri nella copolimerizzazione, come ad esempio n-eptano, benzolo o toluolo o loro miscele. Essi sono preparsti facendo rengire composti metallorganici dell'alluminio o del berillio e di complessi litio-alluminio con, di preferenza, composti di vanadio.

Si possono tuttavia anche impiegare, in luogo di questi, com posti di titanio. Più precisemente, sono impiegati nella preparazione del catalizzatore secondo il processo eggetto della presente invenzione composti metallorganici quali: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminiomonoalchildia logenuri; composti alluminio alchenilici, composti alluminio alchenilici, composti alluminio alchilici, composti alluminio cicloalchilalchilici, composti alluminio arilici, composti alluminio alchilarilici, litio-alluminio tetraalchili, berillio alchili o complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Levis preferibilmente deboli; e composti di vanadio o titanio.

Preferibilmente, per ottenere una ristretta distribuzione di pesi molecolari, sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio (o titanio) solubili negli idrocarburi usati come selvente nella copolimerizzazione.

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici
che possono essere impiegati nella preparazione dei catalig
zatori citiamo i seguenti: alluminio trietile, alluminio
triisobutile, alluminio triesile, alluminiodietilmonocloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio butenildietile, alluminio iscesenildietile, 2-metil-1,4 (diisobutilalluminio) butano, alluminio
tri (ciclopentilmetile), alluminio tri (dimetilciclopentil-

metile), pluminio tri (dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenilo, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopen-tilmetil) alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, litio-alluminio tetrassile, berillio dietile.

I composti di vanadio solubili negli idrocarburi che possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore so no gli alog nuri e gli ossialogenuri (come ad esempio VClas VOCL, VEr,) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare essigene e azoto) legato a un gruppo organico (come ad esem pio il triacetilacetonato, il tribenzoilacetonato di vanadio, il diacetilacetonato e gli alogeno acetilacetonati, i trial coolati e eli alogenoalcoolati di vanadile, i tetraidrofura nati, gli eterati, gli aminati del tri- e del tetracloruro di vanadils e del tricloruro di vanadio €, i chinolinati e i piridinati del tri- e tetracloruro di vanadio o del tricloruro di vanadile). Possono pune essere impiegati composti di vanadio insolubili negli idrocarburi quali, ad esempio sali di acidi organici come triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri od ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella produzione del catalizzatore tutti i
composti alluminio e 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 catalig zatore composti alluminio o berillio-organici contenenti allogeni.

I composti di titanio solubili negli idrocarburi che possono essere impisgati nella preparazione del catalizzatoro
sono gli alogenuri (come ad esempio TiCl₄, Til₄), e quei com
posti in cui almeno una delle valenze è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato ad un grup
po organico (come ad esempio gli alccolati e gli alogenoalcoclati di titanio, i tetraidrofurati, gli eterati, gli ami
nati e i piridinati e i chinolinati del tri- e del tetraclo
ruro di titanio).

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

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione

Society Generale per l'Industria Miderarie Chimic

Nel caso si usino catalizzatori preparati de triacetilaceto

può essere condotto a temperature comprese fra -80° e 125°C.



nato di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, alogencacetilacetonati di vanadile, e in generale da un composto di
vanadio in presenza di alluminio dialchilmonoslogenuri, 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 un'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 triacetilacetonato di vanadio, trialcoolati di vanadile, o alogeno
alcoolati 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, scel
ti tra gli eteri, tiosteri, ammine terziarie o fosfine trimostitute contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato
o un nucleo aromatico.

La quantità di agente complessante è preferibilmente compretra 0,05 e 1 mole per mele di olluminio alchilalogenuro.

scritto 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 oscialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nai 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 (Al(C₂H₅)₂Cl) e triscetilacetonato di vanadio (VAc₅) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare

Al(C₂H₅)₂Cl/VAc₃ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10. La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvento idrocarbu rico scelto tra gli idrocarburi alifatici, ciclo-alifatici o aromatici come ad esempio butano, pentano, eptano, ci cloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.

Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati che nelle condizioni di polimerizzazione non interagiscono con il catalizzatore come ad esempio: clorefor mio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorebenzoli ecc.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate per unità di peso di catalizzatore possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ad esempio in presenza di una soluzione di etilene nel

la miscela di alfa-olefine e di dialchomil- o polialchemil cicloalceno da copolimerizzare, mantenuta allo etato liqui 000 Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omoge Noità di composizione, è conveniente far si che durante la copolimeriazazione aia mantenuto costante, o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazio ni dei monomeri de copolimerizzare, presenti nella fase li quidd reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a compo sizione costante e operando con elevate velocità apaziali. Variendo la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro ampi limiti la composizione dei copolimeri. Nel caso che si producano copolimeri dell'etilene con un di-(o poli)-alchemil cicloalcano, come ad esempio trans 1-2 divinileiclobutano, è necessario, allo scopo di ottenere materiali amorfi aventi proprietà elastomeriche, regolare la miscela dei monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto di diene (o poliene) relativamente elo vato, preferibilmente superiore al 20%. Mei casi che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di un dialchenil- o polialchenilcicloalcano con etilene e propilene è bene mentenere nella face liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o al massimo uguale

in 19 "

e propilene di 1:1 in condizioni normali nella fase gasacas; nel caso invece che si impieghi butene-1 al posto del propilene, il rapporto molare tra etilene e buteno della fase liquida deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25. La corrispondente composizione molare in condizioni normali nella fase gasacsa è di 1:2.

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

I copolimeri che sono oggetto della presente invenziona pre

zati, nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali
bassi e mostrano elevatissimi all'ungomenti a rottura. La

presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi gossano essere vulca
nizzati con i metodi normalmerte impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. I

prodotti vulcanizzati presentano elevati all'ungamenti elastici reversibili e, particolarmente, nel caso in cui si siano
impiegati nella mescola cariche rinforzanti, come il nerofu
mo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri

マー町のターマ

. 12 -

della presente invenzione possono essere impiegati vantaggio-

samente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche nel-

NATIONAL PROPERTY OF THE PROPE

la preparazione di articoli vari quali ad esempio oggetti nagomati, tubi, fogli, fill elastici ecc.

Esempio 1

L'apparecchio di reszione è costituito da un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm e una capacità di 750 cm? munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, inmerso in un bagno termostatico a -20°C. Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo del cilindro e termine con setto poroso (diametro 3,5 cm.). Nel renttore, mantenuto in atmosfera di azoto, si introducono 200 cm3 di n-eptano anidro e 7 cm3 di trans 1-2 divinilciclobutano. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene e etilene in rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 N1/h. In palloncino da 100 cm3 , mantenuto a -20°C, si preferma in atmosfera d'azoto il catalizzatore, facendo reagire, in 30 cm3 di to luolo anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetonato di vanadio e 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro. Il cata lizzatore così preformato viene tenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel resttore mediante pressione d'azoto. Ci continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400 N1/h. Dopo 20° iall'inizio si preforma una quantità di catalizzatore ugua " alla precedente e la si sifona nel reattore. Dopo 1120' initio la reazione viene interrotta mediante aggiunta

di 20 cm3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil- beta-nafti
lamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore, in
atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido
dloridrico diluito e poi con acqua, e coagulato in acetone.
Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 13 g di prodotto
solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero
non vulcenizzato, completamente solubile in n-eptano bollen
te. Nello spettro infraresso del prodotto seno presenti le
bande a 10 e 11 microm, attribuibili alla presenza di grup-
pi vinilici. Il rapporto molare etilene-propilene è di 1:1.
100 parti in peso di copolimero etilene-propilene-diviniloj
clobutano vengono mescolate, in un mescolatere 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 lau-
rilico, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti
di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta viene vulcaniz
zata in pressa per 30 minuti a 150°C.
Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti ca-
ratteristiches
garico di rottura 23,3 Kg/cm²
allungamento a rottura 500 %
modulo al 300 % 10,5 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura 8 %
Se agli ingredienti sopra menzionati si aggiungono anche 50
parti in peso di nerofumo HAF e si esegue la vulcanizzazio-

- 14 -

ne come sopra descritto, si ottiene una lastrina vulcanizza ta aventi le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 300 Kg/cm²

allungamento a rottura 520 %

modulo al 300 % 125 Kg/cm²

deformazione residua dopo rottura 8 %

Esempio 2

Nello stesso apparecchio descritto nell'esempio 1, termosta to a -20°C si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 7 cm³ di trans-1-2 divinileiclebutano. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto melare 2:1, che viene fatta circolare con una velo cità di 200 Nl/h. In pallencino da 100 cm³, mentenuto in atmosfera d'azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, fa cendo reagire in 30 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio dietilmo-nocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad ali mentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una ve-locità di 400 Nl/h.

Dopo 45 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta

per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato
como descritto nell'esempio 1. Dopo essicoamento in vueto
si ottengono 10 g di prodotto solido, amorfe ai raggi X, av

wente l'aspetto di un elestomero non vulcanizzato, completa mente solubile in n-eptano bollente. Hello spettro infrarca so, sono visibili le bande a 10 e 11 micron, attribuibili alla presenza di gruppi vinilioi.

Il terpolimero etilene-propilene-divinilciolobutano viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità del l'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente lo seguenti caratteristiche:

allungamento o rottura 380 %

modulo al 300 % 14 Kg/cm²

deformazione residua dopo rottura 4 %

Esempio 3

Nello stesso apparecchio descritto nell'esempio 1, termosta

to a ~20°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 7cm³

di trans 1-2 divinilciclobutano. Dal tubo d'ingresso dei gas

si fa entrare una miscela gassosa propilene - etilene in rap
porto molare 2:1, che viene fatta circolare con una veloci
tà di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmo

siera d'azoto, si preforma a ~20°C il catalizzatore, focen
do reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di te

tracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio triesile.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reatto-

Society/Generale per l'Industria Mangales Chimica

re mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e

scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di



400 N1/h.

Popo 12 minuti dall'inizio la reszione viene interrotta per eggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come decoitto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 6 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. Nello spettro infrarosso sono visibili le bande a 10 e 11 micron, dovute a gruppi vini lici. Il rapporto molare etilene-propilene nel copolimero ottenuto è uguale a uno.

Il terpolimero etilene-propilene-divinileiclobutano viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità del l'esempio 1.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura		27	Kg/cm²
allungamento a rottura		540	%
modulo al 300 %		16	Kg/cm ²
deformazione residua a rottura	- V - V - V - V - V - V	14	4 .

Esemplo A

Nello stesso apparecchio descritto nell'esempio 1, termosta tato a 25°C, si introducono 200 cm3 di n-eptano anidro v 7 cm3 di trans- 1-2-divinilcielobutano.

Dal tubo d'ingresso dei gas ei fa entrare una miscela gaseo

sa propilene-etilene in 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 30 cm³ di n-eptano
anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio triesile.

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 di
400 N1/h.

Bopo 10 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-bg ta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempic 1. Dopo essicoamento in vuoto si ottengono 3,2 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. Nello spettro infrarosso sono visibili le bande a 10 e 11 micron, attribuibili alla presenza di gruppi vinilici.

Esempio 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio

1, termostatato a 25°C si introducono 200 cm di eptano e 7 cm

di trens 1-2 divinilciclobutano. Dal tubo d'ingresso dei gas
si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilane a rappor
to molare 4:1, che viene fatta circolare ad una velocità di

Esempio 6

L'apparecchio di reasione è costituito da un palloncino a pera a 3 colli, della capacità di 100 cm³, munito di agitatore e tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, immerso nel bg gno termostatico a -20°C e mantenuto in atmosfera d'azoto.

Nel reattore si introducono 25 cm³ di n-eptano anidro e 4 cm³ trans-1-2 divinilciclobutano.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela contenente etilene radioattivo e uzoto a rapporto 1:10, che viene fatta circolare con una velocità di circa 30 N1/h. In palloncino da 50 cm3, mantenuto a -20°C in atmosfera d'azoto, si preforma il catalizzatore, facendo reagire, in 15 cm3 di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene radioattivo-azoto con una velocità di circa 30 N1/h. Dopo 2 ore dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il copolimero viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essicemento in vuoto si ottengono 1,1 g di prodotto solido, completamente estraibile con n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'analisi radiochimica rivela la presenza di una quentità

Sociola Generale per l'Industria Minoraria o Chimica

200 Ml/h. in palloncino da 100 cm3, mantenuto in atmosfera d'azoto, si preforma il catalizzatore, operando ad una temperatura di 25°C, e facendo reagire, in 30 cm3 di toluclo anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetonato di vanadio e 14 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preparato viene tenuto a 25°C per 1 minuto e quindi si fonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassoca propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo un'ora dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilemi na . Il polimero viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 2,1 di prodotto solido, amorfo si raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la prosenza di gruppi vinilici (bande a 10 e 11 micron). Il terpolimero etilene-propilene-divinilciclobutano vione vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità del l'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata insolubile in solventi organici bollenti, a differenza del prodotto non vuloanizzato.

. 19 .

Esempio 6

L'apparecchio di reazione è costituito da un palloncino a pera a 3 colli, della capacità di 100 cm³, munito di agitatore e tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, immerso nel bagno termostatico a -20°C e mantenuto in atmosfera d'azoto.

Nel reattore si introducono 25 cm³ di n-eptano anidro e 4 cm³ trans-1-2 divinileiclobutano.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela contenente etilene radioattivo e azoto a rapporto 1:10, che viene fatta circolare con una velocità di circa 30 Nl/h. In palloncino da 50 cm3, mantenuto a -20°C in atmosfera d'asoto, si preforma il catalizzatore, facendo reagire, in 15 cm3 di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene radioattivo-azoto con una velocità di circa 30 Nl/h. Dopo 2 ore dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilazina. Il copolizero viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 1,1 g di prodotto solido, completamente estraibile con n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

dem Geserale per l'Industria Minoraria o Chimica

L'analisi radiochimica rivela la presenza di una quantità

di etilens pari al 35% in peso (corrispondente al 65,5% in mo-

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di anelli ciclobutanici, di insaturazioni di tipo vinili
co (banda a 11 micron) e bande nella zona compresa tra 13,3
e 13,8 micron, dovute a sequenze metileniche di diversa lun
ghezza. L'esame mediante raggi X mostra il prodotto è amorfo, il che dimostra che il divinilciclobutano è effettivamente copolimerizzato con l'etilene.

Esempio 7

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 6, termostatato a -20°C, si introducono 25 cm³ di n-eptano anidro e 7 cm³ di trans-1,2 diviniliciolobutano. Dal tubo di ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa contenen te etilene radicattivo e azoto in rapporto molare 1:15, che viene fatta circolare con una velocità di 30 Nl/h. In palloncino di 50 cm³ si preforma il catalizzatore operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 15 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio triesile. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etileneazoto ad una velocità di 30 Nl/h. Dopo 3 ore dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm3 di metanole contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 1,3 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'analisi radiochimica rivela la presenza di una quantità di etilene pari al 28% in peso (corrispondente al 60% in moli).

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di anelli ciclobutanici, di insaturazioni di tipo vinili co (banda a 11 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (bande tra 13,3 e 13,8 micron).

Esempio 8

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio

1 immerso in un bagno termostatico a -20°C, si introducono

200 cm³ di n-eptano anidro e 7 cm³ di trans 1,2-divinilciclobutano. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una misce

la gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità spaziale di 200 Hl/n.

In palloncino da 100 cm³, mantenuto in atmosfera d'azota, si

preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire in 30 cm³

di toluclo anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetonato di

vanadio e 14 millimoli di alluminiodiotilmonocloruro.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reatto-

re median ve pressione d'azoto.

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

Dopo 20° dall'inizio si introduce nel reattore una quantità di catalizzatore uguale alla precedente. Dopo 1 h 20°
dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il polimero viene depurato in imbuto separatore in atmosfera d'azoto mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico acquoso e quindi con acqua, e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 13 g di prodotto so lido, bianco, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un ele stomero non vulcanizzato. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la banda di assorbimento dovuta alla presenza di gruppi vinilici (banda a 11 micron).

100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene-divinilciclobutano vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da
laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 par
ti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di acido
laurilico, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 di
mercaptobenzotia olo. La miscela ottenuta viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina
vulcanizzata avento le seguenti caratteristiche:

carico di rottura

23,3 Kg/om²

allungamento a rottura

500 %

modulo al 300 %

10,5 Kg/om²

deformazione residua dopo rottura 6 %

Rivendicazioni

1) Copolimeri vulcanizzabili, scatanzialmente lineari, amor fi, ad alto peso molecolare di dialchenil- o polialchenilcicloalcani con etilene o con etilene e/o con una o più alfa-olefina alifatica di formula generale R-CH=CH2, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti insaturazione o in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da oiascuno dei monomeri impiegati.

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostami zialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivanti da etilene, e/o da un'alfa olefina alifatica di formula generale R-CH=CH2, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da un dialchenil o politalchenil cicloalcano in cui almeno uno dei doppi legami è in
posizione terminale.

3) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostan zialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivanti da etilene e/o da un'alfa olefina alifatica di formula generale R-CH=CH₂, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da un dialchenil- o po

Società Generale per l'Industria Mineraria entimies

VATOR OF TO

linlchenilcicloalcano acelto dal gruppo costituito da:

trans 1-2 divinilciclobutano, cie 1-2 divinilciclobutano,

1-2 divinilciclopentano, trans-divinilciclopropano, trivinilcicloesani, diallilcicloesani, 1-vinil-2-isopropanilciclobutano.

- A) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostan zialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, da un'alfa clefina alifatica di formula generale R-CH-CH₂, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da trans 1-2 divinilciclobutano.
- 5) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostam zialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche de-rivate da etilene, propilene (e/o butene-1), trans 1-2 di-vinilciclobutano.
- 6) Copolimeri secondo la rivendicazione 5 contenenti meno del 20% in moli di trans 1-2 divinilciclobutano.
- 7) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzate dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:
- a) composti di vanadio o titanio
- b) composti metallorganici di alluminio o berillio o di com

 plessi litio-alluminio, la scelta dei rapporti tra i monomeri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo

tali de condurre alla formazione di copolimeri amorfi.

- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato del fetto che la miscela di menomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di regione tra:
- a) composti di vanadio o titanio solubili in idrocarburi
- b) composti metallorganici di alluminio o bezillio o di com plessi litio-alluminio.
- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatoro è ottenuto da composti
 di vanadio o titanio scelti tra: alogenuri di vanadio, ossi
 alogenuri di vanadio, alogenuri di titanio, composti di titanio o vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo
 è saturata da un eterestomo, in particolare ossigeno o azoto,
 legato a un gruppo organico.
- dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio o titanio scelti tra: tetracloruro di vanadio, triccloruro di vanadio, tetracloruro di vanadio, tetracloruro di titanio, tetracloruro di vanadio, tetracloruro di titanio, tetracloruro di vanadio, tetracloruro di titanio, triscetilacetonato di vanadio, tribenzoilacetonato di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, alogenoacetilacetonati di vanadile, trialcoclati e alogenoalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, etgerati, aminati, piridinati chinolinati del tri- e tetraclo-

titanio, tetraidrofuranati, eterati, sminati, piridinati chinolinati del tri- e del tetracloruro di titanio.

- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali di acidi organici, preferibilmente dalla classe costituita da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.
- to dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio o di complessi liticalluminio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trial chili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminiomonoalchildialogenuri, alluminio alchilminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, berilli, alluminio alchilarili, liticalluminio tetralchili, berillio alchili, complessi dei composti alluminio organica anzidetti con basi di Lewis preferibilmente deboli.
 - 13) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 12 caratter rizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o di berillio e di composti litio-allumini) scelti dal gruppo costituito das alluminio trietile, alluminio triischutile, alluminio triesile, alluminio trietile, alluminio dietilmonocoduro, alluminio dietilmonocoloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio butenildieti-

le, alluminio isoesemildietile, 2-metil-1,4-(diisobutilailu minio) butano, alluminio tri (ciclopentilmetile), alluminio tri (dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenile, allumi nio tritolile, monocloruro di di (ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmono-cloruro complessato con anisolo, litio-alluminio tetraesile, berillio dietile.

- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:
- a) un composto scelto tra alogenuri e ossislogenuri di vana dio, e alogenuri di titanio.
- b) un composto metallorganico di berillio o alluminio.
- 15) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:
- a) un composto di vanadio o titanio in cui almeno una delle
 valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico
- b) un composto metallorganico di alluminio o berillio conte
- 16) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e +125°C.
- 17) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 15 caratte-

Sociotà Generale per l'insustria Mingaria e Chimica

rizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminio dialchilmonoslogenuro effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmento tra -10 e -50°C.

- 18) Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 15 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto
 a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilace
 tonato di vanadio, trialcoclati di vanadile, alogenoalcoola
 ti di vanadile, a temperature comprese tra 0 e 125°C in pre
 senza di almeno un agente complessante.
- 19) Procedimento secondo la rivendicazione 18 caratterizzeto del fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri,
 ticeteri, ammine terziarie, foafine triscatituite contenenti
 almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.
- 20) Procedimento secondo le rivendicazioni 18 e 19 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è
 compresa tra 0.05 e 1 mole per mole di alluminio dialchilmo
 noalogenuro.
- 21) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che si impiegeno catalizzatori ottenuti da allumi nio 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, preferibil-mente tra 2 e 4.

- 29 =

- 22) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratteriszato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetonato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetonato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20 preferi bilmente tra 4 e 10.
- 23) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.

 24) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.
- 25) Procedimento sedondo la rivendicazione 24 caratteriszato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di
 un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, ci
 cloalifatici, e aromatici.
- 26) Procedimento secondo la rivendicazione 25 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.
- 27) Procedimento secondo la rivendicazione 24 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in
 presenza di un solvente idrocarburico alogenato, inerte rispetto al catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione.

28) Procedimento secondo la rivendicazione 27 caratterizzato and fatto che la polimerizzazione viene effettuata in pregenes di un solvente idrocarburico alogenato scelto tra clo volormio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzolo. (9) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo. 10) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratteriszato 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. 51) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un dislohenil- o polialchenilcicloalcano 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 dialohenil- o polialcheniloicloalcano con etilene e bute ne-1 secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene o butene-i nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:25. 53) Procedimento secondo le rivendicazioni 31 e 32 caratterizzato dal fatto che il dialchenileicloaleano è trans 1-2 .. vinileiclobuteno.

⁽¹⁾ Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizza-

bili, 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 contenenti zolfo.

37) Articoli sagomati, fogli, tubi, fili elastici ecc. costituiti da o contenenti i copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 6 e 34.

38) Articoli sagomati, fogli, tubi, fili elastici ecc. costituiti da o contenenii gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a

6 e 34.

FC/ga Milano, 18 APR, 1962



MONTECATINI Commes Gonderale per l'Industria Mineraria o Chimica Albertrum Ferry

SER. BREVETH SE