244

N. 675070

U 422

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

Stampato A 20 095

MONTECATINI

SETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI
SERVIZIO BREVETTI

BREVETTO

(Completivi .....)

ITALIA

Argomento:

U.422

Copolimeri di etilene con propilene e con almeno due monomeri scelti tra dieni ciclici non coniugati, alchenilicicloalcheni, dialchenilicicloalcani. PC/sc

Eventuale rif. licenziante

Titolare **MONTECATINI EDISON S.p.A.**

[redacted]

Inventore Prof. Giulio Natta, Prof. Giorgio Mazzanti, Dr. Alberto Valvassori, Dr. Guido Sartori, Dr. Nazareno Cameli.

Titolo

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

Data deposito	N. di dep. provv.	N. di classifica
27/4/1962	22.860	8264 52

Priorità

Data rilascio	Data visione pubblica	N. di rilascio
14/11/64	14/5/65	675.070

Durata anni	dal	al	Termine attuazione
15	27/4/62	27/4/77	14/11/67

Termine pagamento tasse 27/4 — con multa 6 mesi dal termine reg.

Messa in opera formale ogni anni

Inviato avviso deposito a:

Spett.le SEID/ ESER - Sede
e c.p.c. SEID/ RICE - "
" " " I.R.I. - Ferrara
" " " Prof.G.Natta
" " " D O T E C - Sede

il 16/5/1962

N. testi allegati: 2, 1, 1, 1

Inviato avviso rilascio a:

Ist. Unificato Ric. Base e p.
Prof. Natta
Dotec - Sede

5/5/65 spi/

Corrispondente

A debito

Brev/diversi.

Competenza SEID/Sede

Mod. BREV 55 - 4000 - 5.61

Dep. 27-4-62
N° clas. 8364/62

Data dep. 27.4.62
N. dep. 8364/62
Data cs. 14.11.64
N. Br. 675.070

U.422

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione."

a nome: MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - MILANO

La presente invenzione si riferisce ad una nuova classe di copolimeri olefinici sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare nonchè ad un procedimento per la loro preparazione mediante 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. In particolare è già stata descritta la preparazione di copolimeri amorfi di etilene, una o più alfa olefine alifatiche e un terzo monomero scelto tra le diolefine cicliche non coniugate, gli alchenilcicloalcheni e i dialchenilcicloalcani.

Non era stata invece nè prevista nè indicata fino ad ora la possibilità di preparare copolimeri nelle cui macromolecole, accanto ad unità monomeriche di etilene e di una o più alfa-olefina, fossero anche presenti unità monomeriche scelte tra almeno due delle classi di monomeri a doppia insaturazione sopra elencate.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile preparare copolimeri sostanzialmente lineari, amor

fi, vulcanizzabili ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra etilene, e alfa olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e almeno due monomeri appartenenti a due o più delle classi costituite da dieni ciclici non coniugati, alchenilcicloalcheni e dialchenilcicloalcani ottenendo prodotti di copolimerizzazione contenenti in ciascuna macromolecola unità monomeriche provenienti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Tra i monomeri facenti parte della classe indicata come dieni ciclici non coniugati si possono citare:

-cicloeptadiene 1-4, cicloottadiene 1-5, cicloottadiene 1-4, cicloesadiene 1-6, ciclododecadiene 1-7, 1-metilcicloottadiene 1-5, 3-metilcicloottadiene 1-5, 3-4 dimetilcicloottadiene 1-5.

Tra i monomeri facenti parte della classe indicata come alchenilcicloalcheni si possono citare:

1-vinilcicloesene-1, 4-vinilcicloesene-1, 1-esen-5-il-cicloesene-1, 3-metil-4-allilcicloesene-1, 1-buten-3-il-cicloesene-1, 1-allilcicloesene-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, 3-4-dimetil-5-vinilciclo esene-1, 3-5 dimetil-4-vinilcicloesene-1.

Tra i monomeri facenti parte della classe indicata come dialchenilcicloalcani si possono citare:

trans-1-2-divinilciclobutano, cis-1-2 divinilciclobutano, 1-2-divinilciclopentano, trans-divinilciclopropano.

E' noto che tre tipici esponenti delle classi di monomeri sopra indicate e precisamente cis-cis cicloottadiene 1,5,4-vinilcicloesene-1 e trans 1,2-divinilciclobutano si trovano in percentuali variabili in miscele ottenute per dimerizzazione termica o catalitica del butadiene.

Più precisamente, per dimerizzazione termica del butadiene (vedi Reed J. Chem. Soc. 685 (1951)), in opportune condizioni, si può ottenere una miscela contenente:

4-vinilcicloesene-1	91%
trans 1,2 divinilciclobutano	5%
cis-cis cicloottadiene 1,5	4%

La dimerizzazione catalitica del butadiene (vedi Reed J.Chem. Soc. 1931 (1954), brevetti U.S.A. 2.686.208; 2.686.209; 2.964.575; 2.972.640; 2.991.317; 3.004.081 e brevetti inglesi 701.106 e 882.400) effettuata in particolari condizioni porta invece a miscele contenenti:

4-vinilcicloesene-1	20-30%
cis-cis cicloottadiene 1,5	70-80%
divinilciclobutano	< 1%

Vantaggiosamente, secondo la presente invenzione si è pertanto trovato che è possibile copolimerizzare uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche con le miscele di monomeri ottenuti per dimerizzazione termica o catalitica del (°)

nità monomeriche derivanti da tutti i monomeri impiegati. Ad esempio, per copolimerizzazione di etilene e propilene con una miscela monomerica ottenuta per dimerizzazione termica del butadiene contenente cis,cis cicloottadiene 1,5;4-vinil-cicloesene-1 e trans 1,2 divinilciclobutano, secondo la presente invenzione si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in modo casuale, unità monomeriche di etilene, propilene, cicloottadiene 1,5;4-vinilcicloesene-1 e trans 1,2 divinilciclobutano.

Questo risultato è da considerarsi oltremodo sorprendente in quanto dalla teoria della copolimerizzazione è noto che, nel caso di copolimerizzazioni ioniche, vi sono notevoli differenze di reattività tra monomeri diversi e che quindi, per introdurre in un copolimero quantità di monomero confrontabili con quelle di un altro occorrerebbe una scelta molto accurata delle loro concentrazioni relative.

Secondo la presente invenzione si può vantaggiosamente impiegare, per la preparazione dei copolimeri tutta la miscela di dimerizzazione del butadiene purificata per semplice distillazione della frazione non dimerizzata, senza dover ricorrere all'isolamento dei diversi componenti allo stato puro attraverso procedimenti di accurata rettifica che risultano onerosi.

Un altro vantaggio si ha per la presenza del vinilcicloesene

nella miscela dei dimeri che viene impiegata.

Infatti il vinilcicloesene, pur non abbassando apprezzabilmente le rese di polimerizzazione, abbassa il peso molecolare e consente di ottenere copolimeri con viscosità Mooney sufficientemente bassa e buona lavorabilità.

Oltre a miscele ottenute per dimerizzazione termica o catalitica del butadiene, nelle quali come si è detto, i costituenti principali sono cicloottadiene 1,5,4-vinilcicloesene-1, 1,2 divinilciclobutano in diversi rapporti percentuali, si possono impiegare miscele ottenute mescolando in diversi rapporti una miscela di dimerizzazione termica e una miscela di dimerizzazione catalitica, oppure frazioni ottenute per distillazione delle miscele di dimerizzazione e costituite essenzialmente da due dei tre dieni sopra menzionati. Ad esempio, le frazioni basso bollenti contengono essenzialmente trans 1,2 divinilciclobutano e 4-vinilcicloesene-1 in diversi rapporti, le frazioni altobollenti contengono essenzialmente 4-vinilcicloesene-1 e cis cis cicloottadiene 1,5 in diversi rapporti.

Le olefine impiegabili, oltre ad etilene, nella preparazione dei copolimeri sono costituite dalle alfa olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, particolarmente propilene e/o butene-1.

I copolimeri oggetto della presente invenzione, i quali possiedono un peso molecolare determinato viscosimetricamente supe-

riore a 20.000, 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 es. gomma butile.

Ciò dimostra che le insaturazioni, e cioè le unità monomeriche provenienti dalle diolefine impiegate, sono ben distribuite lungo la catena.

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

Inoltre le gomme vulcanizzate così ottenute presentano un'ottima resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura.

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 es. n-eptano, benzolo, toluolo o loro miscele o sono preparati mescolando composti metallorganici dell'alluminio e del berillio o di complessi litio-allu

minio con composti di vanadio.

Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore secondo il processo della presente invenzione: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, c mposti alluminio alchilenici, composti alluminio alchenilici, composti alluminiocicloalchilici, 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 Lewis preferibilmente deboli, e composti di vanadio.

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

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori citiamo i seguenti:

alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonoioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio butenildietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1,4 di(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri (ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritoli-

le, monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, litio alluminio tetraesile, 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 ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico (come ad es. triacetilacetonato e tribenzoilacetonato di vanadio, diacetilacetonato e alogeno acetilacetonati, trialcolati e alogenoalcolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati e chinolinati del tri- del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile).

Si possono pure impiegare nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici, come ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristoarato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri od ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione 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 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 triacetilacetonato di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, alogenoacetilacetonati 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 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 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, 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 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 ($Al(C_2H_5)_2Cl$) e triacetilacetonato di vanadio (VAc_3) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare $Al(C_2H_5)_2Cl/VAc_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico, alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, esano, eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.

Produzioni di copolimeri 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,

ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefine e di dieni da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Possono essere adoperati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti nei confronti del catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione come ad es. cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzoli, ecc .

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente.

A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

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

Malgrado la diversa reattività dei diversi monomeri che costituiscono la miscela di dimerizzazione del butadiene, è possibile ottenere un copolimero contenente unità monomeriche di ciascuna delle diolefine presenti negli stessi rapporti relativi corrispondenti alla miscela greggia di dimerizzazione, quando si operi in modo continuo alimentando nel reattore una quantità della miscela dei dimeri corrispondente alla quantità che

si vuole introdurre nel copolimero ed inoltre si ricicli tutta la quantità dei dimeri non polimerizzati.

Operando in queste condizioni si ha una variazione di composizione del copolimero soltanto all'inizio della polimerizzazione, ma si perviene ad una composizione costante quando si sono raggiunte condizioni di stazionarietà.

Data la minore reattività dei dieni, rispetto all'etilene ed al propilene, queste condizioni di stazionarietà corrispondono ad una concentrazione di diolefine assai elevata.

Ad esempio per ottenere un copolimero avente un contenuto molare totale in dieni del 5%, impiegando una miscela di dimerizzazione termica del butadiene, è necessario operare a pressione intorno all'ambiente con una miscela di alimentazione avente un rapporto

$$\frac{\text{moli diolefine totali}}{\text{moli } C_2H_4 + \text{moli } C_3H_6}$$

in fase liquida compreso tra 40:1 e 1:1.

A causa della minore reattività delle diolefine è possibile ottenere dei copolimeri della composizione desiderata anche alimentando in modo discontinuo la miscela di dieni, ad es. introducendo nel r attore all'inizio una soluzione di dieni in eccesso e poi alimentando in modo continuo la miscela di etilene e di alfa-olefine alla pressione desiderata e necessaria per ottenere la composizione voluta del copolimero.

Dato che la reattività del propilene è notevolmente minore di

quella dell'etilene, è possibile ottenere copolimeri della composizione desiderata anche alimentando il reattore prima con una soluzione di dieni e di propilene in eccesso, e poi regolando la pressione di etilene e la temperatura in modo da ottenere la composizione voluta del copolimero.

Un'altra possibilità consiste nell'alimentare inizialmente una miscela monomerica, nella quale i componenti stiano tra loro in rapporti tali da fornire un copolimero in cui i dieni siano presenti in concentrazioni relative uguali a quelle che si hanno nella miscela di dimerizzazione e quindi nell'alimentare la miscela di dimerizzazione stessa.

Nel caso particolare che si copolimerizzino etilene e propilene in presenza di una miscela di dimerizzazione catalitica del butadiene, contenente cicloottadiene 1,5 e 4-vinilcicloesene-1 in rapporto 4:1, con l'aiuto di un sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra un alluminioalchile e un composto di vanadio solubile si ha che le reattività relative dell'etilene, del propilene, del cicloottadiene e del vinilcicloesene stanno tra loro circa come 1:0,1:0,013:0,004. Se si vuole che il copolimero contenga 5% di dieni in moli e contenga etilene e propilene in quantità equimolari, le concentrazioni molari relativedell'etilene, del propilene, del cicloottadiene e del vinilcicloesene nel copolimero staranno tra loro come 47,5:47,5:4:1.

Per ottenere una tale composizione del copolimero si deve u-

tilizzare inizialmente una miscela di alimentazione liquida che contenga concentrazioni molari relative di etilene, propilene, cicloottadiene e vinilcicloesene che stiano tra loro come 4,5:45:27:23. Dopo che la reazione si è iniziata si alimenterà invece una miscela di alimentazione liquida nella quale le concentrazioni molari relative dell'etilene, del propilene, del cicloottadiene e del vinilcicloesene stiano tra loro come nel copolimero, cioè 47,5:47,5:4:1.

Impiegando un procedimento di quest'ultimo tipo, si raggiungono immediatamente nel reattore le condizioni di stazionarietà.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi costituiti da etilene propilene e due o più dieni scelti nel gruppo costituito da cis-cis cicloottadiene 1-5, 4 vinilcicloesene-1 e trans 1-2 divinilciclobutano, 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.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel copolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quantità di dieni totale 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 allungamen

ti a rottura. La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi 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 impiegato nella mescola cariche rinforzanti come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

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

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 7,5 cm e una capacità di 1.000 cm^3, munito di agitatore e di tubi d'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 recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). Nel reattore, mantenuto in atmosfera d'azoto, si introducono 700 cm^3 di n-eptano e 50 cm^3 di una miscela ottenuta per dimerizzazione catalitica del butadiene contenente cis-cis cicloottadiene 1-5 e 4-vinilcicloesene-1 in rapporto volumetrico 4:1.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gasso-

sa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200Nl/h. In un palloncino da 100 cm^3, mantenuto a -20°C, si preforma in atmosfera d'azoto il catalizzatore facendo reagire, in 30 cm^3 di n-eptano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400Nl/h. Dopo 16 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore, in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 38 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra bande dovute alla presenza del vinilcicloesene (banda a 15,25 micron) e un rapporto molare etilene-propilene uguale a uno.

Il cicloottadiene presente nel copolimero è stato determinato per via radiochimica eseguendo una prova di confronto con una miscela monomerica preparata artificialmente, impiegando cicloottadiene 1-5 radioattivo.

La viscosità Mooney del polimero, a 100°C, è di 53,5 (ML4:1).100

parti in peso vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 50 parti di nerofumo HAF, 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 3 parti di ossido di zinco, 2 parti di acido laurilico, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	220 Kg/cm^2
allungamento a rottura	340 %
modulo al 300%	186 Kg/cm^2
deformazione residua dopo rottura	8 %

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio descritto nell'es. 1, termostatato a -20°C si introducono 700 cm^3 di n-eptano anidro e 80 cm^3 di una miscela contenente 4-vinilcicloesene-1 e cis-cis cicloottadiene 1-5 in uguali volumi. 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 di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm^3, mantenuto in atmosfera d'azoto si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire in 30 cm^3 di n-eptano anidro 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio dietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressio-

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

Dopo un'ora dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 21 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

Il copolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	305 Kg/cm^2
allungamento a rottura	540 %
modulo al 300%	125 Kg/cm^2
deformazione residua dopo la rottura	14 %

ESEMPIO 3

In un apparecchio simile a quello descritto nell'es. 1, ma avente una capacità di 700 cm^3 e un diametro di 5,5 cm, termostatato a -20°C, si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 25 cm^3 di una miscela costituita da trans 1-2 divinilciclobutano e 4-vinilcicloesene-1 in rapporto volumetrico 1:4 (frazione di testa della miscela di dimerizzazione termica del butadiene).

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 di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3 si preforma a -20°C il catalizzatore, operando in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm^3 di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 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 di 400 Nl/h. Dopo 37 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 19 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 presenti le bande a 10 e 11 micron attribuibili ai gruppi vinilici, bande attribuibili ad anelli ciclobutanici e la banda a 15,25 micron, dovuta alla presenza del vinilcicloesene. Il rapporto molare etilene-propilene è unitario.

100 parti in peso 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 acido laurilico, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta viene vulcanizzata in pressa

per 30 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	25 Kg/cm^2
allungamento a rottura	400 %
modulo al 300%	10 Kg/cm^2
deformazione residua dopo rottura	4 %

ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio dell'es. 3, termostatato a -20°C, si introducono 100 cm^3 di n-eptano anidro e 100 cm^3 di una miscela monomerica ottenuta per dimerizzazione termica del butadiene, contenente circa 5 parti in volume di trans-1-2 divinilciclobutano, 91 parti in volume di 4-vinilcicloesene-1 e 4 parti in volume di cis-cis cicloottadiene 1-5. Dal tubo di ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3, mantenuto in atmosfera d'azoto, si pr forma il catalizzatore a -20°C, facendo reagire, in 30 cm^3 di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 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 di 400 Nl/h.

Dopo 24 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per

aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 10 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 alla presenza di gruppi vinilici e la banda a 15,25 micron, dovuta alla presenza di vinicicloesene.

Il cicloottadiene presente nel copolimero è stato determinato come indicato nell'es. 1.

Il copolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 3. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	28 Kg/cm^2
allungamento a rottura	420 %
modulo al 300%	12 Kg/cm^2
deformazione residua a rottura	4 %

ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio dell'es.3, termostatato a -20°C, si introducono 100 cm^3 di n-eptano anidro e 100 cm^3 di una miscela, ottenuta per dimerizzazione termica del butadiene, contenente circa 3 parti in volume di trans-1-2 divinilciclobutano, 93 parti in volume di 4-vinilcicloesene-1 e 4 parti in volume di cis-cis-cicloottadiene 1-5. Dal tubo di ingresso dei

gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3, mantenuto in atmosfera di azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire, in 30 cm^3 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 Nl/h.

Dopo 15 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 12 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 alla presenza di gruppi vinilici, e la banda a 15,25 micron dovuta alla presenza del vinilcicloesene. Il cicloottadiene presente nel copolimero è stato determinato come indicato nell'es.1.

Il copolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es.3. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	33 Kg/cm^2
allungamento a rottura	500 %

modulo al 300%	13 Kg/cm^2
deformazione residua a rottura	10 %

ESEMPIO 6

Nello stesso apparecchio dell'es.3, termostatato a -20°C, si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 28 cm^3 di una miscela costituita da trans-1-2 divinilciclobutano e 4-vinilcicloesene-1 in rapporto volumetrico 1:3 (frazione di testa della miscela di dimerizzazione termica del butadiene).

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3, mantenuto a -20°C, si preforma in atmosfera d'azoto il catalizzatore, facendo reagire, in 30 cm^3 di toluolo anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetonato di vanadio e 14 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 15' dall'inizio si preforma una quantità di catalizzatore uguale alla precedente e la si sifona nel reattore.

Dopo un'ora dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina.

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

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 8 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 presenti le bande a 10 e 11 micron, attribuibili ai gruppi vinilici, bande attribuibili ad anelli ciclobutanici e la banda 15, 25 micron, dovuta alla presenza del vinilciclcesene. Il rapporto molare propilene etilene è circa uguale a uno. Il copolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es.3. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	15 Kg/cm^2
allungamento a rottura	540 %
modulo al 300%	9 Kg/cm^2
deformazione residua dopo rottura	10 %

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

1) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$ in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, e almeno due monomeri appartenenti a due o più delle classi costituite da dieni ciclici non coniugati, alchenilcicloalcheni, dialchenilcicloalcani, 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 di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$ in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e almeno due monomeri, ottenuti per dimerizzazione del butadiene e appartenenti a due o più delle classi costituite da dieni ciclici non coniugati, alchenilciclcalcheni, dialchenilcicloalcani.

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$ in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e almeno due monomeri ottenuti per dimerizzazione del butadiene e scelti nel gruppo costituito da cis-cis cicloottadiene 1,5, 4-vinilcicloesene-1, trans 1,2 divinilciclobutano.

4) Copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e almeno due monomeri, ottenuti per dimerizzazione del butadiene, scelti nel gruppo costituito da cis-cis cicloottadiene 1,5;4-vinilcicloesene-1, trans 1,2 divinilciclobutano.

5) Copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 4 contenenti meno del 20% in moli di dieni.

6) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si polimerizza la miscela di monomeri in fase liquida in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio

b) composti metallorganici di alluminio o berillio, o di complessi del litio e dell'alluminio la scelta dei rapporti tra i monomeri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo tali da condurre alla formazione di copolimeri amorfi.

7) Procedimento secondo al rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti tra: alogenuri, ossialogenuri e composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno e azoto, legato ad un gruppo organico.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti tra: tetracloruro e tetrabromuro di vanadio, tricloruro di vanadile, triacetilacetonato di vanadio, tribenzoilacetonato di vanadio, dia-

cetilacetonato, alogenoacetilacetonati, trialcoolati, alogeno alcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

10)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi.

11)Procedimento secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti (oo) dal gruppo costituito da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

12)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio o di complessi litio-alluminio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminioalchenili, alluminio alchileni, alluminiocicloalchili, alluminiociclo alchilalchili, alluminioarili, alluminioalchilarili, berillioalchili, litio alluminio tetraalchili, complessi di detti composti alluminio organici con basi di Lewis.

13)Procedimento secondo la rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio o di complessi litio-alluminio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trietile,

alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonoioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1,4 di (diisobutilalluminio) butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, litio-alluminio tetraesile, berillio dietile.

14) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra

a) composti di vanadio solubili in idrocarburi in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno o azoto legato a un gruppo organico

b) composti alluminio o berillio organici contenenti alogeno.

15) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -80 e 125°C.

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 14 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione sono condotte a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

17) Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 14 caratterizza

to dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetonato di vanadio, trialcoolati di vanadile, alogenoalcoolati 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 gruppo aromatico.

18)Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0.05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

19)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminiotrialchili 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.

20)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetonato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e le moli di triacetilacetonato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

21)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido e in assenza di solvente inerte.

22)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici.

23)Procedimento secondo la rivendicazione 22 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico inerte scelto tra butano, pentano, esano, eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.

24)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un solvente idrocarburico alogenato inerte rispetto al catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione.

25)Procedimento secondo la rivendicazione 24 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un solvente idrocarburico alogenato scelto tra cloroformio, tricloroetilene, clorobenzoli, tetracloroetilene.

26)Procedimento secondo la rivendicazione 6 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.

27)Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si polimerizza etilene, una o più alfa-olefina alifatica di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente fino a 6 atomi di carbonio e

almeno due monomeri scelti tra i prodotti di dimerizzazione del butadiene e contenuti in miscele di dimerizzazione termica e/o catalitica e/o miscele e/o frazioni di distillazione di esse.

28)Procedimento secondo la rivendicazione 27 caratterizzato dal fatto che i prodotti di dimerizzazione del butadiene sono scelti nel gruppo costituito da cis-cis cicloottadiene 1,5, 4-vinilcicloesene-1, trans 1,2 divinilciclobutano.

29)Procedimento secondo la rivendicazione 27 caratterizzato dal fatto che l'alfa-olefina è propilene.

30)Procedimento secondo le rivendicazioni 27 e 29 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

31)Procedimento secondo la rivendicazione 27 caratterizzato dal fatto che l'alfa-olefina è butene.

32)Procedimento secondo le rivendicazioni 27 e 31 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:25.

33)Copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare ottenuti secondo le rivendicazioni da 6 a 32.

34)Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 5 e 23 nel campo degli elastomeri.

35)Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 5

e 33 nel campo degli elastomeri dopo vulcanizzazione con mescole comprendenti zolfo.

36)Articoli sagomati, fogli, tubi, camer d'aria, fili elastici e simili costituiti da o comprendenti i copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 5 e 33 vulcanizzati con mescole a base di zolfo.

(°) A pag.3, riga 25, dopo la parola "del" aggiungere: butadiene ottenendo copolimeri che contengono in ciascuna macromolecola u-

(°°)A pag. 27, riga 10, dopo la parola "scelti" inserire: tra i soli organici,preferibilmente

Milano

FC/mf