

N. DI PROGETTO

N. DI CONCESSIONE

678665

14138462255

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

U.436

INVENZIONE INDUSTRIALE

- 4 GIU. 1963 VANNUCCHINI

COSENZA CANTIERO CON ARZELLO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	D. CONCESSIONE
1410362	15 MILANO	A 25401	137621101	
	2 15			

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI, 1.2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI OLEFINICI E PRODOTTO
MENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Autori: Natta Giulio, Mazzanti Giorgio,
Villatorta Alfredo, Santoni Guido, Tamburini

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Autotest speciali

Difformante stampo

12 DIC. 1964

Data di concessione

F.to A.I.P.



678665

U.436

Descrizione del trovato avuto 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 riguarda copolimeri sostanzialmente lineari, amorfici, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare di uno o più polieni policiclici a nuclei isolati con uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

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

Per copolimeri "sostanzialmente lineari" si intendono copolimeri esenti da o così poveri di lunghe ramificazioni da presentare proprietà, come in particolare un comportamento visco, praticamente identiche a quelle di un copolimero lineare, ad esempio un copolimero etilene-alfa-olefina.

La presente invenzione riguarda inoltre 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, alcheni cikloalcheni, di- o poli-alcheni cikloalcani e con dieni o polieni contenenti silicio.

I polieni ciclici impiegati, fino ad oggi, nella preparazione di copolimeri insaturi possedevano tutte le insaturazioni nello stesso anello, in quanto non si prevedeva ancora la possibilità di impiegare dieni o polieni contenenti le insaturazioni in cicli diversi e non condensati tra loro.

La possibilità di impiegare questo tipo di polieni era d'altra parte tutt'altro che ovvia.

Infatti, data la bassissima reattività dei doppi legami olefinici interni, non era prevedibile che questi polieni potessero copolimerizzare con etilene e/o con alfa-olefine e potesse ro, di conseguenza, entrare in percentuali apprezzabili nella catena del copolimero. Si sarebbe potuto inoltre supporre che la presenza di più nuclei potesse agire da impedimento sterico e annullare così del tutto la già scarsa reattività dei doppi legami contenuti nei cicli dei poliene.

Si è ora sorprendentemente trovato, secondo la presente invinzione, che impiegando particolari catalizzatori agenti con neg-

canismo di tipo anionico coordinato, in particolare catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici di alluminio, è possibile ottenere copolimori lineari, amorfì, ad alto peso molecolare di dieni o polieni policiclici a nuclei isolati, e contenenti le insaturazioni in nuclei diversi, con 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, detti copolimori essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazione o formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Dato che le olefine a doppi legami interni non sono in grado di omopolimerizzare le unità monomeriche del poliene policiclico non risulteranno mai direttamente concatenate fra di loro, ma saranno al contrario ben distribuite nella catena polimorica. Di conseguenza, saranno pure ben distribuite le insaturazioni.

Esempi non rostrittivi di polieni policiclici a nuclei isolati impiegabili secondo la presente invenzione sono:

Δ 2-2'-diciclopentenile, Δ 2-2'-dicicloesnile, Δ 3-3'-dicicloesnile, Δ 3-3'-diciclototenile,
(°)

Le olefine impiegabili, eventualmente insieme con etilene, (°)
con i polieni policiclici sono costituiti dallo alfa-olefine
di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico
contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, particolarmente propile

ne o butene-1.

Copolimerizzando, secondo la presente invenzione, una miscela dei suddetti monomeri, come ad esempio una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e Δ_{2,2'}-diciclopentenile, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in maniera casuale (con la condizione che non vi sono mai due unità di diciclopentenile consecutive) unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e diciclopentenile.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione del diene o poliene policiclico a nuclei isolati contiene ancora una, rispettivamente, più insaturazioni libere. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra infatti la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron).

Tali insaturazioni rappresentano punti reattivi per successive reazioni effettuate sul copolimero.

Esse permettono, ad esempio, la vulcanizzazione del copolimero mediante moscole contenenti zolfo, del tipo di quelle comunemente usate per le gomme a bassa insaturazione.

Oppure i doppi legami presenti nello macromolecolo possono, ad esempio in seguito ad ossidazione mediante ozono, dar luogo a gruppi polari, come ad esempio gruppi carbossilici, che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni (ad es. vulcanizzazione) ed essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero. (%)



I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000 e possono essere definiti di composizione praticamente omogenea.

Una conferma della omogeneità di tali copolimeri è data dalla facilità di ottenere, ad esempio nel caso di un terpolimero etilene-propilene- Δ 2-2'-diciclopentenile, prodotti ben vulcanizzati impiegando 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 sono ben distribuite lungo le catene.

I prodotti vulcanizzati così ottenuti, a differenza dei polimeri tal quali che sono completamente solubili in n-octano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici come idrocarburi alifatici e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi aromatici. I prodotti vulcanizzati presentano inoltre molto buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura.

I sistemi catalitici impiegabili nella preparazione dei copolimeri secondo la presente invenzione sono molto dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti negli idrocarburi che possono essere impiegati come mezzo di copolimerizzazione, come ad es. idrocarburi alifatici, cicloalifatici e aromatici, o sono preparati da composti metallor-

ganici dell'alluminio e da composti di vanadio.

Alla classe dei composti metallorganici di alluminio impiegabili, secondo la presente invenzione, nella preparazione del catalizzatore appartengono: alluminio trialchili, alluminio dialchilmونالogenuri, alluminio monoalchil diallogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchil-alchili, alluminio arili, alluminio alchilarili o complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

Esempi non restrittivi di composti metallorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori sono: alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmونocloruro, alluminio dietilmونoduro, alluminio diotilmونofluoruro, alluminio diisobutilmونocloruro, /alluminio isooesnilietile, 2-metil-1-4-di(diisobutilluminio)butano, alluminio tri(cicloetilpentile), alluminio tri-(dimetilciclopentile), alluminio trilonile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmونocloruro complessato con anisolo.

Preferribilmente per ottenere una più ristretta distribuzione di pesi molecolari sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi usabili come mezzo di copolimerizzazione.

Si impiegano pertanto gli alogenuri o gli ossialogenuri (co-

me 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. il triacetilacetonato, il tribenzoyl-acetonato di vanadio, il diacetilacetonato e gli alogeno acetilacetoniati, i trialecolati, e gli alogeno alcolati di vanadilo, i tetraidrofuranati, gli etrati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del tri- e tottacloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile. Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici come, ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio. Mentre con gli alogenuri ed ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti alluminio 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 alluminioorganici contenenti alogeno. Buoni risultati si ottengono anche impiegando composti alluminio organici e composti di V privi di alogeno, purchè la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione vengano effettuate in presenza di un idrocarburo alogenato che non è in grado di disattivare il catalizzatore (ad esempio tetrachloroetilene).

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 triacetilacetoneato di vanadio, diacetilacetoneato di vanadile, alogonacetilacetoni di vanadile, o in genere da un composto di vanadio in presenza di alluminicalchilalogenuri, 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 sopraindicate, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetoneato di vanadio, trialcolati di vanadile, o alogeno alcoolati di vanadile e da un alluminio alchilaolgenuro, 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 torsiarie 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 dietilmونocloruro ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$)

e triacotilacetato 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 idrocarburico alifatico, ciccloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, n-octano, cicloesane, toluolo, xilolo e loro miscele.

Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti rispetto al catalizzatore come ad es. cloroformio, tricloroetilene, clorobenzolo ecc.

Produzioni di copolimero particolarmente elevato 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 diene o poliene poli-

ciclico a nuclei isolati 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 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 aggiungendo periodicamente e continuamente i componenti del catalizzatore al sistema, 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. Nel caso che si producano copolimeri dell'etilene con un diene o poliene policiclico a nuclei isolati come ad es. Δ^{2-2'} diciclopentonile, 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 dione relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20%.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di un diene o poliene policiclico a nuclei isolati 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 ciò che corrisponde a un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa, in condizioni normali, inferiore, o al massimo uguale, a 1:1; 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. La composizione della corrispondente fase gassosa in condizioni normali è inferiore, o al massimo uguale, a 1:2.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel terpolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quantità di dione o poliено inferiore al 20% in moli.

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

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elasticci reversibili e, particolarmente, nel caso in cui siano impiegate nella mescola carichi rinforzanti, come il nororumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri citati per vulcanizzazione dei copolimeri della presente invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente, dato le loro elevate caratteristiche meccaniche, nel

la preparazione di articoli vari, quali ad esempio oggetti sgoniati, tubi, camere d'aria, fili elastici ecc.

Gli esempi che seguono servono a meglio illustrare l'invenzione, 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 e una capacità di 750 cm³, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e 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 (diametro 3,5 cm).

Nel reattore, mantenuto in atmosfera d'azoto, si introducono 100 cm³ di n-optano anidro e 20 cm³ di Δ 2-2'-diciclo-pentonile.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1. Tale miscela viene fatta passare con una velocità di 200

Nl/h. In palloncino da 100 cm³, mantenuto a -20°C, si preforma in atmosfera d'azoto il catalizzatore, facendo reagire in 30 cm³ di n-optano anidro, 4 millimoli di vanadio tetracloruro e 10 millimoli di alluminio triesido. Il catalizzatore così preformato viene quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h.

Dopo 5 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta median-



te aggiunta di 20 cm³ 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 essiccamiento in vuoto si ottengono 5,3 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avendo l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-octano bollente.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1 e che sono presenti doppi legami (banda a 6 micron).

100 parti in poso di copolimero etilene-propilene-Δ 2,2° di ciclo pentenile vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di acido laurilico, 1 parte di tetramotilitiuramedisolfuro a 0,5 parti di mercaptobenzetiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avendo le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 85 Kg/cm²

allungamento a rottura 420 %

modulo al 300 % 20 Kg/cm²

ESEMPIO 2

L'apparecchio di reazione è simile a quello descritto nell'esempio 1. Nell'apparecchio termostatato a ~20°C si introducono

no 100 cm^3 di n-eptano anidro e 20 cm^3 di $\Delta 2,2'$ -diciclopentenile. Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In pallencino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm^3 di eptano, 4 millimoli di venadio tetracloruro e 20 millimoli di alluminio dietilmecloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua a far circolare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 1 h dall'inizio, la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilemina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 10,6 g di prodotto solido, ammesso ai raggi X, avendo l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1 e che sono presenti doppi legami (banda a 6 micron).

Il copolimero etilene-propilene- $\Delta 2,2'$ -diciclopentenile viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dello esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avendo le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	$24,6 \text{ Kg/cm}^2$
-------------------	------------------------

~~allungamento a rottura~~ 340 %
modulo al 300 % 16 Kg/cm²

ESTEMPIO 3

L'apparecchio di reazione è simile a quello descritto nell'esempio 1.

Nell'apparecchio termostatato a -20°C, si introducono 100 cm³ di n-optano anidro e 20 cm³ di Δ 2,2'-diciclopentenilo.

Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molaro 4:1 che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di toluolo anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 14 millimoli di alluminiodietilmocloruro. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua a far circolare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 25 minuti dall'inizio, la reazione viene interrotta per aggiunte di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 gr. di fenil-beta-naftilamina.

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

Dopo essicciamento in vuoto si ottengono 8,1 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-optano bollente.

L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1 e che sono presenti doppi legami (banda a 6 micron).

Il copolimero etilene-propilene- Δ 2,2'-diciclopentenile viene vulcanizzato 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	470 %
modulo al 300 %	11,4 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	6 %

Se oltre agli ingredienti elencati nell'es. 1, si usano anche 50 parti in peso di nerofumo HAF e si esegue la vulcanizzazione nelle stesse condizioni dell'es. 1, si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	160 Kg/cm ²
allungamento a rottura	450 %
modulo al 300 %	108 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	14 %

RIVENDICAZIONI

- 1) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più polieni policiclici a nuclei isolati e contenenti le insaturationi in nuclei diversi con uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale R-CH=CH₂, dove R è



un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazione e formate da unità monomeriche derivate 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 $R-\text{CH}=\text{CH}_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e di un monomero scelto tra $\Delta 2-2'$ -diciclopentenile, $\Delta 2-2'$ -dicicloeseno, $\Delta 3-3'$ -dicicloeseno, -diciclotenile, (v°)

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e/o butene-1 e $\Delta 2-2'$ -diciclopentenile.

4) Procedimento per la preparazione di copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

- composti di vanadio
- composti metallorganici di alluminio.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di va-

nadio solubili in idrocarburi scelti dal gruppo costituito da alogenuri e ossialogenuri di vanadio, composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti dal gruppo costituito da: tetrachloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio^{VIIe)}, triacetilacetonato di vanadio, tribenzoylacetonato di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, alogenooacetylacetoniati di vanadile, trialcolati e alogencalcoclati di vanadile, tetraidrefuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetrachloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e, preferibilmente, del gruppo costituito da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trialchili, alluminio dialchilmونالogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchonili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchil

chili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi di composti alluminio-organici anzidetti con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

10) Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio scelti dal gruppo sostituito da: alluminio trifotile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmونocloruro, alluminio dietilmونioduro, alluminio dietilmونofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio butenildietile, alluminio iscesenildietile, 2-metil-1,4-di(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(ciclotrilpentile), alluminio tri-(dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anidrido.

11) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- un alogenuro o ossialogenuro di vanadio
- un composto metallorganico di alluminio.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- un eutecto di vanadic in cui almeno una delle valenze

del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico

b) un composto metallorganico di alluminio contenente alogenio.

13) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

a) un composto di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto legato a un gruppo organico;

b) un composto metallorganico di alluminio privo di alogeni la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione essendo effettuate in presenza di un composto idrocarburo alogenato.

14) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato

dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e +125°C.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 12 e 14 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminio alchilogenato

effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperatura compresa tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a par-

tire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetonato di vanadio, trialcooltati di vanadile, alogenoalcooltati di vanadile, a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra etori, tioetori, ammine terziarie, fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

18) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio dialchilmonealogenuro.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 4 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.

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

- 21) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomori allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.
- 22) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.
- 23) Procedimento secondo la rivendicazione 22 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi elifatici, ciccloalifatici, aromatici e loro miscele.
- 24) Procedimento secondo la rivendicazione 22 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente idrocarburico alogenato inerte rispetto al catalizzatore.
- 25) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con aggiunta periodica o continua di componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomori nella fase liquida.
- 26) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un poliene policilico e nuclei isolati con etilene o propilene, secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene o propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale

a 1:4.

- 27) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un poliene policiclico a nuclei isolati con etilene e butene-1, secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase liquida reagente è inferiore a, al massimo, uguale a 1:25.
- 28) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 4 a 27.
- 29) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 e 28.
- 30) Articoli sagomati, tubi, camere d'aria, fili elastici e simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 29.
- (e) A pag. 3, riga 21, dopo la parola "dicioloottenile" aggiungere: "2,2-bis(cicloesan-3-il)-propano, 1,4-bis(ciclopenten-2-il)-butano, 1,5-bis(ciclopenten-2-il)-pentano."
- (o) A pag. 3, riga 22, dopo la parola "etilene," aggiungere: "nella preparazione dei copolimeri"
- (oo) A pag. 4, riga 25, dopo il punto aggiungere: "Oppure i detti legami presenti nelle catene polimeriche possono essere utilizzati in reazione di addizione con idruri metallici, ad es. LiH, NaBH₄, AlH(C₄H₉)₂, ecc. I legami metallo-carbonio che così si formano possono a

loro volta servire per successive reazioni."

(~~xxxx~~) A pag. 6, riga 14 dopo la parola "diisobutilmonocloruro,
ro," inserire: "alluminio monoetildicloruro".

(V^o) A pag. 17, riga 11, dopo la parola "-diciocottenili," aggiungere: "2,2-bis(cicloesan-3-il)-propano,
1,4-bis(ciclopenten-2-il)butano, 1,5-bis(ciclopenten-
-2-il)pentano.

(VI^o) A pag. 18, riga 9, dopo la parola "vanadio," inserire:
"tricloruro di vanadile,".

Milano, 13 LUG 1962

FC/mf



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Robert Finzi

Stalo Snellig



I'Ufficiale Rogante