

DI BREVETTO

678563

NUM. DI CLASSE

10403

259

32

*Yard*

*A V A*



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

U. 440

INVENZIONE INDUSTRIALE

VARECCHI

20 SET. 1964

16495.62

CLASSE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	...	...	...
15 2	MILANO	15	A26420	17862	1110	

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDI  
MENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

*Invent. des.*

*Natta Giulio, Majanti Giorgio, Valvassori  
Santoni Guido, Cantili Majanti*

*Differenzia  
Pubblicazione*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali

data di concessione

11 DIC. 1964

*Fid. Ind.*



678563

16495-62

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 sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, nonché ad un procedimento per la loro preparazione mediante l'impiego di catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato.

In precedenza brevetti, o domande di brevetto, a nome della Richiedente è già stata descritta la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili per copolimerizzazione di etilene e/o alfa-olefine alifatiche con dieni e polieni idrocarburici. E' stata, in particolare, già descritta la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili di etilene e/o di alfa-olefine superiori con dieni coniugati, non coniugati, lineari o ciclici, con alchenilcicloalcheni, di- e polialchenilcicloalcheni, polieni policiclici a nuclei isolati e, infine, con dieni e polieni contenenti silicio.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile, impiegando particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, preparare una classe finora mai descritta in letteratura di copolimeri amorfi, insaturi, capaci di dare per vulcanizzazione elastomeri aventi

buone caratteristiche meccaniche.

In particolare, si è constatato, che impiegando catalizzatori preparati da composti di metalli di transizione del V° Gruppo e composti<sup>(o)</sup> è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra polieni policiclici a nuclei condensati, nei quali ciascuna coppia di nuclei condensati ha in comune due atomi di carbonio, 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, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazione e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Tali risultati non era prevedibile, in quanto si è constatato che i catalizzatori anionici coordinati usati per la copolimerizzazione secondo il presente trovato non sono atti a promuovere la omopolimerizzazione dei polieni policiclici appartenenti alla classe sopra descritta. Si sarebbe potuto pertanto pensare che questi monomeri non fossero neppure in grado di copolimerizzare con monomeri monoolefinici.

È quindi sorprendente il fatto che essi non solo siano in grado di dare copolimeri con etilene e/o alfa-olefine, ma diano anche luogo a prodotti suscettibili di trasformarsi per vulcanizzazione in elastomeri aventi buone caratteristiche meccaniche, impiegabili vantaggiosamente in tutti i campi applicativi

delle gomme naturali e sintetiche finora note.

Dato che i polieni policiclici impiegati, secondo la presente invenzione, non sono in grado di dare, come si è più sopra detto, omopolimeri, le loro unità monomeriche non risulteranno mai direttamente concatenate tra loro nella macromolecola del copolimero, ma saranno bensì ben disperse lungo le catene polimeriche.

Poiché ciascuna delle unità monomeriche del diene o poliene policiclico conserva nella catena copolimerica ancora una o, rispettivamente, più insaturazioni libere, ciò avrà come conseguenza che le insaturazioni saranno pure ben disperse.

In pratica, si è constatato che risultati particolarmente buoni sono ottenuti se si impiegano polieni policiclici in cui le insaturazioni non sono accumulate in un unico ciclo, ma sono distribuite in cicli diversi.

Esempi non restrittivi di polieni policiclici o nuclei condensati, impiegabili secondo la presente invenzione sono: biciclo [4, 3, 0] nonadiene 3-7 (4,7,8,9 tetraidroindene), biciclo [4, 3, 0] nonadiene 2-8 (6,7,8,9 tetraidroindene), biciclo [4, 3, 0] nonadiene 2-7 (4,5,8,9 tetraidroindene), biciclo [5, 5, 0] dodecadiene 2-7(8), biciclo [4, 2, 0] ottadiene 3-7, biciclo [3, 2, 0] eptadiene 2-6, triciclo [4, 2, 0<sup>2-5</sup>] ottadiene 3-7, 3-metilbicyclo (°°)

Questi monomeri possono essere facilmente preparati. Così ad esempio il 4,7,8,9 tetraidroindene può essere ottenuto per condensazione Diels-Alder da ciclopentadiene e butadiene.

Le olefine impiegate nella preparazione dei copolimeri con i polieni policiclici sono costituite da etilene e dalle alfa-olefine di formula generale  $R-CH=CH_2$ , in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, in particolare propilene e butene-1.

Copolimerizzando, ad esempio, una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e 4,7,8,9 tetraidroindene secondo le condizioni del processo oggetto del presente trovato, condizioni che verranno più avanti meglio specificate, si ottiene un prodotto il cui mezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in maniera eguale (con la condizione che non vi sono mai due unità di tetraidroindene consecutive) unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e tetraidroindene.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione del diene o poliene policiclico contiene ancora una o, rispettivamente, più insaturazioni libere.

L'esame mediante spettrografia infrarossa di questi copolimeri mostra infatti la presenza di insaturazioni (banda a circa 6 micron).

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

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

MONTEDISONI  
Società per Azioni - Via Salaria, 101 - Roma  
Dipartimento Chimica

*Aut. C. C.*  
*Careri*



Oppure i doppi legami presenti nelle macromolecole 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 con sostanze bivalenti) ed essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero.

I doppi legami possono anche essere utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad es.  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ecc. I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

I copolimeri secondo la presente invenzione possiedono una struttura sostanzialmente lineare, come è dimostrato dal fatto che essi presentano proprietà, come in particolare un comportamento viscoso, praticamente identiche a quelle di copolimeri lineari noti, ad es. di copolimeri stilene-alfa-olefine.

Il peso molecolare, determinato viscosimetricamente, dei copolimeri secondo la presente invenzione è superiore a 20.000.

La loro composizione può essere definita praticamente omogenea ed in essi le varie unità monomeriche sono distribuite in modo casuale, con la condizione che non vi sono mai due unità di poliene direttamente concatenate tra loro.

Una conferma della omogeneità di tali copolimeri è data dalla facilità di ottenere ad es. nel caso di un terpolimero stile-

ne-propilene-4,7,8,9 tetraidroindene, 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.

A conferma del fatto che le insaturazioni 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 completamente insolubili nei solventi organici, come idrocarburi alifatici, e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi aromatici.

Inoltre le gomme vulcanizzate così ottenute presentano molta buona 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 nella copolimerizzazione, come ad es. idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o loro miscele, e sono preparati da composti metallorganici di metalli del I, II, III Gruppo o da composti metallorganici complessi di metalli del I e III Gruppo e da composti di metalli di transizione del V Gruppo.

Si possono impiegare nella preparazione del catalizzatore, secondo il processo oggetto della presente invenzione composti metallo organici quali litio alchili, litio-alluminio tetraal-

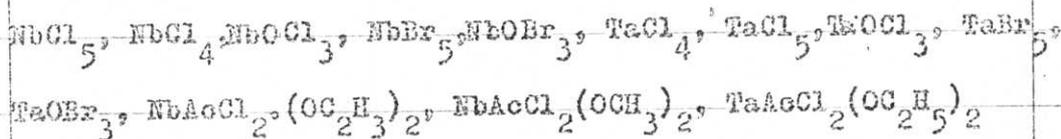
chili, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, alluminio trialchili, alluminio dialchilmonaalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili e complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli. Si possono pure impiegare composti metalorganici, in cui il metallo è legato con valenze principali, oltre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, come alluminio dialchilalossidi e alluminio alchilalossi alogenuri.

Esempi non restrittivi di composti metallorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori sono: litio butile, litio-alluminio tetrabutile, litio-alluminio tetracile, litio-alluminio tetrattile, berillio dimetile, berillio metilcloruro, berillio dietile, berillio di-n-propile, berillio diisopropile, berillio di-n-butile, berillio di-t-butile, berillio difenile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio trisile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonocloruro, 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 tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)

alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobu-  
tilmonocloruro complessato con anisolo, alluminio monocloromo-  
noetilossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietila-  
nilossido, alluminio monocloro monopropil monopropossido, allu-  
minio monocloro monopropil monoetossido.

Assieme ai composti metallorganici sopra specificati si impie-  
gano, come si è dianzi detto, composti di metalli di transizio-  
ne del V° Gruppo del Sistema Periodico in particolare compo-  
sti di niobio, tantalio o vanadio.

I composti di niobio e tantalio impiegabili sono gli alogenuri  
e gli ossialogenuri, e inoltre quei composti in cui il niobio  
o il tantalio sono legati almeno con una valenza ad un e-  
teroatomo, in particolare azoto od ossigeno, legato ad un  
gruppo organico. Esempi non restrittivi di tali composti sono:



(dove Ac è il radicale dell'acetilacetone).

In pratica si è tuttavia constatato che i migliori risultati  
si hanno, generalmente, impiegando nella preparazione del cata-  
lizzatore composti di vanadio.

Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del ca-

Istituto Nazionale per lo Studio e la Cura dei Tumori  
Via Venezian, 1 - 20133 Milano  
Tel. 02/574911

*Julius*  
*Karl*

catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi  
solubili come mezzo di polimerizzazione.

Si impiegano pertanto 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 e azoto) legato a un gruppo organico come  
ad es. il triacetilacetato, il tribenzoilacetato di vanadio,  
il diacetilacetato e gli alogenoacetilacetati, i triaccolati  
e gli alogenoalcolati di vanadilo, i tetraidrofuranati,  
gli eterati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del  
tri- e del tetracloruro di vanadio e del tricoloruro di vanadilo.

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili ne-  
gli 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 possi-  
bile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i  
composti metallorganici sopra menzionati, con i composti  
di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è sa-  
turata da un atomo di ossigeno od azoto legato ad un gruppo  
organico si è constatato che i migliori risultati si ottengo-  
no impiegando nella preparazione del catalizzatore composti  
metallorganici contenenti alogeno. Buoni risultati si ot-  
tengono anche impiegando composti alluminio organici e composti  
di V privi di alogeno, purché la preparazione del catalizzat-  
ore e/o la polimerizzazione vengano effettuate in presenza di

un idrocarburo alogenato che non è in grado di disattivare il catalizzatore (ad es. tetracloroetilene). Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra  $-80^{\circ}$  e  $125^{\circ}\text{C}$ .

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diaacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio<sup>(ccc)</sup> in presenza di alluminio alchilalogenuri, 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  $0^{\circ}\text{C}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $-10^{\circ}$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ .

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.

Quando si impiegano catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, triacetilati di vanadile, o alogeno acetilati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro, a temperature comprese tra  $0^{\circ}\text{C}$  e  $125^{\circ}\text{C}$ , 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 al

chilico ramificato o un nucleo aromatico.

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

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 o 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, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscela.

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

Velocità di copolimerizzazione particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i mono-

P. A. G. N. I. P. E. C. A. P. I. N. I.  
Società Anonima per Azioni  
Sede in Roma, viale Mazzini, 101  
Chiusura



meri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefine e di poliene policiclici/<sup>90</sup> 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 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 condensati, 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 elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di un diene o poliene policiclico a nuclei condensati con etilene

e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore e al massimo uguale a 1:4 ciò che corrisponde a un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa, in condizioni normali, inferiore e 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 e al massimo uguale a 1:20; la composizione della corrispondente fase gassosa in condizioni normali è inferiore e, al massimo, uguale a 1:1,5.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel terpolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quantità di diene e poliene 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 elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati, come si è più sopra detto, con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente, nel caso in cui si siano impiegati nella miscela cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano

anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri della presente invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche in tutti i campi di applicazione delle gomme naturali e sintetiche come ad esempio nella preparazione di articoli vari, quali ad es. oggetti sagomati, tubi, fili elastici, camere d'aria, 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 cm<sup>3</sup> munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, immerso in 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 120 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 10 cm<sup>3</sup> di 4,7,8,9 tetra-idroindene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:8, che viene fatta circolare con una velocità di 200 ml/h.

In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di va-



in elastomero non vulcanizzato.

Il campione mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda a 6,17 micron) di gruppi carbonilici (banda a 7,25 micron) e di sequenze metilene di diversa lunghezza (bande comprese tra 13,3 e 13,8 micron).

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

Carico di rottura	17 Kg/cm <sup>2</sup>
Allungamento a rottura	320 %
Modulo al 300%	15,5 Kg/cm <sup>2</sup>
Deformazione residua a rottura	2 %

Se, oltre agli ingredienti sopra menzionati, si impiegano anche 50 parti in peso di nerofumo HAF, eseguendo la vulcanizzazione come sopra specificato, si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	114 Kg/cm <sup>2</sup>
Allungamento a rottura	220 %
Modulo al 100%	34,5 Kg/cm <sup>2</sup>
Deformazione residua a rottura	4 %

### ESEMPLO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1,

raffreddato a -20°C, si introducono 120 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 5 cm<sup>3</sup> di 4,7,8,9 tetraidroindene. Dal tubo d'ingresso del gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-

etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 ml/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si prepara il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro, 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 14 millimoli di alluminiodiethylsmecloruro. Il catalizzatore così preparato viene tenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua a far circolare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 400 ml/h. Dopo 5 minuti e 30 secondi dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> 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 g 7,9 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 la presenza di doppi legami (banda a 6,17 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1. Il terpolimero etilene-propilene-tetraidrocindene viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	13,2 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	320 %

modulo al 300%

11,5 Kg/cm<sup>2</sup>

deformazione residua a rottura

2 %

#### ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio n° 1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 2,5 cm<sup>3</sup> di 4,7,8,9 tetraidroindene. Dal tubo di ingresso dei gas si introduce una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:2, che viene fatto circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera di azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminiodiethylmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo due minuti e mezzo dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> 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 ottiene un prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1. Il terpolimero etilene-propilene-tetraidoindene viene vulcanizzato con la stessa

*Aut*  
*Car*



mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lamina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	45 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	380 %
modulo al 300%	15 Kg/cm <sup>2</sup>
deformazione residua dopo rottura	6 %

#### ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1 si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 1,5 cm<sup>3</sup> di 4,7,8,9 tetraidroindene. Dal tubo d'ingresso dei gas si introduce nell'apparecchio, mantenuto a temperatura ambiente, una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:4, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In un palloncino di 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a temperatura ambiente in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo quindici minuti dall'inizio, la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 4 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto

di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron).

Il terpolimero etilene-propilene-tetraidroindene 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	47,5 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	560 %
modulo al 300%	14 Kg/cm <sup>2</sup>

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

- 1) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più polieni policiclici e nuclei condensati <sup>( $\infty$ )</sup> in comune due atomi di carbonio, 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, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazione e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.
- 2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti 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 di un monomero scelto tra bicciclo

[4,3,0] nonadiene 3-7 (4,7,8,9 tetraidroindene), biciclo [4,3,0] nonadiene 2-8 (6,7,8,9 tetraidroindene), biciclo [4,3,0] nonadiene 2,7 (4,5,8,9 tetraidroindene), biciclo [5,5,0] dodecadiene 2-7(8), biciclo [4,2,0] ottadiene 3,7 biciclo [3,2,0] eptadiene 2-6, tricielo [4,2,0<sup>2-5</sup>] 3-7, 3-metil biciclo [4,3,0] nonadiene 3-8 (5-metil-4,7,8,9-tetraidroindene), 3-4 dimetil biciclo [4,3,0] nonadiene 3-7 (5,6-dimetil-4,7,8,9-tetraidroindene).

- 3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e/o butene-1 e biciclo [4,3,0] nonadiene 3-7.
- 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
  - a) composti di metalli di transizione del V Gruppo
  - b) composti metallorganici di metalli del I, II o III Gruppo o composti metallorganici complessi di metalli del I o III Gruppo.
- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio, niobio o tantalio.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal

fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio 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.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti dal gruppo costituito da tetracloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, triclorigerato di vanadile, triacetilacetato di vanadio, tribenzilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile, triacetilacetati e alogenacetilacetati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclorigerato di vanadile.

9) 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, dal gruppo costituito da triacetato, tribenzilacetato e tristearato di vanadio.

10) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici scelti dal gruppo costituito da: litio alchili, litio-alluminio tetraalchili, berillio dialchili, berillio

MONTEDISON  
Società per Azioni  
Sede in Milano, via Broletto, 15  
Capitale L. 1.000.000.000  
Chiusura



alchilalogenuri, berillio diarili, alluminio trialchili, alluminio dialchilmonaalogenuri, alluminio monoalchil dialalogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio ariili, alluminio alchilazili, composti in cui l'alluminio è legato oltre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, in particolare alluminio dialchilalcoassidi e alluminio alchilalcoassialogenuri e complessi composti di detti alluminioorganici con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

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

a) un alogenuro o ossialogenuro di vanadio

b) un composto metallorganico di un metallo del I, II, o III gruppo o un composto metallorganico complesso di metalli/ <sup>(oooo)</sup>

12) 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 contenente alogeno.

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

a) un composto di vanadio privo di alogeni 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 idrocarbureo alogenato.

14) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra  $-80$  e  $+125^{\circ}\text{C}$ .

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 14 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminioalchilalogeno effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e  $-80^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $-10$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ .

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetato di vanadio, trialcocilati di vanadile, alogenocilati di vanadile, e da un alluminioalchilalogeno a temperature comprese tra 0 e  $125^{\circ}\text{C}$  in presenza di almeno un agente complessante.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tiosteri, 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 alluminioalchilalogeno.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminiotrialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio.

die, il rapporto tra le moli di alluminio triacchile e le moli del composto di vanadio essendo comprese 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 dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

21) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri 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 alifatici, cicloalifatici, 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 monomeri nella fase liquida.

26) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un poliene policiclico a nuclei condensati con etilene e propilene secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e 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 condensati 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 o, al massimo uguale a 1:20.

28) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, 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 1-3 e 28.

30) Articoli, sgonfiati, tubi, camere d'aria, fili elastici e simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 29.

(\*) A pag. 2, riga 4, dopo la parola "composti" inserire:  
"metallorganici di metalli del I, II, III Gruppo o com-  
posti metallorganici complessi di metalli del I e III  
Gruppo,".

(\*\*\*) A pag. 3, riga 22, dopo la parola "3-metilbiciolo"  
inserire: " [4,3,0] nonadiene 3-8 (5-metil-4,7,8,9-  
-tetraidroindene), 3-4 dimetil biciolo [4,3,0] nonadie-  
ne 3-7 (5,6-dimetil-4,7,8,9-tetraidroindene).".

(\*\*\*\*) A pag. 11, riga 7, dopo la parola "vanadio" inserire:  
"(come ad es. oltre a quelli già citati,  $VOCl_4$  o  $VOCl_3$ )"

(\*\*\*\*\*) A pag. 22, riga 14, dopo la parola "condensati" in-  
serire: "nei quali ciascuna copia di nuclei conden-  
sati"

(\*\*\*\*\*) A pag. 27, riga 3, dopo la parola "metalli" aggiun-  
gere: "del I e III Gruppo.".

Milano, 17 AGO. 1962

FG/fg



**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



l'Ufficiale Rogante