

N. DI BREVETTO **6.75794** N. DI DOMANDA **264** ANNO **19257-62**

Gar
 GARRI
A *V*
A



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

INVENZIONE INDUSTRIALE u. 438

11 NOV. 1963

VANNUCCINI

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA					G. R.	T. R.
				G	M	ANNO	H	M		
1925762	MILANO	15	A27575289621115							
		2	15							

TITOLARE: MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO: LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO: COPOLIMERI OLEFINICI VULCANIZZABILI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Invent. del: Natta Giulio, Valrossi Alberto, Santoni Guido e Turba Vito

BOLLO ATTESTATO INTERNO

Annotazioni speciali

Data di concessione **19 NOV. 1964**

--	--	--	--	--

675



1925/1062

U.438

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione",

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

La presente invenzione ha per oggetto copolimeri di di- o poli-
alchenilbenzoli con etilene e una o più alfa-olefine alifati-
che superiori, sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso
molecolare, completamente solubili in solventi alifatici bollien-
ti, contenenti in ciascuna macromolecola unità monomeriche pro-
venienti da ciascuno dei monomeri impiegati e capaci di dare
mediante vulcanizzazione con mescole a base di zolfo elastome-
ri aventi buone proprietà meccaniche.

La presente invenzione riguarda inoltre un procedimento per
la preparazione dei copolimeri suddetti mediante l'impiego di
particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anio-
nico coordinato.

La preparazione di copolimeri di monomeri olefinici con alche-
nilbenzoli è già nota in letteratura.

Si è ad esempio descritta la preparazione di copolimeri di
stirolo e divinilbenzolo, ma i prodotti così ottenuti date le
loro scadenti proprietà (erano infatti materiali fragili, insol-
ubili e praticamente infusibili, non si prestavano ad un im-
piego pratico.

Nel brevetto U.S. 2.989.515 si è descritta la preparazione di copolimeri di uno o più monomeri olefinici con dialchenilbenzoli, in particolare con divinilbenzolo, mediante l'impiego di catalizzatori ottenuti, preferibilmente, da un composto di titanio e da un composto metallorganico di alluminio.

Anche in questo caso si ottenevano prodotti solo parzialmente solubili (e pertanto reticolati) capaci di divenire per riscaldamento materiali tenaci e duri adatti ad essere impiegati nel campo dei plastici.

Non era stata finora descritta nè tanto meno prevista la possibilità di ottenere per copolimerizzazione di etilene, una o più alfa-olefine alifatiche e di- o poli-alchenilbenzoli prodotti lineari, amorfi, solubili, adatti ad essere impiegati nel campo elastomerico in quanto capaci di dare per vulcanizzazione con mescole contenenti zolfo elastomeri aventi buone proprietà meccaniche.

Si è ora constatato secondo la presente invenzione che tali risultati possono essere sorprendentemente ottenuti se si impiegano nella copolimerizzazione catalizzatori ottenuti per reazione di composti di vanadio e composti metallorganici di alluminio o berillio.

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

I composti solubili di vanadio preferibilmente impiegati 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 ad un gruppo organico (come ad es. triacetilacetato e tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogeno acetilacetati, trialcoolati e alogenocalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati e chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e dei tricloruro di vanadile).

Si possono pure impiegare nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio insolubili negli idrocarburi, scelti preferibilmente fra i sali organici, come ad es. triacetato, tribenzato e tristearato di vanadio.

I composti metallorganici di alluminio o berillio impiegabili nella preparazione del catalizzatore, assieme ai composti di vanadio sopra indicati, sono preferibilmente scelti tra: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchilidialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri.

Come esempi non restrittivi dei composti metallorganici sopra indicati si possono citare: alluminio trietile, alluminio tri-

isobutile, alluminio trisile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetilcloruro, alluminio buteni dietile, alluminio isoesanildietile, 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, berillio dietile, berillio monocloruro.

Si possono pure impiegare composti metallorganici 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 ad es. alluminio dialchilalossidi e alluminio alchilalossialogenuri. Esempi di tali composti sono: alluminio monocloro monoetilmonocetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamilossido, alluminio monocloromonopropilmonopropossido, alluminio monocloromonopropilmonocetossido.

I sistemi catalitici così ottenuti sono molto dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti negli idrocarburi che possono essere impiegati come solvente nella copolimerizzazione, come ad es. n-eptano, benzolo, toluolo o loro miscele.

Si è ora constatato che, mentre con gli alogenuri ed ossialo-



genuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti organometallici 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 i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti organometallici contenenti alogeno. Buoni risultati si ottengono anche impiegando composti organometallici di alluminio e composti di vanadio privi di alogeni, 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 es. tetracloroetilene).

Si è inoltre constatato che nel caso che il di- o poli-alchilbenzolo da copolimerizzare, secondo la presente invenzione, con etilene e una o più alfa-olefine superiori contenga nelle catene laterali doppi legami in posizione alfa-beta rispetto all'anello benzenico è preferibile impiegare sistemi catalitici che non abbiano attività cationica (ad es. sistemi catalitici preparati da composti alluminio organici privi di alogeni).

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

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato e alogenacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminodiarchilmonocicloenuri, per ottenere elevate produ-

zioni 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 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 caso delle basse temperature sopra indicato, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, trialcolati o alogeno alcolati di vanadile e da alluminio alchilalogenuri a temperature comprese tra 0 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 fra 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 stesso.

Secondo la presente invenzione si è trovato che, impiegando ad esempio alluminio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di

vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio è compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4. Impiegando invece alluminio dietilmonocloruro ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) e triacetilacetato di vanadio (VAc_3) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, eptani, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele. Possono esser impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati che nelle condizioni di polimerizzazione non interagiscono con il catalizzatore, come ad es. cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzoli, ecc.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate per unità di peso di catalizzatore possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefine e di di- o polialceniilbenzolo 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.

Esempi non restrittivi di di- o polialchenilbenzoli impiegabili nella preparazione dei copolimeri secondo la presente invenzione sono: divinilbenzoli, trivinilbenzoli, diallilbenzoli, allilpropenilbenzoli, vinilpropenilbenzoli.

Si è in pratica constatato che risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando di- o polialchenilbenzoli in cui almeno uno dei doppi legami sia di tipo vinilico.

Le olefine impiegabili, insieme con etilene e con i di- o polialchenilbenzoli sopra indicati, 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. Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando propilene o/o butene-1.

Ad esempio, per copolimerizzazione di una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e p-diallilbenzolo, secondo le condizioni del processo oggetto del presente trovato, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione completamente solubile in n-octano bollente, costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in maniera casuale, u-



unità monomeriche di etilene, propilene (e/o butene-1) e p-dililbenzolo.

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

Per ottenere copolimeri amorfi di un di- o polialchenilbenzolo 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 ad 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 pieghi 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 o al massimo uguale a 1:15.

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

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione del di- o polialchenilbenzolo contiene ancora una o, rispettivamente, più insaturazioni libere.

Ciò è per esempio dimostrato dal fatto che nel caso di copolimeri ottenuti da di- o polialchenilbenzoli in cui i doppi legami sono di tipo vinilico, si riscontrano nello spettro infrarosso nei copolimeri stessi bande a 10 e 11 micron attribui-

bili alla presenza di gruppi vinilici.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono una struttura sostanzialmente lineare; essi sono cioè completamente privi o così poveri di lunghe ramificazioni da presentare proprietà, come in particolare un comportamento viscoso, praticamente identiche a quelle di noti copolimeri lineari, ad esempio di un copolimero lineare etilene-propilene.

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 prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente di quelle a basso contenuto di insaturazione, come ad es. gomma butilo. Ciò dimostra anche 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 e sono rigonfiati in modo limitato da alcuni solventi aromatici.

I copolimeri tal quali, cioè quando non sono vulcanizzati, presentano proprietà comuni a tutti gli elastomeri non vulcanizzati nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

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

Le loro buone proprietà meccaniche fanno sì che essi possano essere vantaggiosamente impiegati, al pari di tutte le altre gomme sintetiche, nel campo degli elastomeri e, in particolare, nella preparazione di tubi, camere d'aria, fili elastici ecc.

ESSEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di 750 cm^3 , munito di agitatore e di tubo 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 200 cm^3 di n-eptano anidro e 40 cm^3 di m-divinilbenzolo.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-stilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3 , mantenuto a -20°C in atmosfera d'azoto, si preforma il catalizzatore, facendo reagire, in 30 cm^3 di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio triosile. 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 400 Nl/h. Dopo 1 ora dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbutto 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 7,2 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-esano bollente.

Nello spettro infrarosso del prodotto sono presenti le bande a 10 e 11 micron, attribuibili alla presenza di gruppi vinilici. Il rapporto molare etilene-propilene è di 1:1.

100 parti in peso di copolimero etilene-propilene-divinilbenzolo 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, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro e 0,5 parti il 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	70 Kg/cm ²
allungamento a rottura	400 %
modulo al 300%	17 Kg/cm ²

ESEMPIO 2

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



mostatato a -20°C , si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 5 cm^3 di p-diallilbenzolo. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 ml/h . In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore operando a -20°C in atmosfera d'azoto, 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 pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa ad una velocità di 400 ml/h . Dopo 2 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato ed isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 5,1 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 in rarrozza mostra la presenza di insaturazioni di tipo vinilico (bande a 10 e 11 micron) e di anelli fenilici. Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1/1. 100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene-diallilbenzolo vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 0,5 parti di antiossidante 2246 (2,2 metilone-bis(4-metil-6-terz.butilfenolo)), 5 parti di ossido di zinco, 1,5 parti di zolfo, 1,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti ad una temperatura di 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	30 Kg/cm ²
allungamento a rottura	420 %
modulo al 300%	14 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	2 %

ESEMPLO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 2,5 cm³ di p-diallilbenzolo.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si prepara il catalizzatore, operando a -20°C, in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di toluolo anidro, 0,7 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 3,5 millimoli di alluminio-dicloruro. 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 la miscela etilene-propilene con una velocità di 400 Nl/h. Dopo 7 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Do

po essiccamento in vuoto si ottengono 5,5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avento l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni di tipo vinilico (bande a 10 e 11 micron) e di anelli fenilici. Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1.1.

Il terpolimero etilene-propilene-diallilbenzolo viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.2.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	37 Kg/cm ²
allungamento a rottura	460 %
modulo al 300%	18 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	12 %

ESEMPPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostato a -20°C e contenente 200 cm³ di n-eptano anidro, si introducono 2,5 cm³ di p-diallilbenzolo. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm³, termostato a -20°C, si preforma il catalizzatore, operando in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di tetracloro

ro di vanadio e 1,25 millimoli di alluminio triesile. 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 400 Nl/h. Dopo 4 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ 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 6 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra che sono presenti insaturazioni di tipo vinilico (banda a 10 e 11 micron) e anelli fenilici e che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

Il terpolimero etilene-propilene-diallilbenzolo viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.2.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	57 Kg/cm ²
allungamento a rottura	430 %
modulo al 300%	18 Kg/cm ²

ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.2, termostato a +25°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 2,5 cm³ di p-diallilbenzolo. Dal tubo d'ingresso dei gas si



fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si prepara il catalizzatore, operando a 25°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminiodiisilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua a fare circolare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h.

Dopo 10 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il polimero viene depurato ed isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 6,4 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni di tipo vinilico. Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

Il copolimero etilene-propilene-diallilbenzolo viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es.2. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	70 Kg/cm ²
allungamento a rottura	380 %
modulo al 300%	23 Kg/cm ²

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

- 1) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, completamente solubili in solventi alifatici bollenti, contenenti in^(o) /ciascuno dei monomeri impiegati, capaci di dare per vulcanizzazione con rescole a base di zolfo prodotti elastomerici, di uno o più di- o polialchenilbenzoli con etilene e una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.
- 2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche di etilene, una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e di uno o più di- o polialchenilbenzoli in cui almeno uno dei doppi legami è di tipo vinilico.
- 3) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche di etilene, una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e di uno o più di- o polialchenilbenzoli scelti dal gruppo costituito da divinilbenzoli, trivinilbenzoli, diallilbenzoli, allilpropenilbenzoli, vinilpropenilbenzoli.
- 4) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un ca-

talizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio

b) composti metallorganici di alluminio o berillio.

- 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 vanadio solubili in idrocarburi, scelti dal gruppo costituito da alogenuri e ossialogenuri di vanadio e composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico.
- 7) 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, tribenzoato e tristearato di vanadio.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili,

complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, composti in cui il metallo è legato, oltre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, in particolare alluminio dialchilalossidi e alluminio alchilalossialogenuri.

- 9) 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 alluminio o berillio.
- 10) 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 ad un gruppo organico,
 - b) un composto metallorganico di alluminio o berillio contenente alogeno.
- 11) 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 le valenze del metallo sono saturate da un eteroatomo, in particolare _____ ossigeno o azoto, legato ad 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 idrocarburico alogenato.

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

13) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminio alchilalogenuro effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C , preferibilmente tra -10 e -50°C .

14) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 10 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetone di vanadio, triaccolati di vanadile, alogenolcolati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante.

15) Procedimento secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie, fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 14 e 15 caratterizza

to dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

17) 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.

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

19) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.

20) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte rispetto al catalizzatore scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici e tra i solventi idrocarburici alogenati.

21) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzata 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.

- 22) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un di- o poli-alchenilbenzolo 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.
- 23) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un di- o polialchenilbenzolo 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.
- 24) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 4 a 23.
- 25) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo la rivendicazioni 1-4 e 24.
- 26) Articoli sagomati, tubi, camere d'aria, fili elastici costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 25.
- (°) A pag. 18, riga 4, dopo la parola "in" inserire: "ciascuna macromolecola unità monomeriche provenienti da".

Rilano, 28 SET. 1962

FC/mf



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto Maria Albertoni Rossi



l'Ufficiale Rogato