



19693568 U.450

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici vulcanizzabili 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 polimeri olefinici sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, nonché ad un procedimento per la loro preparazione mediante catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato.

La preparazione di copolimeri amorfi insaturi è già stata descritta in precedenti brevetti, o domande di brevetto, a nome della Richiedente. In particolare è già stata descritta la preparazione di copolimeri amorfi di etilene, una o più alfa-olefine alifatiche ed un terzo monomero scelto tra:

- a) alchenilcicloalcheni
- b) omega-alchenilpolicicloalcheni
- c) polieni policiclici a nuclei condensati, nei quali le coppie di nuclei condensati hanno in comune 2 atomi di carbonio
- d) diolefine a ponte endometilenico.

Non era stata invece né prevista né indicata fino ad ora la possibilità di preparare copolimeri nelle cui macromolecole, accanto ad unità monomeriche di etilene e/o di un^o o più

alfa-olefine, fossero presenti unità monomeriche scelte tra almeno due delle classi di monomeri insaturi sopra elencati.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile preparare copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, e almeno due monomeri appartenenti a due o più delle classi costituite da:

- alchenilcicloalcheni
- omega-alchenilpolicicloalcheni
- polieni policiclici a nuclei condensati, nei quali le coppie di nuclei condensati hanno in comune 2 atomi di carbonio
- diolefine a ponte endometilenico.

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

1-vinilcicloesene-1; 4-vinilcicloesene-1; 1-esene-5-il-cicloesene-1; 3-metil-4-allilcicloesene-1; 1-buten-3-il-cicloesene-1; 1-allilcicloesene-1; 3-buten-3-il-ciclopentene-1; 1-penten-4-il-ciclopentene-1; 3-metil-1-buten-3-il-ciclopentene-1; 2,3,3-trimetil-4-vinilciclopentene-1; 3,4-dimetil-5-vinilcicloesene-1; 3,5-dimetil-4-vinilcicloesene-1.

Tra i monomeri facenti parte della classe indicata come

omega-alchenilpolicicloalcheni si possono citare:

2-vinilbicyclo [2,2,1]eptene-5; 2-buten-3'-il-bicyclo [2,2,1]
eptene-5; 2-allilbicyclo [2,2,1]eptene-5; 2-vinilbicyclo [2,2,2]
ottene-5; 2-vinil-1,4-endometilen-1,2,3,4,5a,8,8a ottaidro-
naftalina.

Tra i monomeri facenti parte della classe indicata come po-
lieni policiclici a nuclei condensati, nei quali le coppie
di nuclei condensati hanno in comune due atomi di carbonio,
si possono citare:

4,7,8,9 tetraidroindene (bicyclo [4,3,0] nonadiene 3-7);
4,5,8,9 tetradroindene (bicyclo [4,3,0] nonadiene 2-7) ;
6,7,8,9 tetraidroindene (bicyclo [4,3,0] nonadiene 2-8) ;
bicyclo [5,5,0] dodecadiene 2-7 (8); bicyclo [4,2,0] otta-
diene 3-7; bicyclo [3,2,0] eptadiene 2-6.

Tra i monomeri facenti parte della classe indicata come dio-
lefine a ponte endometilenico si possono citare:

diciclopentadiene, norbornadiene 2-5, 2-metilen-norbornene-5.

E' noto che quattro tipici esponenti delle classi di monome-
ri sopra indicati, e precisamente 4-vinilcicloesene-1, 2-vi-
nilbicyclo [2,2,1] eptene-1, 4,7,8,9 tetraidroindene e di-
ciclopentadiene si trovano in percentuali variabili in misce-
le ottenute per dimerizzazione termica mista del butadiene
e del ciclopentadiene (v. Plate e Belikova, Isv. Akad Nauk
SSSR, Otdel. Khim Nauk 1958; 1279; J. Obscc. Khimii 30,
3945 (1960).

Variando le condizioni operative, specialmente temperatura, pressione e durata della condensazione, le percentuali relative dei quattro dieni sopra detti variano entro larghi limiti. Ad esempio, riscaldando quantità equimolecolari di ciclo-pentadiene e butadiene in autoclave a 145°C e 60 atmosfere per 3 ore, si ottiene un prodotto nel quale i quattro dieni sopracitati sono presenti nelle seguenti percentuali relative:

4-vinilciclossene-1	23 %
2-vinilbicciclo [2,2,1] eptene-2	19,3 %
4,7,8,9 tetraidroindene	7,7 %
diciclopentadiene	50 %

Invece, riscaldando diciclopentadiene e butadiene in rapporto molare 2:1 a 225°C e 60 atmosfere per 4 ore, si ottiene un prodotto nel quale il 2-vinilbicciclo [2,2,1] eptene-5 è assente e gli altri tre dieni sopra citati sono presenti nelle seguenti percentuali relative:

4-vinilciclossene-1	25 %
4,7,8,9 tetraidroindene	66,5 %
diciclopentadiene	8,5 %

Vantaggiosamente, secondo la presente invenzione, si è pertanto trovato che è possibile copolimerizzare uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche con le miscele di monomeri ottenuti per dimerizzazione mista del ciclo-pentadiene e del butadiene, ottenendo copolimeri formati da unità monomeriche derivanti da tutti i monomeri impie-

Chimica
 N
 1



gati.

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

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

Un altro vantaggio si ha per la presenza del vinilcicloesene nelle miscele dei monomeri che vengono impiegate. Infatti il vinilcicloesene, pur non abbassando apprezzabilmente le rese di polimerizzazione, abbassa il peso molecolare e consente di ottenere copolimeri con viscosità Mooney sufficientemente bassa e buona lavorabilità.

Oltre a miscele ottenute per dimerizzazione mista del butadiene col ciclopentadiene, si possono impiegare frazioni ottenute per distillazione delle miscele di dimerizzazione e contenenti solo alcuni dei dieni sopra menzionati. Ad

esempio, le frazioni bassobollenti contengono essenzialmente vinilcicloesene e vinilbicioleptene, mentre le frazioni altobollenti contengono essenzialmente tetraidroindene e di-
ciclopentadiene.

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

I copolimeri della presente invenzione possiedono un peso molecolare viscosimetrico superiore a 20.000 e possono essere definiti di composizione praticamente omogenea. Una conferma di tale omogeneità è data dalla facilità di ottenere prodotti ben vulcanizzati impiegando le mescole e le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazione, come ad es. gomma butile. Ciò dimostra che le insaturazioni, e cioè le unità monomeriche provenienti dalle diolefine impiegate, sono ben distribuite lungo la catena.

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

Inoltre le gomme vulcanizzate così ottenute presentano molto

buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura.

I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono molto dispersi, o amorfi colloidamente dispersi o completamente disciolti, negli idrocarburi che possono essere impiegati come solvente dei monomeri nella copolimerizzazione, come ad es. n-eptano, benzolo o toluolo o loro miscele, e sono preparati mescolando composti metallorganici dell'alluminio con composti di vanadio.

I composti metallorganici di alluminio impiegati nella preparazione del catalizzatore secondo il processo oggetto della presente invenzione sono preferibilmente scelti dal gruppo costituita da: alluminio trialchili, alluminio dialchilmoncalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminiocicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli.

Si possono pure impiegare composti metallorganici nei quali 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 esempio alluminio dialchilalcoossidi e alluminio alchil-alcoossilogenuri.

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzato

ri citiamo i seguenti:

alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio trise-
sile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonociodu-
ro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonoclo-
ruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio butenildie-
tile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1-4 di (diisobu-
tilalluminio)butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), allu-
minio tri(dimetilciclopentilmetile), alluminio trifenile,
alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil) al-
luminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobu-
tilmonocloruro complessato con anisolo, alluminiomonocloro-
monoetilmonoetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio
dietilamilossido, alluminio monocloromonopropilmonopropossi-
do, alluminiomonocloromonopropil monoetossido.

Preferibilmente, per ottenere una più ristretta distribuzio-
ne di pesi molecolari sono impiegati nella preparazione del
catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarbu-
ri usati come solvente nella copolimerizzazione.

Si impiegano pertanto gli alogenuri e gli ossialogenuri
(come ad es. VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) e quei composti in cui almeno
(*)
/ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico (come ad
es. il triacetilacetato, il tribenzoil-acetato di vana-
dio, il diacetilacetato, gli alogeno acetilacetati, i
trialcoolati e gli alogenoalcoolati di vanadile, i tetra-
idrofuranati, gli eterati, gli aminati dei tri- e tetraclo-



ruro di vanadio e del triclorigerato di vanadile, i piridinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclorigerato di vanadile). Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici e preferibilmente dal gruppo costituito ad esempio, da triacetato, tribenzoato e tri-stearato di vanadio.

Si è constatato che, mentre con gli alogenuri od 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 i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti alluminio organici contenenti alogeno. Buoni risultati si ottengono anche impiegando composti alluminio organici 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 sia in grado di disattivare il catalizzatore (ad es. tetracloroetilene).

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 triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenocacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di

vanadio 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°C e -80°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicate, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, o alogenocoolati di vanadile e da alluminio alchilalogenuri a temperature comprese tra 0°C e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessanti scelti tra gli eteri, tioeteri, ammine terziarie o fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico. La quantità di agente complessante è preferibilmente compresa 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.

Secondo la presente invenzione si è trovato che impiegando ad es. 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. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi ^(**)

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 una 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 esempio da butano, pentano, eptani, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele.

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 dieni da copolimerizzare mantenute 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 ad elevate velocità spaziali. Variando la composizione della miscela di monomeri si può variare entro ampi limiti la composizione dei copolimeri. Malgrado la diversa reattività dei dieni che costituiscono la miscela di dimerizzazione mista del butadiene col ciclo pentadiene, è possibile ottenere un copolimero contenente unità monomeriche di ciascuno dei dieni presenti, negli stessi rapporti corrispondenti alla miscela grezza di dimerizzazione, quando si operi in modo continuo alimentando nel reattore una quantità della miscela dei dimeri corrispondente alla quantità che si vuole introdurre nel copolimero e inoltre si ricicli tutta la quantità dei dimeri non polimerizzati.

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

Dato che la reattività del propilene e dei dieni è notevolmente minore di quella dell'etilene, è possibile ottenere



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

Un'altra possibilità consiste nell'alimentare inizialmente una miscela monomerica nella quale i componenti stiano tra loro in rapporti tali da fornire un copolimero in cui i dieni siano presenti in concentrazioni relative uguali a quelle che si hanno nella miscela di dimerizzazione mista e quindi nell'alimentare la miscela di dimerizzazione stessa. Impiegando un procedimento di questo tipo si raggiungono nel reattore immediatamente condizioni di stazionarietà.

Nei casi che si vogliano ottenere copolimeri amorfi costituiti da etilene, propilene e due o più dieni delle classi sopracitate, 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, di 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 1:2. Il corrispondente rapporto molare tra etilene e butene nella fase gassosa è di 1:1,5. Risulta generalmente conveniente introdurre per copolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quanti-

tà totale di dieni 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 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 mescola cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura. I prodotti vulcanizzati possono essere vantaggiosamente impiegati nella fabbricazione di manufatti vari quali ad esempio fogli, tubi, nastri, camere d'aria, fili elastici ecc. Gli esempi che seguono illustrano meglio il trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

Esempio 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm e una capacità di 700 cm³, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, immerso in un bagno termostatico a -20°C.

Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). Nel rea

tore, mantenuto in atmosfera d'azoto, si introducono 120 cm³ di n-eptano e 7,5 cm³ di una frazione di una miscela ottenuta per codimerizzazione termica del ciclo-pentadiene col butadiene.

Tale frazione contiene 4,7,8,9 tetraidrocindene e 2-vinil biciclo [2,2,1] eptene-5 in rapporto volumetrico 14:1.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-stilene in rapporto molare 8:1 che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In un palloncino da 100 cm³, mantenuto a -20°C, si preforma in atmosfera d'azoto il catalizzatore, facendo reagire, in 30 cm³ di toluolo, 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 14 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene lasciato invecchiare a -20°C per 5 minuti e viene successivamente 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 30 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 in imbuto separatore, in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e coagulate in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 6,55 di prodotto

solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-apta
no bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcaniz-
zato.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presen-
za di una banda a 14 micron, che indica la presenza di vi-
nilbiciicloeptene, di una banda a 15 micron, che indica la
presenza di tetraidroindene, della banda a 7,25 micron, do-
vuta ai gruppi metilici, e di bande nella zona tra 13 e
13,8 micron, dovute a sequenze metileniche di diversa lun-
ghezza.

100 parti in peso di copolimero vengono mescolate, su un me-
scolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-
naftilamina, 2 parti di zolfo, 3 parti di ossido di zinco,
1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercap-
tobenzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per
60 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti ca-
ratteristiche:

carico di rottura	20,6 Kg/cm ²
allungamento a rottura	280 %
modulo al 100 %	5,5 Kg/cm ²
deformazione residua a rottura	2 %

Esempio 2

In un apparecchio simile a quello descritto nell'es. 1 ma
avente una capacità di 1000 cm³ e un diametro di 7,5 cm,



termostato a -20°C si introducono 700 cm^3 di n-eptano anidro e $1,5\text{ cm}^3$ di una frazione di miscela di codimerizzazione termica del ciclopentadiene e del butadiene.

Tale frazione contiene 2-vinil biciclo [2,2,1] eptene-5 e diciticlopentadiene in rapporto volumetrico 1:2,7.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1 che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h . In palloncino da 100 cm^3 , mantenuto in atmosfera d'azoto si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire in 30 cm^3 di n-eptano anidro 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio dietil-monocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h . Dopo sei minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 38 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 una banda a 14 micron, che indica la presenza di vinilbicycloep-tene, una banda a 14,5 micron, dovuta alla presenza del diciticlopentadiene, una banda a 7,25 micron, dovuta alla presen-

za di gruppi metilici, e bande tra 13 e 13,8 micron, dovute a sequenze metileniche di diversa lunghezza. Il copolimero 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	25,5	Kg/cm ²
allungamento a rottura	520	%
modulo al 300 %	14,5	Kg/cm ²
deformazione residua a rottura	16	%

Esempio 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 2, termostato a -20°C, si introducono 700 cm³ di n-eptano anidro e 2,5 cm³ di una frazione di una miscela ottenuta per codimerizzazione termica del ciclopentadiene col butadiene, e contenente dicitclopentadiene e 4,7,8,9 tetraidroindene in rapporto volumetrico 1:4.

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 preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminodietilmonocloruro. 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 9 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. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 21 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di dicitlopentadiene (banda a 14,5 micron) e di tetraidroindene (banda a 15 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

Il copolimero etilene-propilene - dicitlopentadiene - 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	48,5	Kg/cm ²
allungamento a rottura	520	%
modulo al 300 %	21	Kg/cm ²
deformazione residua a rottura	10	%

Rivendicazioni

1. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale R-CH = CH₂, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1

a 6 atomi di carbonio, e almeno due monomeri appartenenti a due o più delle classi costituite da alchenil-cicloalcheni, omega-alchenilpolicicloalcheni, polieni policiclici a nuclei condensati, nei quali le coppie dei nuclei condensati hanno in comune due atomi di carbonio, dieni a ponte endometilenico, detti copolimeri essendo costituiti sostanzialmente da macromolecole insature, in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH = CH_2$ in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e almeno due monomeri, contenuti in miscele di codimerizzazione di ciclopentadiene e butadiene e scelti nel gruppo costituito da 4-vinilcicloesene-1, 2-vinibiciclo [2,2,1] eptene-1, 4,7,8,9 tetraidroindene, diciticlopentadiene.

3. Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e almeno due monomeri, contenuti in miscele di codimerizzazione di ciclopentadiene e butadiene, scelti nel gruppo costituito da 4-vinilcicloesene-1, 2-vinilbiciclo [2,2,1] eptene tetraidroindene, diciticlopentadiene.

4. Copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 contenenti



meno del 20 % in moli di dieni.

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

- a) composti di vanadio
- b) composti metallorganici di alluminio.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5 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 tra: alogenuri, ossi-alogenuri e composti 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 5 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.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio scelti dal gruppo costituito da: al-

luminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchil dialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi di composti alluminio-organici con basi di Lewis, preferibilmente deboli, composti alluminio organici nei quali 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, in particolare alluminiodialchilalcoossidi e alluminioalchilalcoossilalogenuri.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) composti di vanadio solubili in idrocarburi e contenenti alogeni
- b) composti alluminio organici.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) composti di vanadio solubili in idrocarburi in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un etero-atomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico
- b) composti alluminio organici contenenti alogeno.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio solubili in idrocarburi in cui

le valenze del metallo sono saturate da un eteroatomo in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico,

b) composti alluminio organici non contenenti alogeno, la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione essendo effettuate in presenza di un composto idrocarburico alogenato.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -80° e 125°C .

14. Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 13 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminioalchilalogenuro effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C , preferibilmente tra -10° e -50°C .

15. Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 13 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, alogenocalcolati di vanadile e da un alluminioalchilalogenuro, operando a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante scelto fra gli eteri,

tioeteri, ammine terziarie o fosfine trisostituite contenen-
ti almeno un gruppo alchilico ramificato o un gruppo aroma-
tico.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15 caratterizza-
to dal fatto che la quantità di agente complessante è com-
presa tra 0.05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenu-
ro.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato
dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da allumi-
nio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, il
rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del
composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5 preferibil-
mente tra 2 e 4.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato
dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da allu-
minio dietilmonocloruro 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 5 caratterizzato
dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di
monomeri allo stato liquido e in assenza di solventi inerti.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato
dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un
solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, ciclo

alifatici o aromatici e loro miscele.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente idrocarburico, alogenato inerte rispetto al catalizzatore.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si polimerizza 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 almeno due monomeri scelti tra i prodotti contenuti in miscele di codimerizzazione di butadiene e dicitclopentadiene e/o frazioni di distillazione di esse.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 23 caratterizzato dal fatto che l'alfa-olefina è propilene.

25. Procedimento secondo le rivendicazioni 23 e 24 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 23 caratterizzato dal fatto che l'alfa-olefina è butene-1.

27. Procedimento secondo le rivendicazioni 23 e 26 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:2.

28. Copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 5 a 27.

29. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri delle rivendicazioni 1-4 e 28.

30. Manufatti, tubi, fogli, nastri, fili elastici e simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 29.

(*) A pag. 8, riga 21 prima della parola "ossigeno" inserire: "una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare "

(**) A pag. 11, riga 7 dopo la parola "idrocarburi" aggiungere: "alogenati che nelle condizioni di polimerizzazione non interagiscono con il catalizzatore, come ad es. cloroformio, tricloroetilene, tetracloretilene, clorobenzoli ecc."

FC/ea Milano, 28 SET 1962



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto...
Alberto...

- 26 -



L'Ufficiale Registrato