

676810

N. DI COMANDA
20410-62

269

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

U. 443

INVENZIONE INDUSTRIALE

- 2 DIC 1963

Re
A

ROSA

2041062

TITOLARE

INDIRIZZO

TITOLO

C. C. (C. C. 00000)	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	C. C. (C. C. 00000)						
				G	M	ANNI	A	N		
15	MILANO		A28146	17	X	62	1	1	1	6
2	15									

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

COPOLIMERI OLEFINICI VULCANIZZABILI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Int. delegati: Natta Giulio
Massanti Giorgio
Pregaglia Gianfrancesco
Valvassori Alberto
Sartori Guido

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotationi speciali

Raffermato come è

28 NOV. 1964

11 GEN 1965



U.443

Descrizione del trovato avente per titolo:

676310

"Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione"

a nome: MONTECATINI Società 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 anionico coordinato. In precedenti 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 o polieni coniugati, non coniugati lineari o ciclici, con alchenilcicloalcheni, di- o polialchenilcicloalcani, polieni policiclici a nuclei isolati ed a nuclei condensati, o, infine, con dieni o polieni contenenti silicio. In particolare è già stata descritta la preparazione di copolimeri di etilene e/o alfa-olefine alifatiche con dieni o polieni ciclici non coniugati.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile preparare, impiegando particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, 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 vanadio e composti metallorganici o idruri di metalli del 1°, II, III Gruppo o composti metallorganici complessi ^(oo) di metalli del I e III Gruppo è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, di uno o più idrocarburi contenenti almeno un anello cicloeptatrienico 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.

Tale risultato non era prevedibile, in quanto si è constatato che i catalizzatori anionici coordinati usati per la copolimerizzazione secondo il presente trovato non sono generalmente in grado di promuovere la copolimerizzazione di diolefine cicliche coniugate con le alfa olefine alifatiche. E' quindi sorprendente il fatto che idrocarburi contenenti almeno un anello cicloeptatrienico 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. Esempi non restrittivi di idrocarburi contenenti anelli cicloeptatrienici impiegabili secondo la presente invenzione sono:

- a) cicloeptatrieni, alchilcicloeptatrieni e arilcicloeptatrieni
- b) idrocarburi policiclici a nuclei isolati contenenti almeno un nucleo cicloeptatrienico
- c) idrocarburi policiclici a nuclei condensati contenenti almeno un nucleo cicloeptatrienico.

Esempi non limitativi di idrocarburi della classe a) sono cicloeptatriene, metilcicloeptatriene, isopropilcicloeptatriene; 2, 3, 7, 7-tetrametilcicloeptatriene 1-3-5; 3,7,7-trimetilcicloeptatriene 1-3-5; _____
_____ 3,4,7,7-tetrametilcicloeptatriene 1-3-5; fenilcicloeptatriene.

Esempi non limitativi di idrocarburi della classe b) sono: cicloeptatrienilciclocicloeptatriene, cicloeptatrienilidencicloeptatriene, ciclopentadienilcicloeptatriene, ciclo-pentadienilidencicloeptatriene.

Esempi non limitativi di idrocarburi della classe c) sono: azulene e suoi alchilderivati.

Le olefine impiegabili nella preparazione dei copolimeri con idrocarburi contenenti nuclei cicloeptatrienici sono costi-

tuite 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 cicloeptatriene 1-3-5, secondo le condizioni del processo oggetto del presente trovato, condizioni che verranno più avanti meglio specificate, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in maniera casuale, unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e cicloeptatriene.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione dell'idrocarburo contenente nuclei cicloeptatrienici contiene ancora insaturazioni libere come risulta dall'esame mediante spettrografia infrarossa. Tali insaturazioni costituiscono punti reattivi per successive reazioni effettuabili sul copolimero.

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

Oppure i doppi legami presenti nelle macromolecole possono, ad es. in seguito ad ossidazione mediante ozono, dare luogo a gruppi polari, come ad es. gruppi carbonilici, che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni (ad es. vulcanizzazione con sostanze basiche



polivalenti) ad essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero.

I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad es. LiH , NaBH_4 , $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ecc.

I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

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 maniera casuale.

Una conferma della omogeneità di tali copolimeri è data dalla possibilità di ottenere, ad es. nel caso di un terpolimero etilene-propilene-cicloeptatriene, 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 copolimeri 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. n-eptano, benzolo o toluolo o loro miscele e sono preparati da composti metallorganici o idruri di metalli del I, II e III Gruppo o da composti metallorganici complessi o idruri complessi, di metalli del I e III Gruppo e da composti di vanadio.

Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore secondo il processo oggetto della presente invenzione: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoa-
alogenuri, alluminio monoalchil dialogenuri, alluminio alchilenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio alchilidruri/°^(°°°) complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, litio alchili, idruri di litio, litio-alluminio tetraalchili, litio-alluminio alchilidruri, litio-alluminio idruri, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco dialchili, zinco alchilalogenuri, zinco idruri, calcio idruri, cadmio dialchili, cadmio diarili,

composti metallorganici in cui il metallo è legato con valenze principali, non solo ad atomi di carbonio e alogeno, ma anche ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, quali alluminodialchilalossidi e alluminioalchilalossialogenuri. Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori citiamo i seguenti: alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonoidruro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio dietilmonofluoruro, 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 diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, alluminio dietilmonoidruro, alluminio diisobutil monoidruro, alluminio monoetildiidruro, litio butile, litioalluminio tetrabutile, litio alluminio tetraesile, litio alluminio tetrattile, litioalluminio diisobutil diidruro, berillio dimetile, berillio metilcloruro, berillio dietile, berillio di-n-propile, berillio diisopropile, berillio di-n-butile, berillio di-t.butile, berillio difenile, zinco dimetile, cadmio di-isobutile, cadmio difenile, alluminiomonocloro monoetil monoossido, alluminio

dietilpropossido, alluminio dietilamiolessidi, alluminio monocloro monopropilmonopropossido, alluminio monocloro monopropilmetossido.

In pratica, si è constatato che i migliori risultati si ottengono se si impiegano, nella preparazione del catalizzatore, composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio-alluminio.

Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi usabili come mezzo di copolimerizzazione.

Si impiegano pertanto nella preparazione del catalizzatore 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. triacetilacetato, il tribenzoilacetato di vanadio, il diacetilacetato e gli alogeni acetilacetati, i trialcolati e gli alogenocalcolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati del tri- del tetracloruro di vanadio e del tricoloruro di vanadile, i piridinati e i chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricoloruro di vanadile.

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici come ad es. il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio.



Mentre con gli alogenuri ed ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti metallo organici o gli idruri sopra menzionati, con i composti di vanadio in cui valenze del metallo sono saturate da eteroatomi, in particolare da atomi di ossigeno o azoto, legati ad un gruppo organico si è constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti contenenti alogeno. Buoni risultati si ottengono anche impiegando composti privi di alogeno, purchè la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione vengano effettuate in presenza di un idrocarburo alogenato che non è in grado di disattivare il catalizzatore (ad 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, alogenoacetilacetato di vanadile, e in generale da un composto di vanadio in presenza di composti metallorganici contenenti alogeno, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra 0°C e -80°C , preferibilmente tra -10° e -50°C .

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano una

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

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

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

L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore.

Secondo la presente invenzione si è trovato che, impiegando ad esempio alluminio trialchile 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 $Al(C_2H_5)_2Cl/VAc_3$ 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 e loro miscele. 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 monomeri stessi allo stato liquido, ossia, ad esempio, in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa olefine e di idrocarburi contenenti nuclei cicloeptatrienici 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 o 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 vogliano ottenere copolimeri amorfi di idrocarburi contenenti nuclei cicloeptatrienici 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, di 1:1. Nel caso che si i pieghi butene-1 al posto del propilene, il rapporto molare tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:20. Il corrispondente rapporto molare tra etilene e butene nella fase gassosa è di 1:1,5.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel terpolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quantità di idrocarburo contenente nuclei cicloeptatrienici inferiori 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 siano impiegate nella

MONTICATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



mescola 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, nella preparazione di articoli vari, quali ad es. oggetti sagomati, tubi ecc.

Gli esempi che seguono servono a meglio illustrare l'invenzione, senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione consiste in un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di cm^3 700, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e di uscita per i gas. Il tubo d'ingresso per i gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm).

Nell'apparecchio, termostato a -20°C , si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 25 cm^3 di cicloeptatriene 1,3,5.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela 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 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 6 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 acquoso e poi con acqua, e quindi coagulato in eccesso di acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 10 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami (banda a 6,12 micron).

Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene-cicloeptatriene vengono mescolate su un mescolatore a rulli da laboratorio con una parte di fenil-beta-naftilamina, 4 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametil tiurame di solfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	23,4 Kg/cm ²
allungamento a rottura	320 %
modulo al 300%	21,6 Kg/cm ²
deformazione residua a rottura	4 %

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1,

termostato a -20°C , si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 20 cm^3 di cicloeptatriene 1,3,5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 NI/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, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminio trietile. 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 NI/h . Dopo un minuto e mezzo 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 e isolato come descritto nell'esempio

1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 2,8 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 doppi legami (banda a 6,12 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene-cicloeptatriene 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 tetrametil-tiurame disolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene

vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	55 Kg/cm ²
allungamento a rottura	320 %
modulo al 300%	15,1 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	15 %.

ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 20 cm³ di cicloeptatriene 1-3-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela 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 -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ 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 di azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 5 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 13 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 doppi legami (banda a 6,12 micron).

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

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	27 Kg/cm ²
allungamento a rottura	400 %
modulo al 300%	15 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	8 %

Se, oltre agli ingredienti impiegati nell'es. 2, si usano anche 50 parti in peso di nerofumo HAF, eseguendo la vulcanizzazione come nell'es.2, si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	178 Kg/cm ²
allungamento a rottura	320 %
modulo al 300%	165 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	10 %

ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano e 20 cm³ di cicloeptatriene 1,3,5.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circo

lare 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 toluolo anidro, 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 7 millimoli di alluminiodi-
etilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 20 minuti dall'inizio si introduce nel reattore una quantità di catalizzatore uguale alla precedente.

Dopo 45 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 3,12 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Il terpolimero etilene-propilene-cicloheptatriene 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	19,5 Kg/cm ²
allungamento a rottura	360 %
modulo al 300%	15,6 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	4 %

Se, oltre agli ingredienti sopra menzionati, si usano anche 50 parti in peso di nerofumo HAF, eseguendo la vulcanizzazione come nell'es. 2, si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	177 Kg/cm ²
allungamento a rottura	340 %
modulo al 300%	152 Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	10 %

ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, tenuto a 25°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano e 20 cm³ di cicloeptatriene 1,3,5. 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 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a 25°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminiodietilmonocloruro.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di 400 ml/h. Dopo 30 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di l-enil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vacuo si

ottengono g 2,5 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 (bande a 6,12 micron). Il terpolimero etilene-propilene-cicloeptatriene viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	54 Kg/cm ²
allungamento a rottura	520 %
modulo al 300%	17 Kg/cm ²

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

1) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con uno o più idrocarburi contenenti almeno un anello cicloeptatrienico, 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 con uno o più idrocarburi contenenti almeno un anello cicloeptatrienico scelti dal gruppo costituito da: cicloeptatrieni, alchilcicloeptatrieni e arilcicloeptatrieni, idrocarburi policiclici a nuclei isolati contenenti almeno un nucleo cicloeptatrienico, idrocarburi policiclici a nuclei condensati contenenti almeno un nucleo cicloeptatrienico.

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1, cicloeptatriene 1,3,5.

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 vanadio

b) composti metallorganici o idruri di metalli del I, II o III Gruppo o composti metallorganici complessi o idruri complessi di metalli del I e III Gruppo.

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, 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 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è⁽⁹⁾ costituito da tetracloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, triclorigerato di vanadile, triacetilacetionato di vanadio, tribenzoilacetionato di vanadio, diacetilacetionato di vanadile, alogenacetilacetionati di vanadile, trialcoccolati e alogenoccolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclorigerato di vanadile.

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

9) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di alluminio, berillio o litio-alluminio.

10) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metalloorganici scelti dal gruppo costituito da: litio alchili, litio idruri, litio-alluminio tetralchili, litio-alluminio alchilidruri, litio-alluminio idruri, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco dialchili, zinco alchilalogenuri, zinco idruri, calcio idruri, cadmio dialchili, cadmio diarili, alluminio trialchili, alluminiodialchilmonca-

logenuri, alluminio monoalchilidialogenuri, alluminio alchil-
eruri, alluminioalchenili, alluminio alchileni, alluminio ci-
cloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, al-
luminio alchilarili, ^(ooco) composti in cui l'alluminio è legato ol-
tre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossigeno
legati ad un gruppo organico, in particolare alluminodialchil
alcossidi e alluminio alchilalcoossilogenuri e complessi com-
posti di detti alluminioorganici con basi di Lewis, preferibil-
mente 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 o un idruro di un metallo del I,
II o III gruppo o un composto metallorganico complesso o un
idruro complesso di metalli del I e III Gruppo.

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 o un idruro 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 tutte le valenze del metallo sono saturate da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico,
- b) un composto metallorganico privo di alogeni, la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione essendo effettuate in presenza di un composto idrocarburico 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 alluminioalcoilalogenuro effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C , preferibilmente tra -10 e -50°C .

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, alogenoolcolati di vanadile e da un alluminioalcoilalogenuro a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie, fosfine trisostituite contenenti al-

meno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

18) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17 caratterizza-
to dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa
tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminioalchilalogenuro.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato
dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio
trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, il rapporto
tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto
di vanadio essendo 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 sol-
vente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifa-

tici, 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 idrocarburo contenente almeno un anello cicloeptatrienico 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 idrocarburo contenente almeno un anello cicloeptatrienico 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 sagomati, tubi, camere d'aria, fili elastici e simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 2).

(°) A pag. 22, riga 3, dopo la parola "è" inserire: "ottenuto da composti di vanadio scelti dal gruppo"

(°°) A pag. 2, riga 6, dopo la parola "complessi" inserire: "o idruri complessi".

(°°°) A pag. 6, riga 19, dopo la parola "alchilidruri" inserire: "alluminio cloridruri".

(°°°°) A pag. 23, riga 4, dopo la parola: "alchilarili," inserire: "alluminio cloridruri".

Milano,

OTT. 1962

FG/mf/fg



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto M. ...

Alberto ...



l'Ufficiale Rogante