

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
Per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE N. 701182

— classe

U. 465

C08f

Montecatini - Soc. gen. per l'industria mineraria e chimica - a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Gino Dall'Asta e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 10 aprile 1953

Data di concessione: 9 febbraio 1965

Copolimeri idrocarburi ad alto peso molecolare e procedimenti per  
la loro preparazione e purificazione

Il presente trovato si riferisce a nuovi omopolimeri lineari e stereoregolari ad alto peso molecolare del ciclopentene, a nuovi procedimenti per ottenerli in presenza di determinati sistemi catalitici, nonché ad un metodo per isolare detti omopolimeri dalle miscele di reazione e per purificarli.

5

Un oggetto del presente trovato sono quindi questi nuovi omopolimeri ad alto peso molecolare, caratterizzati da una struttura delle catene polimeriche essenzialmente lineare e dalla presenza di insaturazioni di tipo olefinico aventi stereoregolarità.

10

Un ulteriore oggetto del presente trovato sono i nuovi procedimenti per ottenere detti omopolimeri per polimerizzazione del ciclopentene in presenza di determinati sistemi catalitici.

15

Un altro oggetto ancora del presente trovato sono i metodi per isolare detti omopolimeri o copolimeri dalle miscele di reazione e per purificarli.

20

Un oggetto del presente trovato sono anche le svariate applicazioni tecniche ed industriali, che presentano gli omopolimeri ed i copolimeri che vengono ottenuti secondo questo trovato.

25

Ulteriori scopi appariranno dalla più dettagliata descrizione e dagli esempi, nonché dalle rivendicazioni del presente trovato.

30

Già in precedenti trovati della Richiedente erano stati descritti copolimeri di cicloolefine o alchilcicloolefine con etilene e terpolimeri etilene-alfa-olefine-cicloolefine. Tali trovati erano però caratterizzati dal fatto che le ciclo-

35

olefine o le cicloolefine alchil sostituite, in presenza di catalizzatori a base di composti di vanadio e alluminio alchili, entrano nei copolimeri sostanzialmente con apertura del loro doppio legame e mantenimento della loro struttura ciclica. Esse sono perciò contenute nel copolimero sotto forma di unità cicloalchileniche. Tali copolimeri sono quindi esenti da doppi legami olefinici. I terpolimeri invece, contenevano piccole quantità di insaturazioni dovute ad apertura dello anello cicloolefinico, nella polimerizzazione, di una piccola frazione della cicloolefina.

40

Inoltre a causa delle difficoltà dovute ad impedimenti sterici, le cicloolefine e le cicloolefine alchil sostituite aventi almeno cinque atomi di carbonio nell'anello non possono concatenarsi tra loro formando sequenze di gruppi cicloalchilenici. A ciò può essere attribuita l'impossibilità di ottenere omopolimeri di questo tipo da tali cicloolefine o da cicloolefine alchil sostituite.

45

50

55

E' stato ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce uno degli oggetti del presente trovato, che il ciclopentene può essere omopolimerizzato, mediante apertura sostanzialmente totale dell'anello e mantenimento del doppio legame olefinico originariamente contenuto nei monomeri.

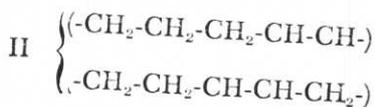
60

La polimerizzazione del ciclopentene mediante apertura praticamente totale degli anelli cicloolefinici può essere raggiunta in condizioni di temperatura così blande da poter escludere una decomposizione termica, e quindi stericamente disordinata, dell'anello ci-

65

70

5 cloclefinico. Le unità monomeriche sono per-  
tanta contenute in questi omopolimeri, in mi-  
sura praticamente totale, sotto forma di unità  
pentenileniche. Tali unità, che pertanto  
10 costituiscono essenzialmente i sopradetti omopolimeri corrispondono ad una struttura che  
può essere espressa con le due seguenti for-  
mule generali (II):



15 I polimeri aventi struttura di questo tipo vengono chiamati « polipentenameri » secon-  
do la nomenclatura proposta da J. L. Hug-  
gins, J. Polymer Science, 8 (1952) page 257.

20 Il fatto che il ciclopentene potesse aprire il suo anello anziché il suo doppio legame è tanto più sorprendente se si considera la  
stabilità degli anelli a cinque atomi di car-  
bonio e la facilità con cui essi possono essere  
25 copolimerizzati con etilene, mantenendo la loro struttura ciclica. Non era, inoltre, noto e  
nemmeno prevedibile, e ciò costituisce un al-  
tro oggetto del presente trovato, che l'anello  
del ciclopentene potesse essere aperto in mo-  
do stereospecifico, cioè in modo che i poli-  
30 meri possedessero doppi legami essenzialmen-  
te a struttura cis o, rispettivamente, a strut-  
tura trans.

35 Scegliendo opportunamente tra i catalizza-  
tori che verranno dettagliatamente descritti  
in seguito ed operando nelle particolari con-  
dizioni procedurali che verranno anch' esse  
specificate in seguito, è quindi possibile pre-  
40 parare degli omopolimeri del ciclopentene,  
nei quali essenzialmente tutti i doppi legami  
hanno struttura cis oppure altri in cui essen-  
zialmente tutti hanno struttura trans. Tali o-  
mopolimeri possono essere pertanto definiti  
a struttura essenzialmente stereoregolare.

45 Gli omopolimeri qui considerati si presen-  
tano generalmente sotto forma di solidi ela-  
stici o fibrosi, scarsamente o per nulla ap-  
picciosi, oppure sotto forma cerosa. In que-  
st'ultimo caso essi hanno generalmente un  
50 minor peso molecolare. I loro pesi molec-  
olari sono generalmente superiori a qualche  
migliaio e possono anche superare il valore  
di qualche centinaio di migliaia. Le loro vi-  
scosità intrinseche, che possono essere deter-  
55 minate ad esempio in toluolo, sono general-  
mente comprese tra 0,3 e 6 (100 cc/g). Si han-  
no, tuttavia, anche dei casi in cui esse visco-  
sità intrinseche escono da questo campo di  
60 valori, che è il più frequentemente rappre-  
sentato.

63 Gli omopolimeri descritti in questo trovato  
sono generalmente solubili in solventi aro-  
matici (come benzolo e toluolo), alifatici o  
naftenici (come n-eptano e decalina), idro-  
carburi clorurati (come cloroformio e tetra-  
cloruro di carbonio), nonché in numerosi altri.

70 Tuttavia, e ciò vale in misura maggiore  
per gli omopolimeri del ciclopentene aventi  
struttura essenzialmente trans che sono alta-  
mente cristallini, si può avere insolubilità in  
buona parte di questi solventi, insolubilità  
causata appunto dall'elevato grado di cristal-  
linità.

75 Gli omopolimeri descritti in questo trovato  
risultano generalmente insolubili ad esempio  
in alcoli, come metanolo ed etanolo, in gli-  
coli, come glicol etilenico, in chetoni alifatici,  
come acetone. In eteri essi sono generalmente  
solubili solo in parte. Gli omopolimeri qui  
80 descritti perdono spesso dopo poco tempo le  
suddette proprietà di solubilità a causa del-  
la formazione di legami trasversali, che trag-  
gono origine dalla presenza di doppi legami  
nelle catene macromolecolari. Questi fenome-  
ni sono favoriti in particolare dalla presenza  
85 di residui dei catalizzatori impiegati per la  
loro preparazione, da un'elevata temperatura  
e dall'esposizione all'aria, all'ossigeno ed alla  
luce. Tuttavia, quando gli omopolimeri qui  
considerati vengono accuratamente purificati  
90 da residui di catalizzatore e mantenuti al di  
fuori dell'azione dell'aria e della luce, essi  
risultano abbastanza stabili a temperatura  
ambiente e subiscono dette alterazioni solo  
dopo tempi prolungati.

95 Piccole quantità (nell'ordine di qualche u-  
nità per mille in peso) di antiossidanti, co-  
me ad esempio fenil-beta-naftilammina o i-  
drochinone prevengono la formazione di le-  
gami trasversali (reticolazione), conferendo ai  
detti omopolimeri buona stabilità alla luce e  
100 agli agenti atmosferici.

105 Gli omopolimeri a struttura sterica essen-  
zialmente regolare, vale a dire quelli in cui  
i doppi legami hanno essenzialmente tutti  
struttura cis o essenzialmente tutti struttura  
trans, presentano caratteristici spettri d'assor-  
bimento all'esame spettrofotometrico nell'in-  
frarosso. Tali spettri consentono anche l'attri-  
buzione di una struttura chimica definita ai  
110 due tipi di omopolimeri considerati: infatti,  
in un caso si ha essenzialmente la struttura  
di un polipentenamero cis e nell'altro caso si  
ha essenzialmente la struttura di un polipen-  
tenamero trans.

115 Nelle figure 1 e 2 sono riprodotti, a titolo  
illustrativo ed esemplificativo ma non limi-  
tativo, spettri d'assorbimento nell'infrarosso  
di due tipi testè considerati di omopolimeri  
del ciclopentene. La figura 1 rappresenta lo  
spettro IR di un omopolimero essenzialmente  
120

lineare a struttura essenzialmente cis (banda a 13,8-13,9 micron) dei doppi legami delle unità monomeriche derivate dal ciclopentene per apertura dell'anello; la figura 2 rappresenta lo spettro IR di un copolimero essenzialmente lineare a struttura essenzialmente trans (banda a 10,35 micron) dei doppi legami delle unità monomeriche derivate dal ciclopentene per apertura dell'anello. Si nota che nessuno dei due tipi di polimeri, i cui spettri all'IR sono riprodotti nelle figure 1 e 2, contiene bande d'intensità apprezzabile attribuibili a strutture cicliche. Queste bande dovrebbero comparire a 3,78  $\mu$  e nella zona di 8,0-8,5  $\mu$ .

Gli omopolimeri a struttura essenzialmente lineare e stereoregolare, i cui spettri IR sono riprodotti nelle figure 1 e 2, si presentano all'esame con i raggi X talvolta amorfi e talvolta cristallini. Tuttavia, e ciò vale in particolare per gli omopolimeri i cui doppi legami hanno essenzialmente struttura trans, e generalmente possibile far cristallizzare anche gli omopolimeri inizialmente amorfi mediante trattamenti termici o meccanici, come ad esempio ricottura in solventi bassobollenti, stiro di fibre o di pellicole, o lento raffreddamento del polimero fuso.

Omopolimeri di questo tipo, in particolare quelli a struttura essenzialmente trans dei doppi legami, presentano diagrammi di diffrazione ai raggi X, che rivelano la presenza di una fase cristallina attribuibile a strutture lineari e stericamente ordinate del tipo rappresentato da formula II. Così ad esempio nel caso dell'omopolimero del ciclopentene al quale si può attribuire, in base allo spettro di assorbimento nell'infrarosso, la struttura di un polipentenamero trans, si ottennero spettri di diffrazione ai raggi X (sia su polveri sia su fibra) particolarmente netti, le cui bande di diffrazione principali corrispondono alle seguenti distanze reticolari e presentano le seguenti intensità relative (f = forte; d = debole; dd = debolissimo):

4,15 Å (f)

3,85 Å (d)

3,63 Å (d)

2,51 Å (dd)

2,51 Å (d) - (banda diffusa)

Il periodo di identità (periodo di ripetizione cristallografico) lungo l'asse della fibra

di questo polimero stereoregolare è di  $12,3 \pm 0,5$  Å.

Gli omopolimeri che sono soggetti del presente trovato sono anche caratterizzati dal fatto di essere vulcanizzabili grazie alla presenza di numerosi doppi legami lungo le catene polimeriche.

La velocità con cui si formano i legami trasversali durante la vulcanizzazione ed il grado che può raggiungere la reticolazione dipendono soprattutto dal tipo e dalla quantità di vulcanizzante usato. Tutti i convenzionali metodi di vulcanizzazione in uso per vulcanizzare la gomma naturale e le gomme sintetiche a base di dieni coniugati, ed in particolare le mescole a base di zolfo ed acceleranti sono impiegabili per vulcanizzare gli omopolimeri descritti in questo trovato.

I catalizzatori atti ad essere impiegati nei procedimenti di omopolimerizzazione secondo il presente trovato vengono preparati miscelando opportuni sali di metalli di transizione con opportuni composti metallorganici o metallo icruri. Metalli di transizione, i cui sali si presentano a tale scopo, sono quelli dei gruppi IV B e VI B del sistema periodico degli elementi.

Tra questi risultano particolarmente efficaci per la preparazione degli omopolimeri e dei copolimeri in oggetto i sali di titanio, zirconio, cromo, molibdeno e tungsteno. E' preferibile impiegare i sali in cui i metalli sopra indicati risultano presenti negli stati più alti di valenza. Quali esempi non limitativi di sali di metalli di transizione, che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti:

TiCl<sub>4</sub>; TiBr<sub>4</sub>; TiI<sub>4</sub>; Ti-tetraalossidi; TiCl<sub>3</sub>; TiO(acetilacetato)<sub>2</sub>; ZrCl<sub>4</sub>; ZrBr<sub>4</sub>; CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; MoCl<sub>5</sub>; MoF<sub>6</sub>; MoF<sub>5</sub>Cl; MoO<sub>2</sub> (acetilacetato)<sub>2</sub>; MoCl<sub>2</sub> (fenolato)<sub>3</sub>; WCl<sub>5</sub>; WCl<sub>6</sub>.

I migliori risultati si ottengono quando, nella preparazione dei catalizzatori, si impiegano determinati sali di titanio, di zirconio, di molibdeno e di tungsteno, come ad esempio TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>5</sub>, MoF<sub>5</sub>Cl, MoO<sub>2</sub> (acetilacetato)<sub>2</sub>, MoCl<sub>2</sub> (fenolato)<sub>3</sub>, WCl<sub>6</sub> ed altri.

Tra questi ultimi, gli alogenuri di molibdeno e del tungsteno (MoCl<sub>5</sub>, MoF<sub>5</sub>Cl, WCl<sub>6</sub>) si distinguono per l'alta velocità di omopolimerizzazione delle cicloolefine in oggetto e per l'alto grado di conversione in polimero. Queste proprietà sono in essi accompagnate da una alta stereospecificità, proprietà quest'ultima che presentano anche gli altri composti menzionati (TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, MoO<sub>2</sub> (acetilacetato)<sub>2</sub> e MoCl<sub>2</sub> (fenolato)<sub>3</sub>).

I composti metallorganici ed i composti me-

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

5	<p>talloidruri che si prestano alla preparazione dei catalizzatori in oggetto sono quelli dei gruppi I A, II e III del sistema periodico degli elementi. Tra questi risultano particolarmente efficaci per la preparazione degli omopolimeri in oggetti i composti metallorganici ed i metalloidruri dei seguenti metalli:</p>	<p>litio, sodio, potassio, berillio, magnesio, calcio, zinco, cadmio, alluminio. Quali esempi non limitativi di composti metallorganici e di composti metalloidruri, atti ad essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti:</p>	65
10	<p>Li n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; LiAlH<sub>4</sub>; Na n-C<sub>5</sub>H<sub>17</sub>;</p>	<p></p>	70
15	<p>Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; BeCH<sub>3</sub>Cl; Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; Mg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; MgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br; CaH<sub>2</sub>; CaHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>;</p>	<p></p>	75
20	<p>ZnC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl; Cd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>; Al(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>; Al(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl; AlC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- Cl<sub>2</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br; AlH(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>;</p>	<p></p>	80
25	<p>AlH<sub>3</sub>; Al(isoprenile)<sub>3</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; AlC<sub>2</sub>- H<sub>5</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.</p>	<p></p>	85
30	<p>I composti metallorganici possono essere complessati con composti datori di elettroni, quali eteri, ammine, fosfine, sali di « ionio », o alogenuri alcalini.</p>	<p>lari tra sale di un metallo di transizione e ciclo-pentene vengono generalmente scelti nel campo compreso tra 1:10 e 1:400. Risultati particolarmente soddisfacenti vengono ottenuti nel campo di rapporti molari compreso tra 1:20 e 1:200.</p>	90
35	<p>Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono con composti metalloorganici di alluminio, come ad esempio Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, Al(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, ed altri.</p>	<p>La miscela catalitica ottenuta da un sale di un metallo di transizione ed un composto metallorganico o metalloidrurico secondo quanto sopra detto, viene preferibilmente preparata non molto tempo prima dell'inizio della polimerizzazione ad una temperatura che è preferibilmente uguale o inferiore a quella della successiva polimerizzazione. La preparazione della miscela catalitica può essere effettuata in presenza di un diluente inerte, quale un idrocarburo alifatico, cicloalifatico o aromatico (ad esempio n-eptano, n-pentano, etere di petrolio, cicloesano, benzolo, toluolo ed altri). E' conveniente usare quantità possibilmente piccole di tali diluenti inerti. Risulta anzi, in molti casi, molto più conveniente non usare affatto tali diluenti inerti, ma effettuare la miscelazione dei componenti il catalizzatore in presenza del solo monomero o dei monomeri ad una temperatura preferibilmente inferiore o uguale a quella di polimerizzazione. In tal modo vengono evitati sia il periodo di attesa tra la preparazione del catalizzatore e la sua aggiunta al monomero o ai monomeri, aggiunta che segna lo inizio della polimerizzazione, sia la diluizione della miscela catalitica con un mezzo inerte. Co-</p>	95
40	<p>Per quanto non sia un parametro limitativo, è tuttavia opportuno scegliere quantità relative tra il sale di un metallo di transizione ed il composto metallorganico o metalloidrurico in un campo di rapporti molari compresi tra 1:0,5 e 1:100.</p>	<p></p>	100
45	<p>I rapporti molari fra i due componenti del catalizzatore vengono generalmente scelti più alti per i composti metalloorganici o metalloidrurici aventi un minor potere alchilante, come ad esempio Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl; AlC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br, AlH(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, BeCH<sub>3</sub>Cl ed altri. In tal caso si ottengono buoni risultati operando preferibilmente con rapporti molari compresi nel campo tra 1:3 e 1:20. Nel caso dell'impiego di composti metallorganici o metalloidrurici a più alto potere alchilante, come ad esempio Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>, Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ed altri vengono scelti generalmente rapporti molari più bassi. In tal caso si ottengono buoni risultati operando preferibilmente con rapporti molari compresi nel campo tra 1:1 ed 1:5.</p>	<p></p>	105
50	<p>Anche le quantità relative di composto di metallo di transizione e di ciclo-pentene non sono un parametro limitativo. I rapporti mo-</p>	<p></p>	110
55	<p></p>	<p></p>	115
60	<p></p>	<p></p>	120

si operando si ha molto spesso un aumento sia della velocità di omopolimerizzazione sia della conversione globale in polimero. Uno dei metodi preferiti di esecuzione è quindi il seguente: si porta il monomero sotto azoto ed in assenza di umidità ad una temperatura preferibilmente inferiore o uguale a quella di polimerizzazione ma preferibilmente non superiore a 30°C. Si introduce quindi il sale di un metallo di transizione prescelto e, tenendo la miscela bene agitata si aggiunge il composto metalorganico e metalloidrurico. Con ciò inizia la polimerizzazione. Si può continuare la polimerizzazione anche ad una temperatura superiore a quella di miscelazione del catalizzatore.

Il catalizzatore può essere usato come esso proviene dalla miscelazione dei suoi componenti oppure dopo essere stato supportato su un supporto costituito preferibilmente da un ossido di metallo difficilmente modificabile nella sua struttura chimica. Particolarmente adatta risulta l'allumina. Per quanto riguarda l'uso di diluenti nelle polimerizzazioni in oggetto vale ciò che è stato detto a questo proposito per la preparazione del catalizzatore. Si possono, cioè, impiegare i mezzi diluenti inerti, preferibilmente idrocarburici, sopra specificati. Per le ragioni già accennate è, tuttavia, in molti casi preferibile operare in assenza di un mezzo diluente specifico, impiegando lo stesso monomero come mezzi diluenti.

Le temperature alle quali vengono effettuate le omopolimerizzazioni in oggetto sono generalmente comprese tra -80° e +100°C. Preferibilmente le omopolimerizzazioni in oggetto vengono effettuate a temperature comprese tra -80° e +60°C. Ottimi risultati vengono ottenuti a temperature comprese tra -80° e +30°C.

La reazione di polimerizzazione può essere continuata sino alla conversione pressochè totale del monomero o dei monomeri presenti.

Tuttavia, poichè in tal caso viene favorita la formazione di legami trasversali che rendono il polimero scarsamente o affatto solubile è più conveniente interrompere la polimerizzazione, nel caso che si scelga un procedimento in discontinuo, quando la conversione ha raggiunto un valore nell'ordine del 20-50% e riutilizzare il monomero non convertito. E' per tale ragione preferibile effettuare la polimerizzazione in continuo, separando il polimero formato e riciclando il monomero aggiungendo eventualmente miscela catalitica.

La durata della polimerizzazione, sino ad una conversione ad esempio del 20% dei monomeri varia a seconda dell'impiego o meno di un mezzo diluente, della particolare mi-

scela catalitica usata, e della temperatura di polimerizzazione, generalmente tra meno di un'ora e alcune decine di ore. Velocità di polimerizzazione particolarmente alte si hanno impiegando come composti di metalli di transizione gli alogenuri ad alta valenza del molibdeno e del tungsteno in assenza di un mezzo diluente.

La natura della catalisi che porta, secondo questo trovato, agli omopolimeri in oggetto non è stato ancora completamente chiarita. Prove di polimerizzazione effettuate impiegando solamente complessi catalitici di cui è nota la natura di acidi secondo Lewis e che hanno un meccanismo di polimerizzazione di natura cationica (ad esempio titanio tetracloruro da solo oppure il dicloruro dell'alluminio monoetile da solo) non portano ad alcuna polimerizzazione del ciclopentene. Analogamente impiegando sistemi catalitici, di cui è nota la capacità a formare radicali liberi anche a temperature relativamente basse (ad esempio quello ottenuto miscelando cloruro rameico con alluminio trietile in n-eptano), non si è osservato alcuna formazione di polimero. Si deve pertanto dedurre che la catalisi non è nè di tipo cationico nè di tipo radicalico.

Essendo nota la sensibilità dei composti metalorganici e metalloidrurici, che sono uno dei costituenti della miscela catalitica, all'ossigeno, all'anidride carbonica, all'acqua e ad altri agenti atmosferici, è opportuno eseguire sotto azoto secco la polimerizzazione e le operazioni connesse con la manipolazione e la preparazione della miscela catalitica.

Gli omopolimeri che sono oggetto del presente trovato trovano applicazione nel campo degli elastomeri, delle gomme, degli espansi, delle resine termoindurenti.

I seguenti esempi, che hanno lo scopo di illustrare i prodotti polimerici ed i procedimenti in oggetto, non sono limitativi.

— Esempio 1 —

Il recipiente di polimerizzazione è costituito da un pallone munito di agitatore, tubo di ingresso per azoto e tubo d'introduzione dei reagenti.

Si crea all'interno del pallone un'atmosfera di azoto secco e si introducono 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene cromatograficamente puro. In un recipiente a parte, tenuto anch'esso in atmosfera di azoto secco, viene intanto preparata la miscela catalitica nel seguente modo: in 30 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, raffreddato a -30°C, vengono disciolti 3,6 millimoli di pentacloruro di molibdeno; mentre si tiene

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

la miscela in agitazione mediante un agitatore magnetico, si aggiungono quindi lentamente 9 millimoli di alluminio tri-n-esile. Tale miscela catalitica viene ora sionata, con pressione di azoto, nel pallone di polimerizzazione raffreddato a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Si chiude il pallone e si tiene la miscela agitata a  $-30^{\circ}\text{C}$  per 20 ore.

Si aggiungono 5  $\text{cm}^3$  di n-butanolo e 20 mg di tenu beta-naftilammina e si versa la miscela di reazione in 200  $\text{cm}^3$  di metanolo contenente 5  $\text{cm}^3$  di acido cloridrico al 38%. Il polimero precipitato e seccato sotto azoto viene ridisciolto in 20  $\text{cm}^3$  di benzolo, si filtra la soluzione e la si versa in 50  $\text{cm}^3$  di metanolo contenente 2  $\text{cm}^3$  di acido cloridrico al 38% e 20 mg di fenil beta-naftilammina. Si decanta la soluzione madre, si sospende il polimero in metanolo fresco, si filtra lavando con altro metanolo e si secca infine a pressione ridotta a temperatura ambiente.

Si ottengono in tal modo 2,1 g (corrispondenti ad una conversione del 27%) di un polimero elastico ma non appiccicoso. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a  $30^{\circ}\text{C}$ , è di 0,6.

Esso risulta solubile in idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici e clorurati, insolubile negli alcoli inferiori ed in acetone.

Il polimero presenta uno spettro di assorbimento nell'infrarosso, dal quale risulta la presenza di all'incirca un doppio legame cis (bande a 7,10 ed a 13,9  $\mu$ ) per ogni unità monomerica e praticamente assenza di altri tipi di doppi legami possibili (trans, vinile, vinilidene, doppi legami coniugati o cumulati). Sono anche assenti strutture cicliche, gruppi metilici e lunghe sequenze metileniche. Al polimero ottenuto deve essere attribuita essenzialmente la struttura di un polipentenamero.

— Esempio 2 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclo-pentene, la preparazione del catalizzatore e la purificazione del polimero nel modo descritto nell'esempio 1.

La miscela catalitica, anzichè da n-eptano, pentacloruro di molibdeno e alluminio tri-n-esile, viene invece preparata impiegando 30  $\text{cm}^3$  di toluolo anidro, 3,6 millimoli di diacetilacetato di molibdeno e 18 millimoli di monocloruro di alluminio dietile. La durata della polimerizzazione è di 20 ore, la temperatura di polimerizzazione di  $-30^{\circ}\text{C}$ . Si ottengono in tal modo 1,5 g (corrispondenti ad una conversione del 20%) di un polimero poco appiccicoso dal cui spettro di assorbi-

mento nell'infrarosso risulta la presenza di quantità pressocchè equivalenti di doppi legami del tipo cis e del tipo trans, l'assenza di strutture cicliche, di gruppi metilici e di lunghe sequenze metileniche. Al polimero ottenuto deve essere attribuita essenzialmente la struttura di un polipentenamero con doppi legami cis e trans.

La viscosità intrinseca del polimero determinata in toluolo a  $30^{\circ}\text{C}$ , è di 1,2. Lo spettro d'assorbimento nell'infrarosso di questo polimero è riprodotto in figura 3.

— Esempio 3 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclo-pentene, la preparazione del catalizzatore e la purificazione del polimero nel modo descritto in esempio 1.

La miscela catalitica viene preparata a parte da 30  $\text{cm}^3$  di toluolo, 3,6 millimoli di dicloruro-trifenolato di molibdeno e 18 millimoli di monocloruro di alluminio dietile. La durata della polimerizzazione è di 20 ore, la temperatura di polimerizzazione di  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Si ottengono in tal modo 0,7 g (corrispondenti ad una conversione del 9%) di un polimero elastico ma non appiccicoso. Esso è solubile in idrocarburi aromatici, cicloalifatici, alifatici e clorurati, insolubile in alcoli inferiori in glicoli inferiori ed in acetone. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a  $30^{\circ}\text{C}$ , è di 0,4. Il polimero presenta uno spettro di assorbimento nell'infrarosso, dal quale risulta la presenza di all'incirca un doppio legame trans (banda a 10,35  $\mu$ ) per ogni unità monomerica e praticamente assenza di strutture cicliche, di altri tipi di doppi legami, di gruppi metilici e di lunghe sequenze metileniche. Al polimero ottenuto deve essere attribuita essenzialmente la struttura di un polipentenamero trans.

— Esempio 4 —

Il recipiente di polimerizzazione è costituito da un pallone del tipo descritto in esempio 1. La preparazione della miscela catalitica avviene direttamente in esso. Dopo aver creato al suo interno un'atmosfera di azoto secco, si introducono 20  $\text{cm}^3$  (15,4 g) di ciclopentene anidro e, dopo raffreddamento a  $-30^{\circ}\text{C}$ , 3,6 millimoli di pentacloruro di molibdeno. Alla miscela vengono quindi aggiunti, sotto buona agitazione, 9 millimoli di alluminio tri-esile.

La polimerizzazione inizia subito e la soluzione diventa via via più vischiosa, assumendo infine una consistenza gelatinosa. La poli-

65

70

75

80

85

90

95

100

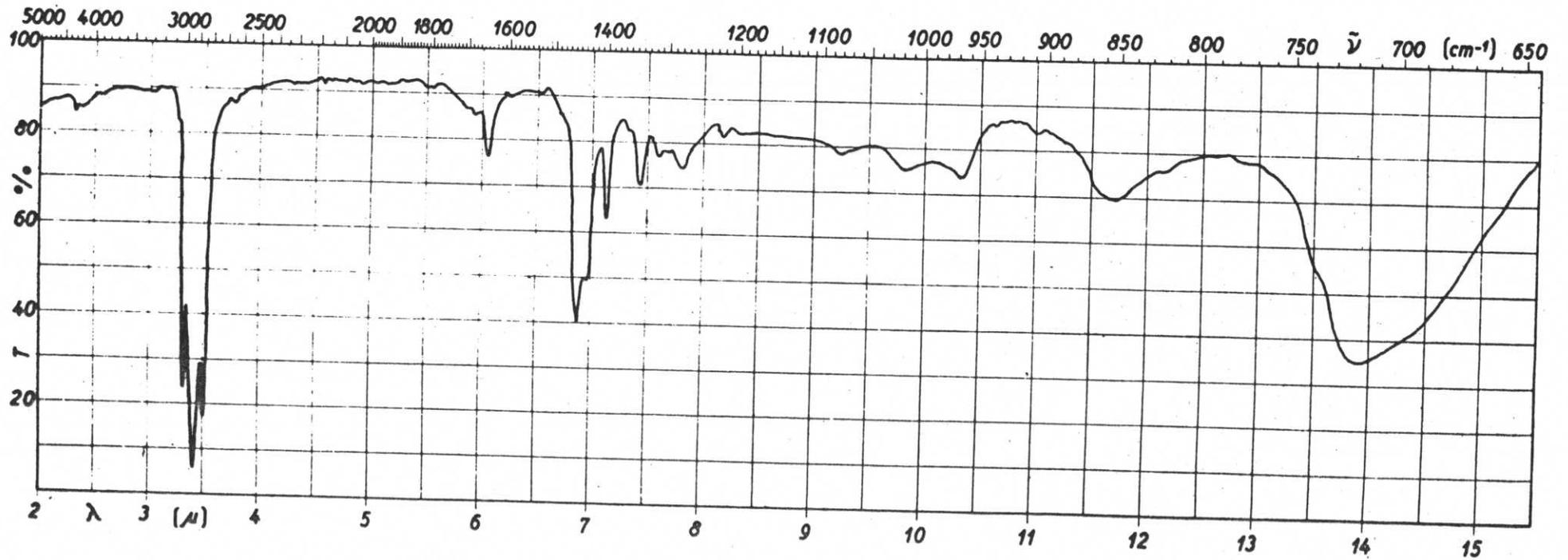
105

110

115

120

701182



merizzazione viene interrotta dopo 2 ore per aggiunta di 5 cm<sup>3</sup> di n-butanolo contenente 20 mg di fenil-beta-naftilammina. Si scioglie il polimero formato sotto azoto in 100 cm<sup>3</sup> di toluolo raffreddato a 0°C e, dopo aver ripetutamente filtrato, si versa la soluzione toluenica in 500 cm<sup>3</sup> di metanolo contenente 10 cm<sup>3</sup> di acido cloridrico al 38%. Il polimero precipitato e seccato sotto azoto viene ridisciolto in 100 cm<sup>3</sup> di benzolo, si filtra la soluzione e la si versa in 500 cm<sup>3</sup> di metanolo contenente 10 cm<sup>3</sup> di acido cloridrico al 38% e 20 mg di fenil-beta-naftilammina. Si decanta la soluzione madre, si sospende il polimero in metanolo fresco e si secca infine a pressione ridotta a temperatura ambiente. Si ottengono in tal modo 5,8 g (corrispondenti ad una conversione del 37%) di un polimero elastico ma non appiccicoso. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 1,4. Esso presenta delle proprietà di solubilità molto simili a quelle del polimero descritto in esempio 1. Il polimero presenta uno spettro d'assorbimento nell'infrarosso, dal quale risulta la presenza di all'incirca un doppio legame per ogni unità monomerica. I doppi legami sono prevalentemente (circa 70-80%) di tipo cis ed, in misura minore (circa 20-30%) del tipo trans. Sono invece assenti bande caratteristiche per gli altri tipi possibili di doppi legami (ad esempio vinile, vinilidene, doppi legami coniugati o cumulati) nonché strutture cicliche, gruppi metilici e lunghe sequenze metileniche. Al polimero ottenuto deve essere quindi attribuita essenzialmente la struttura di un polipentenamero con doppi legami prevalentemente cis ed, in misura minore, trans.

— Esempio 5 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, con la variante di impiegare 1,5 millimoli, anziché 3,6 millimoli, di pentacloruro di molibdeno e 3,75 millimoli di alluminio trietile anziché 9 millimoli di alluminio tri n-esile per la preparazione della miscela catalitica. La polimerizzazione del ciclopentene viene condotta per 3 ore a -30°C.

Dopo avere purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 3,3 g (corrispondenti ad una conversione del 21%) di un polimero elastico. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,9. Esso presenta delle proprietà di solubilità molto simili a quelle del polimero descritto in esempio 1.

Il polimero presenta lo spettro d'assorbi-

mento nell'infrarosso riprodotto in figura 1, dal quale risulta la presenza di all'incirca un doppio legame di tipo cis per ogni unità monomerica. Doppi legami di altro tipo (ad esempio trans, vinile, vinilidene, coniugati, cumulati) sono essenzialmente assenti, come sono pure assenti strutture cicliche, gruppi metilici e lunghe sequenze metileniche. Al polimero ottenuto deve essere quindi attribuita essenzialmente la struttura di un polipentenamero cis.

Il polimero è stato vulcanizzato per 60 minuti a 150°C con una miscela costituita da:

1,75 parti di zolfo su 100 parti di polimero, 1,0 parti di Vulcafor HBS su 100 parti di polimero, 5,0 parti di ZnO su 100 parti di polimero, 1,0 parti di acido stearico su 100 parti di polimero.

Il vulcanizzato ottenuto è una gomma avente proprietà fisiche e meccaniche simili a quelle della gomma naturale.

— Esempio 6 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti il catalizzatore: 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 4 millimoli di dicloruro trifenolato di molibdeno, 10 millimoli di monocloruro di alluminio dietile.

La polimerizzazione viene iniziata a -30°C; dopo tre ore si porta a temperatura ambiente continuando a tale temperatura per altre 4 ore.

Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 0,4 g (corrispondenti ad una conversione del 5%) di un polimero gommoso ma non appiccicoso. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,7. Esso presenta delle proprietà di solubilità molto simili a quelle del polimero descritto in esempio 1.

Il polimero presenta uno spettro d'assorbimento nell'infrarosso, dal quale risulta la presenza di doppi legami praticamente solo di tipo trans, in misura di un doppio legame trans per ogni unità monomerica.

Doppi legami di altro tipo (ad esempio cis, vinile, vinilidene, coniugati, cumulati) sono essenzialmente assenti, come sono pure assenti strutture cicliche, gruppi metilici e lunghe sequenze metileniche.

Al polimero ottenuto deve essere attribuita essenzialmente la struttura di un polipentenamero trans.

— Esempio 7 —

5 Si effettua la polimerizzazione del ciclo-  
pentene nel modo già descritto nell'esempio  
4, impiegando però le seguenti quantità di  
monomero e di componenti della miscela cata-  
litica:

10 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 4 mil-  
limoli di molibdeno pentafluoruro monoclo-  
ruro (preparato secondo la domanda di bre-  
veto italiano numero di dep. 26505, del 21  
agosto 1962 della Richiedente); 12 millimoli  
di alluminiotrietile.

15 La polimerizzazione viene condotta inizial-  
mente per 3 ore a -30°C e quindi per 14  
ore a 0°C.

20 Dopo aver purificato il polimero così otte-  
nuto nel modo già descritto in esempio 4, si  
isolano 3,5 g (corrispondenti ad una conver-  
sione del 46%) di un polimero gommoso ma  
non appiccicoso. La sua viscosità intrinseca,  
determinata in toluolo a 30°C, è di 1,4. Esso  
presenta delle proprietà molto simili a quel-  
le del polimero descritto in esempio 6. Il poli-  
25 mero presenta uno spettro d'assorbimento  
dell'infrarosso del tutto analogo a quello del  
polimero descritto in esempio 6. Ad esso de-  
ve essere quindi attribuita essenzialmente la  
struttura di un polipentenamero trans.

30

— Esempio 8 —

35 Si effettua la polimerizzazione del ciclopen-  
tene nel modo già descritto nell'esempio 4,  
impiegando però le seguenti quantità di mo-  
nomero e di componenti della miscela cata-  
litica:

40 20 cm<sup>3</sup> (15,4 g) di ciclopentene anidro, 5  
millimoli di esacloruro di tungsteno, 25 milli-  
moli di monocloruro di alluminio dietile.

45 La polimerizzazione viene condotta per 3  
ore a -30°C. Dopo aver purificato il poli-  
mero così ottenuto nel modo già descritto  
in esempio 4, si isolano 5,8 g (corrispondenti  
ad una conversione del 38%) di un polimero  
gommoso ma non appiccicoso. La sua visco-  
sità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C,  
è di 1,2. Esso presenta delle proprietà molto  
simili a quelle del polimero descritto nello  
50 esempio 6. Il polimero presenta uno spettro  
di assorbimento nell'infrarosso del tutto ana-  
logo a quello del polimero descritto in esem-  
pio 6. Questo spettro è riprodotto in figura  
2. Al polimero deve essere attribuita essen-  
55 zialmente la struttura di un polipentenamero  
trans.

60 Il polimero è stato vulcanizzato con la stes-  
sa miscela a base di zolfo ed accelerante già  
descritta in esempio 5. Il prodotto così otte-

nuto è una gomma e presenta le seguenti ca-  
ratteristiche: carico di rottura = 35 kg/cm<sup>2</sup>;  
allungamento a rottura 700%; modulo elasti-  
co al 300% = 9 kg/cm<sup>2</sup>.

L'aggiunta di nerofumo alla miscela di vul-  
canizzazione fornisce prodotti aventi più alto  
65 modulo elastico e più alto carico di rottura.

Il polimero, già senza subire pretrattamen-  
ti, presenta uno spettro di diffrazione ai rag-  
gi X (spettro di polvere) caratteristico per so-  
70 stanze cristalline. Anche allo stato di fibra  
stirata il polimero risulta altamente cristalli-  
no. Questo spettro di fibra orientata presenta  
le bande di diffrazione principali in corrispon-  
denza delle seguenti distanze reticolari e con  
75 le seguenti intensità relative (f = forte; d =  
debole; dd = debolissimo):

4,15 Å (f)

80

3,85 Å (d)

3,63 Å (d)

2,51 Å (dd)

35

2,15 Å (d) (banda diffusa)

Il periodo d'identità (periodo di ripetizio-  
90 ne cristallografico) lungo l'asse della fibra di  
questo polimero stereoregolare è di 12,3 ±  
0,5 Å.

95

— Esempio 9 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclo-  
pentene nel modo già descritto nell'esempio  
4, impiegando però le seguenti quantità di  
monomero e di componenti della miscela cata-  
litica:

100 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 4 mil-  
limoli di esacloruro di tungsteno, 12 millimoli  
di alluminio trietile.

105 La polimerizzazione viene condotta inizial-  
mente per 3 ore a -30°C e quindi per 12  
ore a 0°C.

Dopo aver purificato il polimero così otte-  
nuto nel modo già descritto in esempio 4, si  
isolano 3,8 g (corrispondenti ad una conver-  
sione del 49%) di un polimero gommoso ma  
non appiccicoso. La sua viscosità intrinseca,  
determinata in toluolo a 30°C, è di 1,2. Esso  
presenta delle proprietà molto simili a quelle  
110 del polimero descritto in esempio 8. Come  
questo, esso presenta uno spettro d'assorbi-  
mento nell'infrarosso caratteristico per un po-  
limero avente essenzialmente la struttura di  
un polipentenamero trans; presenta uno spet-  
115 120

tro di diffrazione ai raggi X caratterizzato dalla presenza delle bande già indicate per il polimero dell'esempio 8; è stato vulcanizzato con la mescola a base di zolfo e di accelerante già indicata nell'esempio 8.

— Esempio 10 —

10 Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti della miscela catalitica:

15 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 4 millimoli di tetracloruro di zirconio, 12 millimoli di alluminio trietile.

La polimerizzazione viene condotta inizialmente per 4 ore a -30°C e quindi per altre

20 12 ore a 0°C.

Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 0,2 g (corrispondenti ad una conversione del 3%) di un polimero ceroso. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,3. Esso presenta delle proprietà molto simili a quelle del polimero descritto in esempio 8. Esso presenta uno spettro d'assorbimento nell'infrarosso caratteristico per un polimero avente essenzialmente

30 la struttura di un polipentenamero trans. Esso risulta cristallino all'esame dello spettro di polveri ai raggi X; le bande di cristallinità sono le stesse già descritte nel caso del

35 polimero dell'esempio 8.

— Esempio 11 —

40 Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti della miscela catalitica:

45 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 1,8 millimoli di tetracloruro di titanio, 4,5 millimoli di alluminio trietile.

La polimerizzazione viene condotta inizialmente per 2 ore a -30°C e quindi per altre

50 10 ore a temperatura ambiente. Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 0,2 g (corrispondenti ad una conversione del 3%) di un polimero ceroso, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,3. Esso presenta delle proprietà molto simili a

55 quelle del polimero descritto in esempio 8. Esso presenta uno spettro di assorbimento nell'infrarosso (vedi figura 2) caratteristico per

60 un polimero avente essenzialmente la strut-

tura di un polipentenamero trans. Esso risulta cristallino all'esame con i raggi X; le bande di cristallinità sono le stesse già descritte nel caso del polimero dell'esempio 8.

— Esempio 12 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti la miscela catalitica:

70 10 cm<sup>3</sup> di ciclopentene anidro, 4 millimoli di una « soluzione solida », preattivata per riscaldamento e macinazione, di 3 parti in moli di tricloruro di titanio e 1 parte in moli di ditricloruro di alluminio, 10 millimoli di alluminio trietile.

La polimerizzazione viene condotta per 22 ore a +45°C. Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 0,2 g (corrispondenti ad una conversione del 3%) di un polimero pulverulento. Il suo spettro d'assorbimento nell'infrarosso permette di stabilire che esso è costituito da una miscela di polietilene cristallino, originato dalla decomposizione del catalizzatore, e da polipentenamero trans.

— Esempio 13 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti la miscela catalitica:

100 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 4 millimoli di tetrabromuro di titanio, 10 millimoli di alluminio trietile.

La polimerizzazione viene condotta inizialmente per 7 ore a -30°C e quindi per altre

105 14 ore a 0°C. Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 0,2 g (corrispondenti ad una conversione del 3%) di un polimero pulverulento. Il suo spettro d'assorbimento nell'infrarosso permette di stabilire che esso è costituito da una miscela di polietilene cristallino, originato dalla decomposizione del catalizzatore, e da polipentenamero trans secondo formula II.

— Esempio 14 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene anidro nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

quantità di monomero e di componenti la miscela catalitica:

5 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 2 millimoli di pentacloruro di molibdeno, 5 millimoli di alluminio trietile.

La polimerizzazione viene condotta per 3 ore a -78°C. Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 4,0 g (corrispondenti ad una conversione del 52%) di un polimero gommoso, non appiccicoso, avente proprietà simili a quelle del polimero descritto in esempio 4. Il suo spettro d'assorbimento nello infrarosso permette di stabilire che esso ha essenzialmente la struttura di un polipentenamero (secondo la già citata nomenclatura di J. L. Huggins) in cui i doppi legami sono prevalentemente (80% circa) del tipo cis e in minor parte (20% circa) del tipo trans. Il polimero possiede una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,4. Esso è facilmente vulcanizzabile secondo quanto detto in esempio 5.

25

— Esempio 15 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti la miscela catalitica:

30 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 2 millimoli di pentacloruro di molibdeno, 6 millimoli di alluminio diisobutil monoidruro.

La polimerizzazione viene condotta per 10 ore a -78°C. Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 2,8 g (corrispondenti ad una conversione del 36%) di un polimero gommoso parzialmente reticolato. Il suo spettro d'assorbimento nello infrarosso permette di stabilire che esso ha essenzialmente la struttura di un polipentenamero in cui i doppi legami sono all'incirca in ugual misura del tipo cis e del tipo trans.

45

— Esempio 16 —

50 Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di componenti la miscela catalitica:

55 10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 2 millimoli di esacloruro di tungsteno, 6 millimoli di berillio dietile.

La polimerizzazione viene condotta per 22 ore a -30°C. Dopo aver purificato il poli-

60

mero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 1,0 g (corrispondenti ad una conversione del 13 %) di un polimero gommoso non appiccicoso, avente proprietà simili a quelle del polimero descritto in esempio 4. Il suo spettro d'assorbimento nello infrarosso permette di stabilire che esso ha essenzialmente la struttura di un polipentenamero in cui i doppi legami sono prevalentemente (all'incirca 70%) di tipo cis ed in minor misura (all'incirca 30%) di tipo trans.

65

70

— Esempio 17 —

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo già descritto nell'esempio 4, impiegando però le seguenti quantità di monomero e di miscela catalitica:

75

10 cm<sup>3</sup> (7,7 g) di ciclopentene anidro, 2 millimoli di esacloruro di tungsteno, 6 millimoli di litio n-butile.

80

La polimerizzazione viene condotta per 1 ora e mezza a -30°C e quindi per 5 ore a temperatura ambiente.

85

Dopo aver purificato il polimero così ottenuto nel modo già descritto in esempio 4, si isolano 0,1 g (corrispondenti ad una conversione dell'1,5%) di un polimero fioccoso, avente proprietà simili a quelle del polimero descritto in esempio 4. Il suo spettro d'assorbimento nello infrarosso permette di stabilire che esso ha essenzialmente la struttura di un polipentenamero in cui i doppi legami sono all'incirca in ugual misura del tipo cis e del tipo trans.

90

95

RIVENDICAZIONI

100

1. Omopolimeri insaturi ad alto peso molecolare del ciclopentene costituiti da macromolecole in cui le unità monomeriche hanno sostanzialmente la struttura di un pentamero ed aventi struttura sterica essenzialmente regolare dei doppi legami.

105

2. Omopolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui tutti i doppi legami hanno sostanzialmente struttura cis.

110

3. Omopolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui doppi legami hanno sostanzialmente struttura trans.

4. Omopolimeri secondo la rivendicazione 3, che sono cristallini all'esame con i raggi X.

115

5. Omopolimeri secondo la rivendicazione 4, cristallini con spettro di diffrazione ai raggi X in cui le bande di diffrazione corrispondono alle seguenti distanze reticolari e presentano le seguenti intensità relative:

120

	4,15 Å (f)	
	3,85 Å (d)	
5	3,63 Å (d)	
	2,51 Å (dd)	
10	2,15 Å (d) (banda diffusa)	
	6. Procedimento per la preparazione degli omopolimeri secondo le rivendicazioni 1-5, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il ciclopentene in presenza di un catalizzatore ottenuto miscelando un sale di un metallo di transizione dei gruppi IV B e VI B del sistema periodico degli elementi con un composto metallorganico degli elementi dei gruppi I A, II e III dello stesso sistema periodico, a temperatura tra -80° e +100°C, preferibilmente tra 80° e +60°.	
15	7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il sale dei metalli di transizione è scelto tra i sali di molibdeno, tungsteno, titanio e zirconio.	
20	8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il sale dei metalli di transizione è scelto tra pentacloruro di molibdeno, pentafluoruro monocloruro di molibdeno, diacetilacetato di molibdeno, dicloruro trifenolato di molibdeno, esacloruro di tungsteno, tetracloruro di titanio, tetrabromuro di titanio, tricloruro di titanio, tetracloruro di zirconio.	
25	9. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico è scelto tra alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio dialchil monoidruri, berillio dialchili e litio alchili.	
30	10. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione del ciclopentene viene effettuata a -30°C in presenza di un sistema catalitico	
35	11. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione del ciclopentene viene effettuata in presenza di un sistema catalitico preparato miscelando pentacloruro di molibdeno con alluminio trietile, dando luogo alla formazione di un policiclopentene avente struttura di un polipentenamero con i doppi legami sostanzialmente cis.	50
40	12. Procedimento secondo le rivendicazioni 6-9, caratterizzato dal fatto che il rapporto tra sale del metallo di transizione e composto metallorganico è compreso tra 1:0,5 e 1:1000.	55
45	13. Procedimento secondo le rivendicazioni 6-12, caratterizzato dal fatto che si opera in assenza di diluenti inerti, effettuando la preparazione del catalizzatore in presenza del monomero.	60
50	14. Procedimento secondo le rivendicazioni 6-13, caratterizzato dal fatto che il polimero in soluzione idrocarburica ottenuto al termine della polimerizzazione viene trattato con metanolo, butanolo ed acido cloridrico per eliminare i residui di catalizzatore.	65
55	15. Impiego dei polimeri secondo le rivendicazioni 1-5, nel campo elastomerico.	70
60	16. Elastomeri vulcanizzati ottenuti dai polimeri secondo le rivendicazioni 1-5.	75
65	17. Elastomeri vulcanizzati ottenuti dai polimeri secondo la rivendicazione 2.	80
70	18. Impiego dei polimeri secondo le rivendicazioni 1-5, nel campo delle resine termoindurenti.	85
75	19. Articoli formati ottenuti dalle resine termoindurenti a base dei polimeri secondo le rivendicazioni 1-5.	90
80	20. Articoli formati ottenuti dalle resine termoindurenti a base di polimeri secondo le rivendicazioni 3-5.	90

Allegato 3 fogli di disegni