

286

N. 809126



U 390/B

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

**BREVETTO**  
**PER**  
**INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE**



<b>MONTECATINI</b>	Oggetto: <b>A V V I S O</b>	Stato
DIVISIONE IMPIANTI E BREVETTI	<b>Deposito Domanda Brevetto in:</b>	ITALIA
Argomento:  Copolimeri olefinici insaturi a 3 o più componenti ma- nonerici ( <del>etilene - olefina - ciclopentene</del> ) <span style="float: right;">RAM/so</span>		Ns. rif.: U.390/b
		Eventuale rif. licenziante

Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.

(2° completo al brevetto principale U.390)

Titolare **SOC. MONTECATINI - MILANO.**

Inventore

*G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Vecchiavassori, A. Zambelli*

Titolo

"Copolimeri olefinici insaturi a tre o più componenti nonomerici e procedimento per la loro preparazione"

Data deposito

*10/4/1963*

N. di dep. provv.

*33.825*

N. di classifica

Priorità

*Brevetto concesso il 08.07.1926 con il n. 809126*

Distinti saluti.

B R E V E T T I

DESTINATARI:

N. resti allegati:

Spett.le DIPE/RSBR - Sede  
e c.p.a. DIPE/RICE - "  
" " " RIFE/Ferrara  
" " " Prof. G. Natta  
" " " D O I E C - Sede

2  
1  
1  
1

*23/4/1963*

Milano, li

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici insaturi a tre o più componenti monomerici e procedimento per la loro preparazione"

2° complementivo alla domanda di brevetto n° 12.511/61 depositata l'8.7.1961

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - MILANO.

Il presente trovato si riferisce a nuovi copolimeri lineari \_\_\_\_\_ insaturi a tre o più componenti monomerici, costituiti da unità monomeriche derivanti (1) da etilene, (2) da una o più alfa-olefine di formula generale  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{(o)}$  (3) da una o più cicloolefine o alchilcicloolefine aventi cinque atomi di carbonio nel ciclo, ed a nuovi procedimenti per la loro preparazione mediante copolimerizzazione dei suddetti monomeri in determinate condizioni ed in presenza di determinati sistemi catalitici.

Nel brevetto principale sono stati descritti nuovi prodotti lineari ad alto peso molecolare. Più particolarmente il brevetto principale rivendica dei nuovi copolimeri lineari ad alto peso molecolare dell'etilene con cicloolefine. Il brevetto principale riguarda anche il processo per la preparazione dei prodotti polimerici sopra indicati, processo basato sull'impiego di catalizzatori preparati miscelando composti di metalli di transizione del IV, V e VI gruppo del

sistema periodico degli elementi e da composti metallorganici dei metalli dei gruppi IA, II e III dello stesso sistema periodico.

Nel 1° completivo della suddetta domanda di brevetto, completivo depositato il 23/5/1962 in Italia con il numero di deposito provvisorio 23.715, vengono inoltre descritti copolimeri a tre o più componenti di monomeri costituiti (1) da etilene (2) da una o più alfa-olefine e (3) da una cicloolefina o una alchilcicloolefina contenente da 4 a 8 atomi di carbonio nel ciclo.

Questo 1° completivo riguarda anche il processo per la preparazione di detti copolimeri a tre o più componenti.

Esso è basato sull'impiego di sistemi catalitici preparati per miscelazione di un composto di vanadio con un composto metallorganico dei metalli dei gruppi IA, II e III del sistema periodico degli elementi.

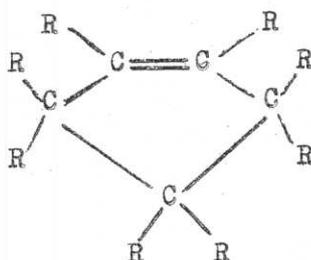
Come era stato precisato in tale 1° completivo, i copolimeri a tre o più componenti così descritti contengono nelle loro catene polimeriche le unità derivate dalle cicloolefine o dalle alchilcicloolefine essenzialmente sotto forma di anelli cicloalchilenici o cicloalchilenici alchil-sostituiti, vale a dire che tali unità monomeriche entrano nelle catene polimeriche essenzialmente per apertura del loro doppio legame. Tuttavia detti monomeri ciclici possono talvolta in piccola parte entrare a far parte delle catene po-

limeriche per apertura dell'anello e mantenimento del doppio legame originariamente contenuto nella cicloolefina. I copolimeri che si ottengono in tal modo contengono perciò, ma in misura molto limitata, delle insaturazioni olefiniche.

E' stato ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce uno degli oggetti del presente trovato, che è possibile aumentare la percentuale di cicloolefine che entrano a far parte delle catene polimeriche per apertura del loro anello e mantenimento del loro doppio legame e pertanto elevare il grado di insaturazione dei copolimeri a tre o più componenti, che così si ottengono, sino al punto da renderli vulcanizzabili con metodi convenzionali, comunemente usati per la vulcanizzazione di prodotti olefinicamente insaturi.

Essendo tali insaturazioni olefiniche già contenute nei copolimeri così ottenuti in misura sufficiente per una normale vulcanizzazione, non è pertanto <sup>più</sup> necessario creare tali insaturazioni successivamente alla polimerizzazione mediante reazioni chimiche, come si è invece obbligati a fare ad es. nel caso dei copolimeri etilene-propilene clorurati a basso tenore di cloro (G. Crespi e M. Bruzzone; La Chimica e l'Industria 43, 1394 (1961)).

Le cicloolefine o alchilcicloolefine atte ad essere copolimerizzate secondo il presente trovato sono quelle caratterizzate dalla seguente formula di struttura (I):



ove C = atomo di carbonio;

R = idrogeno oppure alchile;

i gruppi alchilici possono essere uguali o diversi tra loro;

il numero di gruppi alchilici legati all'anello è compreso tra 0 e 4;

i gruppi alchilici possono essere lineari, ramificati oppure cicloalchilici;

il numero di atomi di carbonio contenuti in essi gruppi alchilici è compreso tra 1 e 6.

Come si vede, una prima distinzione tra il già citato brevetto principale ed il 1° complementivo da un lato e dall'altro lato il presente trovato che permette di ottenere copolimeri aventi un grado di insaturazione sufficiente per una vulcanizzazione con metodi convenzionali comunemente usati per la vulcanizzazione di prodotti olefinicamente insaturi, consiste nel fatto che per quest'ultimo vengono impiegate solo cicloolefine o alchilcicloolefine contenenti cinque atomi di carbonio<sup>(200)</sup> mentre nel caso degli altri due trovati sopra citati possono essere impiegati cicloolefine o alchilcicloolefine contenenti da 4 a 8 atomi di carbonio nel ciclo.

Esempi non limitativi di cicloolefine di formula generale (1) impiegabili nel processo conforme alla presente invenzione sono: ciclopentene, 2-metilciclopentene-1, 3-metilciclopentene-1, 4-metilciclopentene-1, 3-etilciclopentene-1, 1-etilciclopentene-1, 1,2-dimetilciclopentene-1, 1,5-dimetilciclopentene-1, 3-isobutilciclopentene-1, 1-n-esilciclopentene-1, 3-cicloesilciclopentene-1.

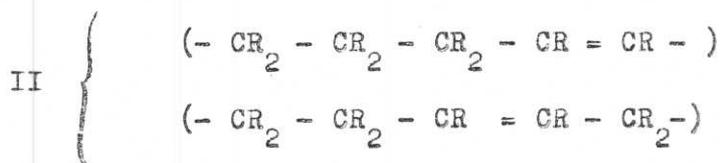
Le olefine alifatiche impiegabili nella preparazione dei copolimeri conformemente alla presente invenzione sono le alfa-olefine di formula generale  $R-CH=CH_2$  (dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio), in particolare propilene e butene-1.

I copolimeri insaturi a tre o più componenti ottenuti secondo il presente trovato sono solidi, ad alto peso molecolare, costituiti da macromolecole lineari.

Le cicloolefine secondo la formula I, atte ad essere copolimerizzate secondo il presente trovato, possono entrare nel copolimero con apertura del loro doppio legame o con apertura del loro anello. Nel primo caso esse si trovano nel copolimero sotto forma di unità monomeriche cicloalifatiche; nel secondo caso esse si trovano nel copolimero sotto forma di unità monomeriche di "pentameri" secondo la nomenclatura proposta da J.L. Huggins, Journal of Polymer Science 8, 257 (1952).

Queste ultime corrispondono ad una struttura che può essere

espressa con la seguente formula generale (II):



Nei copolimeri descritti nel 1° capitolo sopra citato le unità monomeriche cicloolefiniche sono essenzialmente tutte del tipo cicloalchilenico e solo in alcuni casi una parte molto piccola delle unità monomeriche derivate dalla cicloolefina è del tipo di pentenamero.

Procedendo secondo i procedimenti particolari descritti nel presente trovato si ottiene un notevole incremento di unità monomeriche cicloolefiniche aventi struttura di pentenamero a spese delle unità monomeriche a struttura cicloalchilenica, che pur continuano a costituire la maggioranza delle unità cicloolefiniche contenute nei copolimeri.

La principale caratteristica di tutti i copolimeri oggetto di questo trovato è quindi la presenza di considerevoli quantità di insaturazioni nelle loro catene polimeriche. Queste insaturazioni sono nell'ordine dell'unità o di qualche unità per cento del copolimero totale.

Dette insaturazioni sono del tipo olefinico e sono perciò suscettibili di dar luogo a successive reazioni effettuabili sul copolimero. Tra queste si possono citare le reazioni di perossidazione e successiva reticolazione dei doppi legami. Queste reazioni sono favorite dalle alte temperature, dagli agenti atmosferici, in particolare l'ossigeno, dalla

luce e da eventuali residui di catalizzatore. Queste reticolazioni comportano in generale una insolubilizzazione del polimero.

E' possibile evitare tali trasformazioni mediante aggiunta di piccole quantità (qualche unità per mille) di antiossidanti, come ad esempio fenil-beta-naftilamina o idrochinone. Un'altra reazione che può aver luogo per la presenza nelle macromolecole di insaturazioni è la reticolazione mediante vulcanizzazione con mescole convenzionali, del tipo di quelle usate per gomme a bassa insaturazione, (gomma butile), ad es. mediante zolfo ed acceleranti. I doppi legami possono anche essere utilizzati in reazione di addizione con idruri metallici (ad es.  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  ecc.). I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

I copolimeri a tre o più monomeri oggetto di questo trovato presentano delle proprietà chimico fisiche diverse da quelle degli omopolimeri delle corrispondenti olefine alifatiche in esso contenute. La differenza più significativa è quella dovuta alla presenza di insaturazioni, che danno luogo ai fenomeni già sopra caratterizzati.

I copolimeri del presente trovato risultano in genere totalmente amorfi all'esame con i raggi X. Essi sono cristallini solo quando il loro contenuto di etilene supera il 75% circa oppure quando il loro contenuto di alfa-olefine supera l'80%

circa. In questi casi la loro cristallinità corrisponde a quella dei rispettivi omopolimeri.

Il loro contenuto di unità di cicloolefine (in entrambe le suddette forme di struttura) varia normalmente tra il 5 e il 30% del copolimero totale. I copolimeri totalmente amorfi sono normalmente i più indicati per la preparazione di una gomma vulcanizzata con buone caratteristiche.

I polimeri amorfi a tre o più componenti preparati secondo il presente trovato, sono completamente estraibili con n-eptano bollente.

L'etere etilico bollente estrae invece solo una parte del prodotto grezzo. Il contenuto molare dei monomeri nella frazione estraibile con etere bollente non differisce sensibilmente da quello della frazione insolubile in etere etilico bollente, ma estraibile con n-eptano bollente e da quello del polimero grezzo.

Ciò è una conferma del fatto che ciascuna macromolecola è effettivamente costituita da unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione di tutti i monomeri impiegati ossia che i prodotti oggetto del presente trovato sono costituiti da terpolimeri, quaterpolimeri ecc. e non da miscele di omopolimeri e copolimeri.

Un'altra caratteristica di questi copolimeri è l'omogeneità della loro composizione. In essi le varie unità monomeriche sono distribuite lungo le catene polimeriche pressochè in

maniera casuale. Una conferma della omogeneità di questi copolimeri amorfi è data dalla possibilità di ottenere, ad es. nel caso di un terpolimero etilene-propilene-ciclopentene, prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazioni, come ad es. gomma butile. Questa reazione di vulcanizzazione è resa possibile dalla presenza di unità monomeriche secondo la formula II presentanti insaturazione e dalla omogenea distribuzione di queste unità monomeriche nelle macromolecole.

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 molto buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue. I copolimeri, oggetto del presente trovato, presentano valori di viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, generalmente compresi tra 0,2 e 10 preferibilmente tra 0,5 e 6.

I catalizzatori atti ad essere impiegati nei procedimenti di copolimerizzazione secondo la presente invenzione sono

preparati miscelando opportuni composti di metalli di transizione con opportuni composti metallorganici o con composti metalloidruri.

Metallo di transizione i cui derivati si prestano a tale scopo è il vanadio. E' preferibile impiegare i composti in cui il metallo sopra indicato risulta presente negli stadi più alti di valenza.

Quali esempi non limitativi di composti di vanadio che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti:  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ , acetilacetato di vanadile.

I composti metallorganici ed i composti metalloidruri che si prestano alla preparazione dei catalizzatori sono quelli dei gruppi I A, II e III del sistema periodico degli elementi. Tra questi risultano particolarmente efficaci per la preparazione dei copolimeri in oggetto i composti metallorganici ed i metalloidruri dei seguenti metalli:

Li, Na, K;

Be, Mg, Ca, Zn, Cd

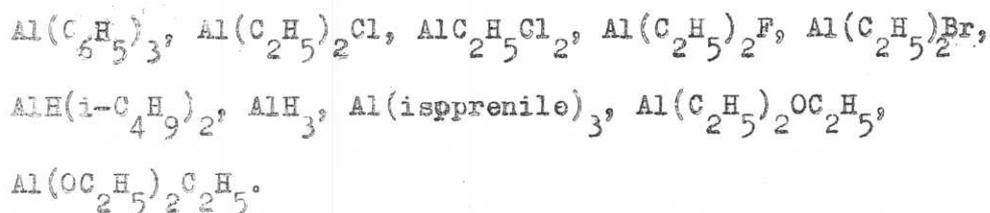
Al,

Quali esempi non limitativi di composti metallorganici e di composti metalloidruri atti ad essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti:

$\text{Li}-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{LiAlEt}_4$ ,  $\text{NaN}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{BeCH}_2\text{Cl}$ ,

$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{MgC}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaHC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,

$\text{ZnC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{n}-\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ,



I composti metallorganici possono essere anche complessati con composti donatori di elettroni, quali eteri, amine, fosfine, sali di "onio" o alogenuri alcalini.

Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono con composti metallorganici di Al e Be, come ad es.  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ed altri. Catalizzatori di questo tipo erano stati compresi nelle domande di brevetto principale e nel primo complementivo tra quelli suscettibili di dar luogo a copolimeri dell'etilene con cicloolefine o alchilcicloolefine, contenenti sino ad 8 atomi di carbonio nel ciclo e copolimeri dell'etilene con una o più alfa-olefine e con una cicloolefina o alchilcicloolefina, in cui le unità derivanti dalla cicloolefina o dall'alchilcicloolefina fossero presenti solo sotto forma ciclica.

---

Più approfonditi studi hanno ora dimostrato che, scegliendo opportunamente nell'ambito della classe sopraindicata quei sistemi catalitici o quelle particolari condizioni di preparazione del catalizzatore che risultano meno favorevoli alla copolimerizzazione delle cicloolefine mediante apertura del solo doppio legame, è possibile ottenere copolimeri in cui le cicloolefine sono entrate in misura considerevole

anche mediante apertura dell'anello. Anzi si può stabilire come criterio generale che meno è favorita l'apertura del doppio legame della cicloolefina tanto più è favorita l'apertura del loro anello. Ciò deve essere probabilmente attribuito al fatto che in queste particolari condizioni la cicloolefina è forzata a polimerizzare, almeno in parte, per apertura del ciclo.

Nel caso dei copolimeri dell'etilene con una o più alfa-olefine e con una o più cicloolefine di formula (I) la presenza dell'alfa-olefina può creare impedimenti sterici tali da favorire la copolimerizzazione della cicloolefina mediante apertura dell'anello. Data la forte difficoltà che, forse per ragioni steriche, una unità monomerica di cicloolefina incontra nel sommarsi mediante apertura del solo doppio legame, ad una catena in accrescimento terminante con una unità monomerica di alfa olefine o di cicloolefina polimerizzata con apertura del solo doppio legame, è evidente che la copolimerizzazione della cicloolefina mediante apertura dell'anello è favorita da una elevata concentrazione di alfa-olefina e/o di cicloolefina. Per ottenere copolimeri secondo questo trovato particolarmente ricchi in insaturazioni olefiniche è quindi preferibile arricchire questi in propilene. Più ricchi essi sono in propilene più alta è la percentuale di cicloolefina che entra nel copolimero con apertura dell'anello.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese tra  $-80$  e  $125^{\circ}\text{C}$ .

Nel caso si usino catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici alogenati, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra  $0^{\circ}\text{C}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $-10$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ .

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.

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

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico, costituito ad es. da

butano, pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti rispetto al catalizzatore, come ad es. cloroformio, tricloroetilene, clorobenzoli, ecc.

Velocità di copolimerizzazione e tenori di unità monomeriche di pentamero particolarmente elevati possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia ad es. in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefina e cicloolefina, mantenuta allo stato liquido. Inoltre, come sopraddetto, una elevata concentrazione di alfa-olefina e/o di cicloolefina favorisce la polimerizzazione della cicloolefina con apertura dell'anello.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, e almeno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

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

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di cicloolefine di formula generale (I) 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. 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 1:20.

I copolimeri amorfi etilene-alfa-olefine-cicloolefine 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 considerevole quantità di insaturazioni nelle loro macromolecole 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 mescola cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri etilene-alfa-olefine-cicloolefine oggetto 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.

#### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione consiste di un palloncino a pera da 100 cm<sup>3</sup>, a tre colli, munito di agitatore e tubi d'ingresso e d'uscita dei gas. Nell'apparecchio, termostato a -20°C, si introducono 20 cm<sup>3</sup> di ciclopentene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:2, (corrispondente ad un rapporto molare in fase liquida di 1:12) che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 10 cm<sup>3</sup> di ciclopentene, 1 millimole di tricloruro di vanadile 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 200 Nl/h. Dopo 8 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> 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 coagulato in acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 2 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza

di insaturazioni (banda a circa 6,1 micron), di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona compresa tra 13,3 e 14 micron).

100 parti in peso di copolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 3 parti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro 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	53 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	480 %
modulo al 300 %	17 kg/cm <sup>2</sup>

#### ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1 si introducono 20 cm<sup>3</sup> di ciclopentene e 1 millimole di ossitricloruro di vanadio. 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 150 Nl/h. Una soluzione di 2,5 millimoli di alluminio triesile in 10 cm<sup>3</sup> di ciclopentene viene sifonata nel recipiente di reazione. La polimerizzazione ha inizio immediatamente. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 150 Nl/h. Dopo 12 minuti dall'introduzione

ne dell'alluminio triesile la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 2,5 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 circa 6,1 micron), di gruppi metilici (banda a 7,25 micfon) e di sequenze metilene di diversa lunghezza (zona compresa tra 13,3 e 14 micron). Il terpolimero etilene-propilene-ciclopentene è vulcanizzabile con la stessa miscela usata nell'esempio 1.

### ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostatato a -20°C, si introducono 20 cm<sup>3</sup> di ciclopentene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:2 che viene fatta circolare con una velocità di 150 ml/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 10 cm<sup>3</sup> di ciclopentene, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminio triesile. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa ad una

velocità di 150 Nl/h. Dopo 6 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 3,5 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 circa 6,1 micron), di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona compresa tra 13,3 e 14 micron). La vulcanizzazione del terpolimero etilene-propilene-ciclopentene viene eseguita con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche

carico di rottura	48 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	520 %
modulo al 300 %	15 kg/cm <sup>2</sup>

#### ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -10°C, si introducono 20 cm<sup>3</sup> di ciclopentene. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela butene-1-etilene a rapporto molare 3:1, che viene fatta circolare con una velocità di 150 Nl/h per 15 minuti. Si introducono quindi nel recipiente di reazione 1 millimo-

le di ossitricloruro di vanadio e successivamente 2,5 millimoli di alluminio trietile.

La polimerizzazione ha inizio immediatamente.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene-butene-1 ad una velocità di 150 Nl/h. Dopo 15 minuti dall'introduzione dell'alluminio trietile la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenente 0,1 g fenilbetanaftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 2 di prodotto solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia IR mostra la presenza di doppi legami (banda a circa 6,1 micron) di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) di gruppi etilici (banda a circa 13 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona compresa tra 13,3 e 14 micron). Il terpolimero etilene-butene-1-ciclopentene è vulcanizzabile con la stessa miscela usata nell'esempio 1.

#### ESEMPIO 5.

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostatato a -20°C, si introducono 20 cm<sup>3</sup> di 4-metilciclopentene-1 radioattivo. Dal tubo di ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 150 Nl/h.

In palloncino da 50 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 10 cm<sup>3</sup> di monomero, 1 millimole di ossitricloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminio trisile. Il catalizzatore così preparato viene sifonato nel reattore mediante pressione di azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa ad una velocità di 150 Nl/h. Dopo 10 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene separato e isolato come descritto nell'es. 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'analisi radiochimica mostra la presenza di unità metilciclopenteniche.

L'esame mediante spettrografia IR mostra la presenza di insaturazioni olefiniche.

#### ESEMPIO 6

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C, s'introducono 20 cm<sup>3</sup> di ciclopentene. 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 150 Nl/h. Si satura il monomero liquido con questa miscela gassosa e quindi si introduco-

no 1 millimole di  $VCl_4$  e 2,5 millimoli di alluminio triesile. Si continua a far circolare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 150 Nl/h. Dopo 8 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftil-amina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 4,5 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 IR mostra la presenza di doppi legami (banda a circa 6,1 micron), di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona compresa tra 13,3 e 14 micron). Il terpolimero etilene-propilene-ciclo-pentene è vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1.

Si ottiene una ~~mastrina~~ ~~avente~~ le seguenti caratteristiche

carico di rottura	40 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	550 %
modulo al 300 %	20 kg/cm <sup>2</sup>

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

- 1) Copolimeri olefinici <sup>(co)</sup> ~~insaturi~~ e vulcanizzabili con i normali reattivi impiegati per la vulcanizzazione di gomme a bassa insaturazione, le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da

- a) etilene,
  - b) una o più alfa-olefine aventi formula generale  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio
  - c) una o più cicloolefine o alchilcicloolefine aventi cinque atomi di carbonio nel ciclo, presenti nelle catene polimeriche almeno in parte come unità a struttura di pentenamero.
- 2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da:
- a) etilene
  - b) propilene
  - c) ciclopentene.
- 3) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da:
- a) etilene
  - b) butene-1
  - c) ciclopentene.
- 4) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da:
- a) etilene
  - b) propilene
  - c) metilciclopentene.
- 5) Elastomeri vulcanizzati a base dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1-4.

- 6) Articoli formati ottenuti dagli elastomeri secondo la rivendicazione 5.
- 7) Procedimento per la preparazione dei copolimeri ~~\_\_\_\_\_~~ ~~\_\_\_\_\_~~ insaturi per la presenza di unità monomeriche a struttura di pentamero secondo le rivendicazioni 1-5, in presenza di catalizzatori a base di un composto di vanadio e di un composto metallorganico dei metalli dei gruppi I A, II e III del Sistema Periodico degli elementi, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione sostanzialmente in assenza di un mezzo diluente inerte, operando con alte concentrazioni di cicloolefina e di alfa-olefina rispetto all'etilene.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si opera con rapporto molare tra propilene ed etilene in fase liquida superiore a 4.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si opera con rapporto molare tra butene-1 ed etilene superiore a 20.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si usano catalizzatori a base di alogenuri od ossialogenuri di vanadio solubili in idrocarburi e di alluminio trialchili o dialchil monoalogenuri.
- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $125^{\circ}\text{C}$ .

- (°) A pag. 1, riga 12, dopo " $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ " inserire "in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio".
- (°°) A pag. 22, riga 22, dopo la parola "olefinici" inserire: "essenzialmente lineari ad alto peso molecolare".
- (°°°) A pag. 4, riga 23, dopo la parola "carbonio" inserire: "nel ciclo".

Milano,

RAM/mf