

287
N. 851002



u 390/C

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI	Oggetto: A V V I S O	Stato
DIVISIONE IMPIANTI E BREVETTI	Deposito Domanda Brevetto in:	ITALIA
Argomento:		Ns. rif.: U.390/e
Copolimeri insaturi etilene (o alfa-olefina) e ciclo-penta- ne.	RAM/sc	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.

(3° completivo al
brevetto principale
U.390)

Titolare SOC. MONTECATINI - MILANO.		
Inventore <i>G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvasori, A. Zambelli</i>		
Titolo "Copolimeri olefinici insaturi lineari e procedimenti per la loro preparazione"		
Data deposito 10/4/1963	N. di dep. provv. 33.826	N. di classifica
Priorità <i>brevetto concesso il 15.10.1969 con il n. 851.002</i>		

Distinti saluti.

B R E V E T T I

DESTINATARI:

N. testi allegati:

Spettabile	DIFE/ESER - Sede	2
e c.p.c.	DIFE/RICE - "	1
" " "	RIFE/Ferrara	1
" " "	Prof. G.Natta	1
" " "	D O T E C - Sede	

Milano, li 23/4/1963

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici insaturi lineari e ——— procedimenti per la loro preparazione"

(3° completivo della domanda di brevetto principale numero di classifica 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 olefinici insaturi a struttura essenzialmente lineare, costituiti da unità monomeriche derivanti (1) da etilene o una alfa-olefina e (2) 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 vengono descritti nuovi prodotti essenzialmente lineari ad alto peso molecolare. Più particolarmente il brevetto principale rivendica dei nuovi copolimeri lineari ad alto peso molecolare dell'etilene con cicloolefine aventi da 4 a 8 atomi di carbonio nel ciclo. 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 con composti metallorganici.

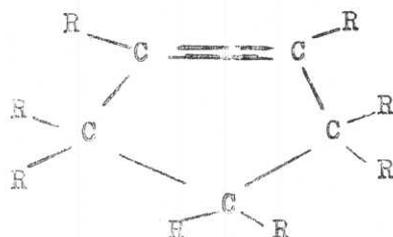
Come particolarmente indicati vengono indicati i sistemi catalitici che si ottengono miscelando composti del vanadio con composti metallorganici dei metalli dei gruppi I A, II e III del sistema periodico degli elementi. Le unità cicloolefiniche contenute in tali copolimeri sono presenti sotto forma di unità cicloalchileniche poichè le cicloolefine entrano nel copolimero unicamente con apertura del loro doppio legame e mantenimento completo della loro struttura ciclica.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente, e ciò costituisce uno degli oggetti della presente invenzione, che, scegliendo particolari catalizzatori e operando con determinate cicloolefine, è possibile preparare dei copolimeri dell'etilene, o anche di una alfa-olefina, con uno o più cicloolefine, nei quali solo una parte delle unità cicloolefiniche copolimerizzate sono presenti sotto forma di anelli cicloalchilenici, mentre un'altra parte di dette cicloolefine risulta entrata nel copolimero con apertura del ciclo e mantenimento del doppio legame.

Le unità monomeriche entrate nel copolimero in quest'ultimo modo possiedono la struttura di "pentameri" secondo la nomenclatura proposta da J.L. Huggins (Journal of Polymer Science, 8, 257 (1952)). A loro è dovuta l'insaturazione di tipo olefinico che si trova nelle catene macromolecolari dei copolimeri ottenuti secondo questo trovato.

Nel caso limite, che si può però verificare solo impiegando una alfa-olefina come comonomero, tutta la cicloolefina copolimerizzata può essere presente nel copolimero sotto forma di unità di pentameri.

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;

H = idrogeno oppure alchile;

i gruppi alchilici possono essere uguali o diversi tra loro;

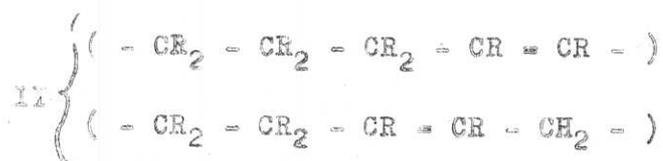
il numero di gruppi alchilici legati all'anello è compreso tra 0 e 4;

2 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.

Da ciò risulta che, mentre il già citato brevetto principale permette la preparazione di copolimeri saturi impiegando stilene e cicloolefine o alchilcicloolefine aventi da 4 a 8 atomi di carbonio nel ciclo, il presente trovato fornisce (1) copolimeri insaturi; (2) impiega soltanto cicloole

fine o alchilcicloolefine aventi 5 atomi di carbonio nel ciclo; (3) consente di preparare copolimeri di dette cicloolefine anche impiegando una alfa-olefina come comonomero. Esempi non limitativi di cicloolefine o alchilcicloolefine di formula generale I, 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. Come detto in precedenza, le cicloolefine e alchilcicloolefine secondo formula I che possono essere copolimerizzate, secondo questo trovato, a copolimeri insaturi, entrano nelle catene polimeriche in parte sotto forma di unità cicloalchilene ed in parte sotto forma di unità di pentenamero. Queste ultime corrispondono ad una struttura che può essere espressa con la seguente formula generale di struttura II:



I doppi legami contenuti in esse unità di pentenamero possono avere struttura stereoregolare, cioè essere essenzialmente tutti cis oppure tutti trans.

Tali doppi legami possono però anche non presentare spiccata stereoregolarità, vale a dire che possiamo trovare nel-

lo stesso copolimero unità di pentenamero sia a struttura cis sia a struttura trans.

Le alfa-olefine impiegabili nelle copolimerizzazioni secondo la presente invenzione sono quelle di formula generale $R-CH=CH_2$, ove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, in particolare propilene e butene-1.

La principale caratteristica di tutti i copolimeri oggetto del presente trovato è, come si è già accennato, la presenza di considerevoli quantità di insaturazioni nelle loro catene polimeriche. Tali insaturazioni sono presenti nel copolimero nel campo che va sino a qualche decina di unità per cento in moli delle unità totali di monomeri copolimerizzati. Dette insaturazioni sono del tipo olefinico e sono perciò suscettibili a dar luogo a successive reazioni effettuabili sul copolimero. Tra queste si possono citare le reazioni di perossidazione e successive reticolazione dei doppi legami. Queste reazioni sono favorite dall'alta temperatura, dagli agenti atmosferici, in particolare l'ossigeno, dalla luce e da eventuali residui di catalizzatore. Queste reticolazioni comportano in generale una insolubilizzazione del copolimero. È possibile evitare tali trasformazioni mediante aggiunta di piccole quantità (qualche unità per mille) di antiossidanti, come ad esempio fenil-beta-naftilamina o idrochi-

none.

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 (ad esempio gomma butile), preferibile qualora il grado di insaturazione sia piuttosto basso (qualche unità per cento in moli), oppure anche con quelle usate per gomme ad alta insaturazione (ad esempio gomma naturale), preferibile qualora il grado di insaturazione sia piuttosto alto (qualche decina di unità per cento in moli). Particolarmente adatte sono ad esempio mescole a base di zolfo ed acceleranti. I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici (ad esempio LiH , NaBH_4 , $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ ecc.). I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

La presenza, nei copolimeri ottenuti secondo il presente trovato, di dette insaturazioni in misura sufficiente per una normale vulcanizzazione non rende pertanto necessario creare tali insaturazioni successivamente alla polimerizzazione mediante reazioni chimiche, come si è invece obbligati a fare ad esempio 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))

quando si desidera trasformare tali polimeri in gomme.

I copolimeri che si ottengono secondo il presente trovato sono solidi; a seconda della quantità di ^ccicloolefine copolimerizzate, essi sono o totalmente amorfi o cristallini.

X aut.

Nel caso di copolimeri dell'etilene con cicloolefine secondo formula I si ha generalmente cristallinità quando il contenuto di etilene supera il 60% in moli; nel caso di copolimeri di una alfa-olefina con cicloolefine secondo la formula I si ha generalmente cristallinità quando il contenuto di alfa-olefina supera l'80% in moli. La fase cristallina presenta in tutti questi casi le bande caratteristiche per l'omopolimero dell'olefina presente in eccesso.

I copolimeri cristallini che si ottengono secondo questo trovato hanno generalmente delle proprietà simili a quelle dell'omopolimero del monomero contenuto in eccesso. La differenza più significativa è quella dovuta appunto alla presenza delle insaturazioni che danno luogo ai fenomeni già sopra riportati.

I copolimeri amorfi che si ottengono secondo questo trovato sono generalmente molto più solubili, nei solventi organici, dei rispettivi omopolimeri. Così essi sono generalmente estraibili con n-eptano bollente con idrocarburi clorurati e con benzolo a freddo. 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 copolimerizzazione di tutti i monomeri impiegati

ossia che i prodotti oggetto del presente trovato sono costituiti da copolimeri e non da miscele di omopolimeri ~~da terpolimeri, quaterpolimeri ecc. e non da miscele di omopolimeri.~~

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 è data dalla possibilità di ottenere, ad esempio nel caso di un copolimero etilene-ciclopentene amorfo, prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature. Questa reazione di vulcanizzazione è resa possibile dalla presenza di unità monomeriche secondo 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 otte-

nuti sono completamente insolubili nei solventi organici, come idrocarburi alifatici e rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi aromatici.

Inoltre, le gomme vulcanizzate così ottenute presentano molta 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 un alogenuro di titanio con un composto metallorganico o metalloidruri. È preferibile impiegare i composti in cui il titanio risulta presente negli stati più alti di valenza, ad esempio $TiCl_4$ e $TiBr_4$, ma è possibile usare anche $TiCl_3$ o $TiBr_3$.

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:

$\text{Lin-C}_4\text{H}_9$, LiC_6H_5 , LiAlH_4 , $\text{NaN-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, BeCH_3Cl ,
 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{MgC}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{CaH}_2\text{CaHC}_2\text{H}_5$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{ZnC}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$,
 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$,
 $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, AlH_3 , $\text{Al}(\text{isoprenile})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$.

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 esempio

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$,
 $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ed altri.

Catalizzatori di questo tipo erano stati compresi nella domanda di brevetto principale fra quelli suscettibili di dar luogo a copolimeri dell'etilene con cicloolefine o alchilcicloolefine contenenti sino ad 8 atomi di carbonio nel ciclo, in cui le unità derivanti dalla cicloolefina o dall'alchilcicloolefina fossero presenti solo sotto forma ciclica.

Più approfonditi studi hanno ora mostrato 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 (ad esempio impiegando composti di metalli di transizione a base di titanio) 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 (da ragioni steriche o dal catalizzatore) 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 o delle alfa-olefine con le cicloolefine di formula (I) questo risultato si ottiene in maniera particolarmente favorevole impiegando sistemi catalitici contenenti Ti.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese tra -80 e 125°C. 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 trialchilici e alogenuri di titanio, è convenien

te impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di titanio 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 esempio 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 esempio cloroformio, tricloroetilene, clorobenzoli ecc.

Velocità di copolimerizzazione e tenori di unità monomeri che 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 esempio in presenza di una soluzione di etilene o della alfa-olefina nella cicloolefina, mantenuta allo stato liquido. Inoltre, come sopra detto, una elevata concentrazione 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, o 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.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri etilene-cicloolefine o alfa-olefina-cicloolefine oggetto della presente invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, nella preparazione di articoli vari, quali ad esempio oggetti sagomati, tubi ecc.

ESEMPIO 1

Il recipiente di copolimerizzazione è costituito da un apparecchio cilindrico della capacità di 200 cm³ munito di tubolatura laterale con rubinetto che consente l'alimentazione dell'etilene. L'aria viene completamente rimossa da questo recipiente e sostituita con azoto anidro. Lo apparecchio di reazione viene quindi completamente immerso in un bagno termostattizzato alla temperatura di -30°C. L'apparecchio viene poi agitato mediante agitazione a scosse (90-100 scosse/min.).

Nell'apparecchio vengono introdotti 10 cc di ciclopentene

puro, previamente distillato su sodio metallico. Si aggiunge quindi il catalizzatore, preparato immediatamente prima dell'inizio della prova a -30°C in atmosfera d'azoto, per miscelazione di 3,6 millimoli di TiCl_4 in 37 cm^3 di n-eptano con 5 millimoli di $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$.

Dopo aver introdotto il ciclopentene ed il sistema catalitico nel recipiente di polimerizzazione, si stabilisce a -30°C , con azoto, una pressione totale assoluta di 50 Torr. Dopo aver posto in agitazione l'apparecchio, lo si collega, mediante apertura dei rubinetti, con un contenitore di etilene radioattivo avente attività specifica nota. La pressione totale assoluta nel reattore è mantenuta mediante un gorgogliatore riempito di ftalato di butile alla pressione di 800 Torr.

Nell'apparecchio di polimerizzazione si hanno quindi le seguenti pressioni parziali:

- a) pressione parziale etilene = 50 Torr
- b) pressione parziale azoto+solvente+ciclopentene=750 Torr

Dato che la conversione di ciclopentene è piuttosto limitata, le variazioni nel tempo nel rapporto tra le concentrazioni dell'etilene e del ciclopentene, risultano piccole.

La durata della copolimerizzazione è di 7 ore.

L'equilibrio tra etilene in fase gassosa e quella presente in fase liquida, è costantemente assicurato dall'efficace agitazione.

La copolimerizzazione viene interrotta versando il prodotto di reazione in un eccesso (500 cm^3) di metanolo, contenente 5 cm^3 di acido cloridrico concentrato. Dopo qualche ora il copolimero precipitato viene filtrato, lavato con metanolo bollente e seccato a pressione ridotta a 100°C . Si ottengono $1,65 \text{ g}$ di un polimero solido, di aspetto granuloso.

Il contenuto di etilene nel copolimero, determinato per via radiochimica, risulta essere $62,8\%$ in peso (corrispondente a $80,3\%$ in moli).

La viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C , risulta essere $3,5$ ($100 \text{ cm}^3/\text{g}$).

L'analisi IR mostra, oltre alla presenza di sequenze metilene che presentano cristallinità di tipo polietilenico (bande a $13,7$ e $13,9$ micron) sia bande caratteristiche dei doppi legami di tipo trans ($10,35$ micron) sia quelle caratteristiche dei cicli ($3,78$ micron). Risultano invece, sostanzialmente assenti bande caratteristiche per altri tipi di doppi legami. Questo sta a dimostrare che il ciclo-pentene è polimerizzato in parte per apertura del doppio legame e in parte per apertura del ciclo.

La quantità di unità monomeriche derivanti dal ciclo-pentene è nell'ordine del 20% in moli.

ESEMPIO 2

Si effettua la copolimerizzazione dell'etilene (marcato

con 14 C) con il ciclopentene nel modo descritto nell'esempio 1, impiegando nella preparazione del catalizzatore 36 millimoli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ anzichè 9 millimoli di $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$. Procedendo nel modo e nelle condizioni descritte nell'esempio 1 si ottengono 0,3 g di copolimero granuloso, contenente il 43% in peso di etilene (corrispondente al 65 % in moli), determinato per via radiochimica.

L'analisi IR mostra, oltre alla presenza di sequenze metilene che presentano cristallinità di tipo polietilene (bande a 13,7 e 13,9 micron), sia bande caratteristiche dei doppi legami di tipo trans (10,35 micron) sia quelle caratteristiche dei cicli (3,78 micron). Risultano invece sostanzialmente assenti bande caratteristiche per altri tipi di doppi legami. La quantità di unità monomeriche derivanti dal ciclopentene è nell'ordine del 30-35%.

Dall'esame mediante spettrografia IR effettuato sul copolimero si deduce che le unità monomeriche insature provenienti dal ciclopentene, polimerizzate mediante apertura del ciclo, prevalgono sulle unità monomeriche sature provenienti dal ^cciclopentene, polimerizzate mediante apertura del doppio legame.

ESEMPIO 3

Si effettua la copolimerizzazione dell'etilene (marcato con ¹⁴C) con il ciclopentene nel modo descritto nell'esempio 1, ma preparando il catalizzatore direttamente in pre

senza del monomero senza impiegare un mezzo diluente. Vengono impiegate le seguenti quantità di reagenti:

20 cm³ (15,4 g) di ciclopentene puro,

3,6 millimoli di tetrabromuro di titanio,

9 millimoli di alluminio trietile.

La copolimerizzazione viene effettuata, come in esempio 1, a -30°C ad una pressione di etilene di 50 Torr. La durata è di 14 ore.

Procedendo nella purificazione del polimero nel modo già descritto in esempio 1, si ottengono 0,4 g di copolimero pulverulento, contenente il 50% in peso (corrispondenti al 71% in moli) di unità derivanti dall'etilene (determinazione per via radiochimica).

L'analisi mediante spettrografia IR mostra, oltre alla presenza di sequenze metileniche presentanti cristallinità di tipo polietilenico (bande a 13,7 e 13,9 micron), sia bande caratteristiche dei doppi legami trans (10,35 micron) sia quelle caratteristiche dei cicli (3,78 micron). Risultano, invece, sostanzialmente assenti bande caratteristiche per altri tipi di doppi legami. La quantità di unità monomeriche derivanti dal ciclopentene è nell'ordine del 30% in moli. Oltre la metà di queste (15-18% in moli del copolimero totale) è costituita da pentamero a struttura trans dei doppi legami.

Si effettua la copolimerizzazione dell'etilene (marcato ^{14}C) con il ciclopentene nel modo e nelle condizioni descritti nell'esempio 3, impiegando nella preparazione del catalizzatore:

20 cm^3 (15,4 g) di ciclopentene puro,

3,6 millimoli di tetracloruro di titanio

18 millimoli di monocloruro di alluminio dietile.

La copolimerizzazione viene effettuata, come in esempio 1, a -30°C ad una pressione parziale di etilene di 50 Torr. La durata è di 14 ore.

Procedendo nella purificazione del copolimero nel modo già descritto in esempio 1, si ottengono 0,9 g di un prodotto pulverulento contenente il 52% in peso (corrispondenti al 73% in moli) di unità derivanti dall'etilene (determinazione per via radiochimica).

L'analisi mediante spettrografia IR mostra oltre alla presenza di sequenze metileniche presentanti cristallinità da tipo polietilenico (banda a 13,7 e 13,9 micron), sia bande caratteristiche dei doppi legami trans (10,35 micron) sia quelle caratteristiche dei cicli (3,78 micron).

Le unità di ciclopentene contenute nel copolimero sotto forma di pentamero a struttura trans dei doppi legami è nell'ordine di qualche mole per cento del copolimero totale.

Si effettua la copolimerizzazione dell'etilene (marcato ^{14}C) con il 4-metilciclopentene-1 nel modo e nelle condizioni descritti in esempio 1, impiegando nella preparazione del catalizzatore:

10 cm^3 di 4-metilciclopentene-1

2 millimoli di tetracloruro di titanio

6 millimoli di alluminio triesile

La copolimerizzazione viene effettuata, come in esempio 3, a -30°C ad una pressione parziale di 50 Torr. La durata è di 7 ore.

Procedendo nella purificazione del copolimero nel modo già descritto in esempio 1, si ottengono 1,3 g di un prodotto granuloso contenente il 68% in peso (corrispondente all'84% in moli) di unità derivanti dall'etilene (determinazione per via radiochimica).

L'analisi mediante spettrografia IR mostra la presenza di sequenze metileneiche presentanti cristallinità di tipo polietilenico (bande a 13,7 e 13,9 micron), bande caratteristiche dei gruppi metili (7,25 micron) e dei doppi legami trans (10,35 micron). Queste ultime due bande sono dovute alle unità di 4-metilciclopentene-1 contenute nel copolimero.

La quantità di doppi legami trans corrisponde a qualche unità per cento in moli di unità di metil-pentenamero trans originate dall'apertura del ^{link} doppio legame del 4-metilciclo-

pentene-1.

La viscosità intrinseca del copolimero, determinata in tetralina a 135°C e di 1,6.

ESEMPIO 6

L'apparecchio di reazione consiste di un palloncino a pera da 100 cm³, a tre colli, munito di agitatore e tubi d'ingresso e di uscita dei gas.

Nell'apparecchio termostato a -20°C e previamente deaerato, s'introducono 30 cm³ di ciclopentene puro, previamente distillato su sodio metallico.

Quindi, dal tubo d'ingresso si fa entrare propilene, che viene fatto circolare attraverso il ciclopentene con una velocità di 50 Nl/h.

Dopo 15 minuti di saturazione s'introducono 2 millimoli di TiCl₄ e 5 millimoli di alluminio tri-n-esile. Si continua a far circolare propilene ad una velocità di 50 Nl/h.

Dopo un'ora dall'introduzione dell'alluminio triesile la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cc di metanolo contenente 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 0,8 g di prodotto solido avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

L'esame mediante spettrografia IR mostra la presenza di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e di doppi legami

interni di tipo trans (banda a circa 10,35 micron).

Il prodotto può essere vulcanizzato con le note mescole a base di zolfo e acceleranti.

ESEMPIO 7

Un pallone della capacità di 250 cm³, munito di agitatore, tubo d'ingresso per l'azoto e bagno refrigerante, viene posto in atmosfera di azoto e raffreddato a -30°C. Si introducono nel pallone

11,55 g di ciclopentene puro

11,2 g di butene-1

3,6 millimoli di tetracloruro di titanio

9 millimoli di alluminio trietile.

Si mantiene per 6 ore in agitazione a -30°C.

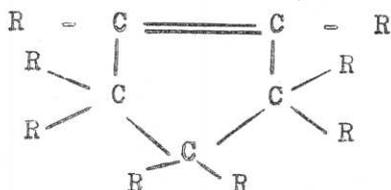
Si precipita e si purifica il copolimero nel modo descritto in esempio 1. Si ottengono così 0,8 g di un prodotto leggermente elastico ma non appiccicoso. All'esame spettrografico nell'IR esso risulta costituito da catene di polibutene-1 contenenti circa l'1% in moli di ciclopentene sotto forma di unità di pentenamero trans (banda a 10,35 micron).

La viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135°C, è di 1,5.

RIVERDICAZIONI

1. Copolimeri essenzialmente lineari ad alto peso molecolare, insaturi e vulcanizzabili con i normali reattivi

usati per la vulcanizzazione di gomme a bassa insaturazione, in cui le macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da etilene o una alfa-olefina alifatica e da una cicloolefina avente la formula



in cui R può essere un idrogeno o un gruppo alchilico lineare o ramificato o ciclico, contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, il numero di alchili, uguali o diversi tra loro, legati all'anello essendo compreso tra 0 e 4, le unità cicloolefiniche essendo presenti nelle catene polimeriche almeno in parte _____

come unità a struttura di pentamero.

2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da etilene e ciclopentene.
3. Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da etilene e 4-metilciclopentene-1.
4. Copolimeri secondo le rivendicazioni 2 e 3, contenenti almeno il 60% in moli di etilene* che all'esame con raggi X mostrano la cristallinità tipica del polietilene.
5. Copolimeri secondo le rivendicazioni 2 e 3, contenenti meno del 60% in moli di etilene, che risultano amorfi

all'esame con raggi X.

6. Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da propilene e ciclopentene.

7. Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le macromolecole sono costituite da unità monomeriche derivanti da butene-1 e ciclopentene.

8. Copolimeri secondo le rivendicazioni 6 e 7, contenenti almeno l'80% di alfa-olefina, e che all'esame con i raggi X mostrano la cristallinità tipica della corrispondente poli-alfa-olefina.

9. Copolimeri secondo le rivendicazioni 6 e 7, contenenti meno dell'80% di alfa-olefina, che risultano amorfi all'esame con i raggi X.

10. Articoli formati ottenuti dai copolimeri secondo le rivendicazioni 1-4 e 6-8.

11. Prodotti vulcanizzati ottenuti dai copolimeri secondo le rivendicazioni 1-4 e 6-8.

12. Elastomeri vulcanizzati ottenuti dai copolimeri secondo le rivendicazioni 1-5 e 9.

13. Procedimento per la preparazione dei copolimeri insaturi per la presenza di unità monomeriche a struttura di pentenamero secondo le rivendicazioni 1-9, caratterizzato dal fatto che si polimerizza la miscela di monomeri in presenza di un catalizzatore a base di un alogenuro di ti

- tanio e di un composto metallorganico dei metalli dei gruppi I A, II e III del sistema Periodico degli elementi.
14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata impiegando i monomeri allo stato liquido in assenza di solventi inerti.
15. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici *ciclosolfati* ~~oleolefinici~~ o aromatici, loro miscele e idrocarburi alogenati inerti rispetto al catalizzatore.
16. Procedimento secondo le rivendicazioni 13-15, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature tra -80° e $+125^{\circ}\text{C}$.
17. Procedimento secondo le rivendicazioni 13-16, caratterizzato dal fatto che come composto metallorganico si impiega un alluminio trialchile.
18. Procedimento secondo le rivendicazioni 13-17, caratterizzato dal fatto che si opera con rapporti molari alluminio trialchile/alogenuro di titanio compresi tra 1 e 5.
19. Procedimento secondo quanto descritto con riferimento agli esempi.

Milano,

R/M/ga