302 Prezzo L. 400

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria
del Commercio e dell'Artigianato

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE 733857

Int. Cl. C 08 h

U 494

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Gino Dall'Asta e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 17 gennaio 1964

Data di concessione: 15 dicembre 1966

Polimeri idrocarburici insaturi ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione

Il presente trovato si riferisce a nuovi polimeri lineari testa-coda ad alto peso molecolare costituiti essenzialmente da unità monomeriche lineari non sature contenenti da sette a dodici atomi di carbonio ed una insaturazione etilenica. Tali polimeri possono presentare regolarità sterica dei doppi legami in essi contenuti. Essi vengono preferibilmente ottenuti per omopolimerizzazione rispettivamente del cicloeptene del cicloottene-cis o del ciclododecene.

Un oggetto del presente trovato sono quindi questi nuovi polimeri ad alto peso molecolare, caratterizzati da una struttura delle catene polimeriche essenzialmente lineare e dalla presenza di una insaturazione di tipo olefinico per ogni unità monomerica e da un concatenamento testa-coda.

Un altro oggetto del presente trovato sono i suddetti nuovi polimeri nei quali i doppi legami presentano elevata regolarità sterica, vale a dire in cui essenzialmente tutti i doppi legami sono ad esempio di tipo trans.

Un ulteriore oggetto del presente trovato sono i procedimenti per ottenere detti polimeri per polimerizzazione del cicloeptene, del cicloottene cis e del ciclododecene in presenza di determinati sistemi catalitici.

Un oggetto del presente trovato sono anche le applicazioni dei sopraddetti polimeri nel campo degli elastomeri e dei prodotti vulcanizzati.

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

Già in un precedente trovato della Richiedente erano stati descritti omopolimeri del ciclopentene aventi struttura analoga a quelli del presente trovato. Tali omopolimeri erano stati ottenuti con procedimenti simili a quelli qui descritti. Il presente trovato costituisce quindi una continuazione del citato trovato della Richiedente, per quanto non fosse a priori possibile prevedere il comportamento del cicloeptene, del cicloottene cis o del ciclododecene in queste polimerizzazioni date le notevoli diversità esistenti tra ciclopentene da un lato e cicloeptene, cicloottene cis e ciclododecene dall'altro.

Non ci risulta che sia mai stata descritta nella letteratura precedente la polimerizzazione del cicloeptene, del cicloottene cis e del ciclododecene a polimeri lineari per apertura dell'anello, nè con i procedimenti descritti in questo trovato, nè con altri. Non ci risulta, inoltre, che siano mai stati descritti nella letteratura precedente polimeri aventi la struttura dei prodotti che vengono qui descritti.

È stato ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce uno degli oggetti

del presente trovato, che il cicloeptene, il cicloottene cis ed il ciclododecene possono essere polimerizzati, mediante apertura dell'anello e mantenimento del doppio legame olefinico originariamente contenuto nel monomero.

La polimerizzazione del cicloeptene, del cicloottene cis e del ciclododecene mediante apertura degli anelli cicloolefinici può essere raggiunta in condizioni di temperatura così blanda da poter escludere una decomposizione termica dell'anello cicloeptenico, cis cicloottenico e ciclododecenico, rispettivamente. Le unità monomeriche sono contenute in questi polimeri, in misura praticamente totale, sotto forma di unità rispettivamente di "eptenameri" "ottenameri" e dodecenameri" (secondo la nomenclatura proposta da L. M. Huggins, Journal of Polymer Science volume 8 pagine 257 (1952).

I polimeri ottenuti secondo l'invenzione corrispondono quindi essenzialmente alla seguente formula generale:

$$[\text{-CH-CH-(CH}_2)_z\text{-}]_n$$

in cui z è un numero intero che va da 5 a 10 ed n indica il grado medio di polimerizzazione.

Il fatto che le cicloolefine aventi più di quattro atomi di carbonio nell'anello potessero polimerizzare per apertura del loro anello è sorprendente se si considera la notevole stabilità di detti composti. Tale polimerizzazione costituisce infatti una rottura omolitica di un legame semplice carbonio-carbonio.

Inoltre, il cicloeptene, il cicloottene cis, ed il ciclododecene a differenza delle cicloolefine inferiori (ciclopropene, ciclobutene e, in misura minore, il ciclopentene) non presentano apprezzabile tensione anulare che potrebbe, eventualmente, favorire detta scissione omolitica.

Tanto meno era prevedibile che si potesse ottenere dal ciclopentene, dal cicloottene cis o dal ciclododecene degli omolimeri lineari a struttura rispettivamente di polieptenamero, poliottenamero e polidodecenamero aventi regolarità sterica dei doppi legami, in particolare di tipo trans. L'anello cicloeptenico e quello cis cicloottenico possiedono infatti un doppio legame di tipo cis, e la formazione di un polimero avente doppi legami trans comporta anche la contemporanea isomerizzazione del doppio legame da cis a trans.

Scegliendo opportunamente tra i catalizzatori che verranno dettagliatamente descritti in seguito ed operando in particolari condizioni che verranno anch'esse specificate in seguito, è possibile preparare dei polieptenameri, e dei poliottenameri nei quali essenzialmente tutti i doppi legami hanno la medesima struttura, ad esempio tutti trans.

Tali polimeri sono quindi denominati trans polieptenameri o rispettivamente trans poliottenameri ad alta regolarità sterica. A causa di questa alta regolarità sterica, i citati polimeri presentano un elevato grado di cristallinità all'esame con i raggi X, come verrà dettagliatamente descritto in seguito.

Gli omopolimeri qui considerati (aventi alta regolarità sterica dei doppi legami o no) si presentano generalmente dopo purificazione sotto forma di solidi bianchi, di consistenza elastomerica o fibrosa, non o molto poco appiccicosi oppure, nel caso eccezionale di prodotti aventi peso molecolare basso, sotto forma di prodotti cerosi.

I pesi molecolari medi di detti prodotti sono generalmente superiori a qualche migliaio e possono anche superare il peso molecolare medio di un milione. I prodotti preferiti sono quelli aventi pesi molecolari medi compresi tra 10.000 e 500.000. Le viscosità intrinseche, determinate in toluolo a 30° C sono generalmente comprese tra 0,2 e 8 (100 cm^3/g).

Si hanno, tuttavia, anche dei casi in cui esse viscosità intrinseche escono da questo campo di valori che è il più frequentemente rappresentato.

I polimeri descritti in questo trovato sono generalmente solubili in numerosi solventi quali gli idrocarburi aromatici (come benzolo, toluolo) e gli idrocarburi clorurati (tetracloruro di carbonio, clorobenzene) e parzialmente solubili in idrocarburi alifatici e naftenici (n-eptano, cicloesano).

Essi sono insolubili in alcoli (metanolo, n-propanolo), chetoni (acetone, metiletilchetone), eteri (dietiletere, tetraidrofurano, diossano) ed in numerosi altri composti. Nei polimeri aventi un grado molto elevato di stereoregolarità la solubilità è minore sia per quanto riguarda la quantità di polimero solubile in un dato solvente sia per quanto riguarda la gamma di solventi che sciolgono il polimero.

I polimeri qui descritti possono ridurre o perdere la loro solubilità a causa della formazione di legami trasversali (reticolazione) che traggono origine dalla presenza di doppi legami nelle catene macromolecolari.

Questi fenomeni sono favoriti in particolare dalla presenza 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 i polimeri qui considerati vengono accuratamente purificati da residui di catalizzatore e mantenuti al di fuori dell'azione dell'aria e della luce, essi risultano abbastanza stabili a temperatura ambiente e non subiscono dette alterazioni anche dopo tempi assai lunghi.

Piccole quantità (nell'ordine di qualche unità per mille in peso) di antiossidante, come ad esempio fenil-beta-naftilamina o idrochinone, prevengono la reticolazione, conferendo a detti polimeri buona stabilità alla luce ed agli agenti atmosferici.

I polimeri i cui legami presentano elevata regolarità sterica presemtano caratteristici spettri d'assorbimento all'esame spettrofotometrico nell'infrarosso. Tali spettri consentono anche l'attribuzione di una struttura chimica definita ai polimeri considerati, cioè quelli di polieptenameri o rispettivamente di poliottenameri a struttura essenzialmente lineare testa-coda. Gli spettri nell'infrarosso permettono, inoltre, di stabilire il grado di regolarità sterica dei polimeri. Una banda piuttosto larga a 13,8-13,9 ed una a 7,1 micron indica la presenza di doppi legami cis; una banda piuttosto stretta a 10,35 micron indica la presenza di doppi legami trans. In alcuni polimeri si trova ad esempio solo la banda a 10,35 micron mentre quella a 13,8-13,9 micron è praticamente assente: tali polimeri presentano pertanto un elevato grado di stereoregolarità di tipo trans. Bande attribuibili a doppi legami di altro tipo (come ad esempio vinile, vinilidene, allene, doppi legami coniugati) sono assenti o sono contenuti in quantità così piccola da non poter essere individuate all'esame infrarosso. Sono in genere sostanzialmente assenti, negli spettri infrarossi, bande caratteristiche di strutture cicliche originate per polimerizzazione del cicloeptene e del cicloottene cis per apertura del doppio legame e mantenimento dell'anello. Solo in alcuni casi si trova un contenuto di unità cicliche di questo tipo, che però è limitato nell'ordine di qualche unità per cento.

Sia di polimeri aventi sostanzialmente struttura di trans polieptenamero, sia quelli aventi sostanzialmente struttura di trans poliottenamero (allo stato solido) presentano all'esame infrarosso una banda caratteristica di cristallinità nella zona di 9,3-9,4 micron.

I polimeri essenzialmente lineari testa-coda del cicloeptene e del cis-cicloottene aventi alto grado di regolarità sterica di tipo trans dei doppi legami presentano ai raggi X caratteristici spettri di polveri e di fibra orientata. Dagli spettri di polveri sono ricavabili caratteristiche linee di diffrazione. Alle principali di queste corrispondono le seguenti distanze reticolari:

Trans polieptenamero	Trans poliottenamero:
4,13 Å (ff)	4,37 Å (mf)
3,72 Å (mf)	4,13 Å (d)
2,515 Å (m)	3,80 Å (m)
2,217 Å (d)	
2,067 Å (d)	

ove ff = fortissimo; mf = medio forte; m = medio; d = debole.

Gli spettri di fibra orientata, ottenuti per estrusione di fibre dei polimeri ed orientamento per stiro e successiva ricottura in acqua a 30° C, hanno permesso di determinare il periodo d'identità dei due polimeri sopraddetti:

trans polieptenamero: periodo d'identità cristallografico lungo l'asse della fibra = 17,0 ± 0,3 Å;

trans poliottenamero: periodo d'identità cristallografico lungo l'asse della fibra = 9,9 ± 0,3 Å.

I polimeri che sono uno degli oggetti del presente trovato sono anche caratterizzati dal fatto di essere vulcanizzabili grazie alla presenza dei numerosi doppi legami contenuti lungo le catene polimeriche. Le velocità con cui si formano i legami traversali durante la vulcanizzazione ed il grado che può rag-

giungere la reticolazione dipendono soprattutto dal tipo e dalla quantità di vulcanizzato usato. Tutti i convenzionali metodi di vulcanizzazione in uso per vulcanizzare la gomma naturale e le gomme sintetiche ottenute per polimerizzazione e copolimerizzazione di dieni coniugati, in particolare le mescole a base di zolfo e acceleranti, sono impiegabili per vulcanizzare gli omolimeri descritti in questo trovato.

I catalizzatori atti ad essere impiegati nei procedimenti di polimerizzazione secondo il presente trovato vengono preparati miscelando opportuni sali di metalli di transizione con opportuni composti metallorganici o metalloidruri in un solvente inerte. Metalli di transizione, i cui sali si prestano a tale scopo, sono quelli del molibdeno e del tungsteno. I sali del tungsteno si sono, in genere, rilevati più efficaci di quelli del molibdeno.

Quali esempi non limitativi di sali di molibdeno e di tungsteno che possono essere impiegati nella preparazione dei suddetti catalizzatori ci tiamo:

$MoCl_5$; $MoCl_3$; MoF_6; MoF_5Cl; MoO_2 (acetilacetonato)$_2$; $MoCl_2$ (fenolato)$_3$; WCl_5; WCl_6; WF_6; $WOCl_4$; $W(OC_6H_5)_6$; W_2Cl_6 (piridina)$_3$. Composti particolarmente adatti sono il WCl_6 ed il $MoCl_5$.

I composti metallorganici ed i metallo idruri che si prestano alla preparazione dei catalizzatori in oggetto sono quelli dei gruppi II e III del sistema periodico degli elementi. Tra questi risultano particolarmente efficaci per la preparazione di catalizzatori che polimerizzano il cicloeptene, il cicloottene cis ed il ciclododecene sono i composti metallorganici ed i metallo idruri del berillio, del magnesio, del calcio, dello zinco e dell'alluminio.

Esempi non limitativi di tali composti sono:

$Be(C_2H_5)_2$; $Mg(C_6H_5)_2$; MgC_6H_5Br; CaH_2; $CaHC_2H_5$; $Zn(C_2H_5)_2$; $Zn\ C_2H_5Cl$; $Al(C_2H_5)_3$; $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$; $Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$; $Al(C_6H_5)_3$; $Al(C_2H_5)_2Cl$; $AlC_2H_5Cl_2$; $Al(C_2H_5)_2F$; $Al(C_2H_5)_2Br$, $AlH(i\text{-}C_4H_9)_2$; AlH_3; Al(isopropenile)$_3$; $Al(C_2H_5)_2\ OC_2H_5$.

I composti metallorganici o i metallo idruri possono essere complessati con composti datori di elettroni (basi di Lewis non molto forti) quali gli eteri, certe ammine, fosfine, sali di "ionio", o alogenuri alcalini.

Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono con composti metallorganici di alluminio, come ad esempio:

$Al(C_2H_5)_3$; $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$; $Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$; $Al(C_2H_5)_2Cl$ ed altri.

Per quanto non sia un parametro limitativo, è tuttavia opportuno scegliere quantità relative tra il composto metallorganico o metallo idruro ed il sale di un metallo di transizione in un campo di rapporti molari compresi tra 0.1:1 e 100:1.

I rapporti molari tra i due componenti del catalizzatore vengono generalmente scelti più alti per i composti metallorganici o metallo idruri aventi un minor potere alchilante, come ad esempio:

$Al(C_2H_5)_2Cl$, $AlC_2H_5Cl_2$; $Al(C_2H_5)_2Br$; $AlH(i\text{-}C_4H_9)_2$; $BeCH_3Cl$ ed altri.

In tal caso si ottengono buoni risultati operando preferibilmente con rapporti molari compresi nel campo tra 3:1 e 20:1. Nel caso dell'impiego

di composti metallorganici o metalli idruri a più alto potere alchilante, come ad esempio:

$Al(C_2H_5)_3$; $Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$; $Be(C_2H_5)_2$ ed altri,

si scelgono generalmente rapporti molari più bassi. In tal caso si ottengono buoni risultati operando preferibilmente con rapporti molari compresi tra 1:1 e 5:1.

I rapporti molari tra cicloolefina e sale di metallo di transizione vengono generalmente scelti nel campo sino a circa 3000:1.

Risultati particolarmente soddisfacenti vengono ottenuti nel campo di rapporti molari sino a 1000:1 circa. Si osserva, infatti, che la conversione in eptenamero o rispettivamente in ottenamero è, per un esteso campo di rapporti molari tanto più alta quanto più alto è stato scelto il rapporto tra monomero e sale di metallo di transizione. Così ad esempio si ottiene, a parità di altre condizioni, notevolmente più polimero operando con un rapporto molare cicloolefina /WCl_6 di 300:1 o superiore che non con uno di 20:1.

La miscela catalitica ottenuta da un sale di molibdeno o di tungsteno e un composto metallorganico o metallo idruro secondo quanto sopra detto, viene preferibilmente preparato non molto tempo prima dell'inizio della polimerizzazione ad una temperatura che è preferibilmente uguale o inferiore a quella della polimerizzazione. La preparazione della miscela catalitica può essere effettuata in presenza di un diluente inerte, quale un idrocarburo alifatico, ciclo-alifatico o aromatico (ad esempio n-eptano, etere di petrolio, cicloesano, benzolo, toluolo ed altri). È 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 ad una temperatura preferibilmente inferiore o uguale a quella di polimerizzazione. Così operando si ha molto spesso un aumento sia della velocità di polimerizzazione sia della conversione globale di polimero.

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 stabilire in presenza dei reagenti usati.

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 idrocarburi, sopra citati. Per le ragioni già accennate è, tuttavia, in molti casi preferibile operare in assenza di un mezzo diluente specifico, impiegando lo stesso monomero come mezzo diluente.

La temperatura alla quale vengono effettuate le polimerizzazioni in oggetto sono generalmente comprese tra -80° C e + 100° C. Preferibilmente le polimerizzazioni in oggetto vengono effettuate a temperature comprese tra -50° C e + 60° C. Ottimi risultati si ottengono a temperature comprese tra -30° C e +30° C.

La polimerizzazione può essere continuata sino alla conversione pressochè totale del monomero presente. 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. È, per tale ragione, preferibile effettuare la polimerizzazione in continuo, separando il polimero formato e riciclando il monomero, aggiungendo eventualmente nuova miscela catalitica.

Essendo nota la sensibilità dei composti metallorganici e metalloidrurici, che sono uno dei costituenti della miscela catalitica, all'ossigeno, all'anidrite 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.

I polimeri che sono oggetto del presente trovato trovano applicazione nel campo degli elastomeri, delle gomme, degli espansi, delle resine termoindurenti e dei plastici.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei polimeri secondo il trova-

to hanno moduli elastici elevati.

Col procedimento oggetto della presente invenzione è possibile preparare anche copolimeri delle cicloolefine a 7-12 atomi di carbonio nell'anello o con ciclopentene. Per la determinazione del contenuto delle diverse unità monomeriche insature (eptenamero cis, eptenamero trans, ottenamero cis, ottenamero trans) nel polimero è stato impiegato lo spettro d'assorbimento nell'infrarosso, utilizzando i seguenti coefficienti d'assorbimento: unità di eptenamero cis o di ottenamero cis: $K_{7,1 \text{ micron}} = 0,93.10_4$; unità di eptenamero trans o di ottenamero trans: $K_{10,35 \text{ micron (fuso)}} = 10.10_4$.

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 d'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^3 (84 millimoli) di cicloeptene cromatograficamente puro. Si raffredda a -30° C e, mentre si tiene in agitazione, si aggiungono 2 millimoli di esacloruro di tungsteno e quindi, lentamente, 10 millimoli di monocloruro di alluminio dietile. Il rapporto molare monomero: tungsteno è 42:1; quello alluminio: tungsteno è 5:1. In breve inizia la formazione di polimero, riscontrabile dall'aumento della viscosità della miscela. Dopo tre ore si lascia arrivare a temperatura ambiente e si mantiene così per altre 17 ore.

La massa ha assunto a questo punto consistenza gelatinosa. Si interrompe la polimerizzazione 5 cm^3 di n-butanolo contenente 20 mg di fenil-beta-naftilamina. Si versa il contenuto del pallone in 10 cm^3 di metanolo contenente 5 cm^3 di acido cloridrico al 38%. Il polimero precipitato e seccato sotto azoto viene ridisciolto in 20 cm^3 di benzolo, si filtra la soluzione e la si versa in 50 cm^3 di metanolo contenente 2 cm^3 di acido cloridrico al 38%. Si decanta la soluzione madre, si sospende il polimero in metanolo fresco, si filtra lavando con altro metanolo contenente l'1 per mille in peso di fenil-beta-naftilamina. Si secca infine a pressione ridotta a temperatura ambiente. Si ottengono in tal modo 0,7 g (conversione del 9%) di un polimero solido fibroso-gommoso non appiccicoso. La viscosità intrinseca in toluolo a 30° C è di 0.8 (100 cm^3/g). Il polimero è solubile in idrocarburi aromatici (come benzolo e toluolo), naftenici (come cicloesano) e clorurati (come tetracloruro di carbonio e clorobenzolo). È parzialmente solubile in idrocarburi alifatici (come n-eptano), esso è insolubile in chetoni (come acetone e metiletilchetone), in alcooli (come metanolo ed n-propanolo) ed in eteri (come dietiletere, tetraidrofurano, diossano).

Il polimero presenta un tipico spettro d'assorbimento nell'infrarosso, dal quale sono rilevabili caratteristiche bande:

una intensa banda a 10, 35 micron che indica la presenza di doppi legami trans in ragione del 95% riferito alle unità monomeriche presenti;

una debole banda a 7,1 micron che indica la presenza di doppi legami cis in ragione del 5% riferito alle unità monomeriche presenti;

praticamente assenza di bande attribuibile ad altri tipi di insaturazioni (vinile, vinilidene, allene, doppi legami coniugati, ecc.);

una banda a 9,35 micron dovuta alla regolarità di struttura delle catene, indicante con ciò cristallinità.

Dallo spettro ai raggi X, eseguito su polveri si rileva un elevato grado di cristallinita. Le principali riflessioni corrispondono a distanze reticolari di:

4,13 Å (ff); 3,72 Å (mf); 2,515 Å (m); 2,217 Å (d); 2,067 Å (d).

ove ff = fortissimo, mf = medio forte, m = medio, d = debole.

Un campione di fribra orientata per stiramento e ricotta indica un periodo dìdentità cristallografico lungo l'asse della fibra di 17,0 ± 0,3 A.

Esempio 2.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm³ (84 millimoli) di cicloeptene puro

0,28 millimoli di esacloruro di tungsteno

1,4 millimoli di monocloruro di alluminio dietile.

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 300 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 5 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 3 ore di -30º C e quindi per 17 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1. Si ottengono 1,9 g (conversione del 23%) di un polimero simile a quello dell'esempio 1. Il suo peso molecolare è però più elevato: la viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 4,8 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un elastomero non appiccicoso. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 1.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans in ragione del 96% e di unità di eptenamero cis in ragione del 4% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazionei.

Esempio 3.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm³ (84 millimoli) di cicloeptene puro;

2 millimoli di esacloruro di tungsteno;

5 millimoli di alluminio trietile.

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 42 : 1, quello alluminio : tungsteno è di 2,5 : 1

La temperatura di polimerizzazione è per 5 ore di -30º C e quindi per 15 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1.

Si ottengono 0,8 (conversioni del 10%) di un polimero simile a quello dell'esempio I. La sua viscosità intrinseca in toluolo è di 1,1 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un solido fibroso elastico.

Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 1. L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans in ragione del 88% e di unità di eptanamero cis in ragione del 12% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazione.

Esempio 4.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm³ (84 millimoli) di cicloeptene puro;

0,28 millimoli di esacloruro di tungsteno

0,70 millimoli di alluminio trietile.

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 300 : 1, quello alluminio-tungsteno è di 2,5 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 6 ore di -30º C e quindi per 14 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1.

Si ottengono 2,2 g (conversione del 27 %) di un polimero simile a quello dell'esempio 2. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 5,5 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un elastomero solido. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 1.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans in ragione dell'80% e di unità di eptenamero cis in ragione del 20% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazione.

Esempio 5.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (84 millimoli) di cicloeptene puro;

2 millimoli di esacloruro di tungsteno;

2 millimoli di alluminio trietile.

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 42 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 1 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 6 ore di -30º C e quindi per 14 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1.

Si ottengono 1,65 g (conversione del 20%) di un polimero simile a quello dell'esempio 1. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 0,4 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di una polvere leggermente elastica. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 1. L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans in ragione del 91% e di unità di eptenamero cis in ragione del 8% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazione.

Esempio 6.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (84 millimoli) di cicloeptene puro

2 millimoli di esacloruro di tungsteno

6 millimoli di alluminio tri n-esile

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 42 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 3.

La temperatura di polimerizzazione è per 5 ore di -30º C e quindi per 15 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1. Si ottengono 2,2 g (conversione del 27%), di un polimero simile a quello dell'esempio 2. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C

è di 6,0 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un elastomero solido. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descrittaper il polimero dell'esempio 1.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans in ragione del 95% e di unita di eptenamero cis in ragione del 5% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazioni.

Esempio 8.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (84 millimoli) di cicloeptene puro

3 millimoli di monoidruro di alluminio diisobutile

1 millimole di esacloruro di tungsteno

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 84 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 3 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 5 ore di -30º C e quindi per 15 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1.

Si ottengono 0,7 g (conversione del 9%) di un polimero simile a quello dell'esempio 1. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 0.8 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un solido elastico. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 1.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans dell'80% e di unità di eptenamero cis in ragione del 9% delle unità monomeriche. mentre il rimanente 11% è costituito da unità cicliche originate dell'apertura del doppio legame. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazione.

Esempio 9.

Si effettua la polimerizzazione nel modo descritto in esempio 1. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (84 millimoli) di cicloeptene puro

2 millimoli di pentacloruro di molibdeno

5 millimoli di alluminio triesile

Il rapporto molare monomero : molibdeno è di 42 : 1; quello alluminio : molibdeno è di 2,5 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 5 ore di -30º C e per altre 25 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1.

Si ottengono 0,4 g (conversione del 5%) di un polimero simile a quello dell'esempio 1. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 0,5 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un prodotto solido ceroso. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 1. L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di eptenamero trans in ragione del 95% e di unità di eptenamero cis in ragione del 5% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazione.

Esempio 10.

Si effettua la polimerizzazione nel

modo descritto in esempio 1. Come monomero, anzichè cicloeptene, si impiega il cicloottene cis. Si usano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (78 millimoli) di cicloottene cis puro

0,25 millimoli di esacloruro di tungsteno

0,625 millimoli di alluminio trietile

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 310 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 2,5 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 3 ore di -30º C e quindi per altre 17 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1. Si ottengono 2,8 g (conversione del 32%) di un polimero solido gommoso ma non appiccicoso. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 5,5 (100 cm^3/g).

Il polimero è solubile in idrocarburi aromatici e naftenici (come benzolo, toluolo e cicloesano) e clorurati (come tetracloruro di carbonio e clorobenzolo). È parzialmente solubile in idrocarburi alifatici (come n-eptano). Esso è insolubile in alcooli (come metanolo), chetoni (come acetone e metiletilchetone) ed in eteri (come dietiletere). Il polimero presenta un tipico spettro d'assorbimento nell'infrarosso, dal quale sono rivelabili caratteristiche bande:

una intensa banda a 10,35 micron che indica la presenza di doppi legami trans in ragione dell'88% riferito alle unità monomeriche presenti;

una debole banda a 7,1 micron che indica la presenza di doppi legami cis in ragione del 12% riferito alle unità monomeriche presenti;

praticamente assenza di bande dovute ad altri tipi di insaturazioni (vinile, vinilidene, allene, doppi legami coniugati, ecc.);

una banda a 9,35 micron circa dovuta alla regolarità di struttura delle catene, indicante con ciò cristallinità.

Dallo spettro ai raggi X, eseguito su polveri si rileva un elevato grado di cristallinità. Le principali riflessioni corispondono a distanze reticolari di:

4,37 Å (mf); 4,13 Å (d), 3,80 Å (m)

ove mf = medio forte; d = debole; m = medio.

Un campione di fibra orientata per stiramento e ricotta indica un periodo d'identità cristallografico lungo l'asse della fibra di 9,9 $\pm$ 0,3 Å.

Esempio 11.

Si effettua la polimerizzazione del cicloottene cis nel modo descritto in esempio 1 per il cicloeptene. Si impiegano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (78 millimoli) di cicloottene cis

1 millimole di esacloruro di tungsteno

5 millimoli di monocloruro di alluminio dietile.

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 78 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 5 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 5 ore di -15º C e quindi per altre 15 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1. Si ottengono 0,6 g (conversione dell'8%) di un polimero simile a quello dell'esempio 10. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 1,8 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma

di un solido elastico. Esso presenta la stessa cristallinita ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 10.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unita di ottenamero trans in ragione del 52 % e di unità di ottenamero cis in ragione del 48% delle unita monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazioni.

Esempio 12.

Si effettua la polimerizzazione del cicloottene cis nel modo descritto in esempio 1 per il cicloeptene. Si impiegano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (78 millimoli) di cicloottene cis

1 millimole di pentacloruro di molibdeno

3 millimoli di alluminio trietile

Il rapporto molare monomero : molibdeno è di 78 : 1; quello alluminio : molibdeno è 3 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 7 ore di -15º C e quindi per altre 13 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1.

Si ottengono 0.2 g (conversione del 3%) di un polimero simile a quello dell'esempio 10. La sua viscosita intrinseca in toluolo a 30º C è di 0.4 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un solido ceroso. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 10.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di ottenamero trans in ragione del 46% e di unità di ottenamero cis in ragione del 54% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazione.

Esempio 13.

Si effettua la polimerizzazione del cicloottene cis nel modo descritto in esempio 1 per il cicloeptene. Si impiegano i seguenti reattivi:

10 cm^3 (78 millimoli) di cicloottene cis

0,26 millimoli di esacloruro di tungsteno

0,78 millimoli di berillio dietile

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 310 : 1; quello berillio : tungsteno è di 3 : 1.

La temperatura di polimerizzazione è per 5 ore di -30º C e quindi di altre 15 ore di 20º C circa.

Si purifica e si isola il polimero come in esempio 1. Si ottengono 0,4 g (conversione del 5%) di un polimero simile a quello dell'esempio 10. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30º C è di 0,4 (100 cm^3/g).

Il polimero si presenta sotto forma di un solido ceroso. Esso presenta la stessa cristallinità ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 10.

L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di ottenamero trans in ragione del 60% e di unità di ottenamero cis in ragione del 40% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazioni.

Esempio 14.

Si effettua la polimerizzazione del cicloottene cis nel modo descritto in esempio 1 per il cicloeptene. Si impiegano i seguenti reattivi:

10 cm³ (78 millimoli) di cicloottene cis

3,9 millimoli di esacloruro di tungsteno

11,7 millimoli di alluminio trietile

10 cm³ toluolo anidro

Il rapporto molare monomero : tungsteno è di 20 : 1; quello alluminio : tungsteno è di 3 : 1.

A parziale modifica di quanto detto nell'esempio 1, il catalizzatore viene preparato in un recipiente a parte, miscelando a -30º C sotto azoto l'esacloruro di tungsteno disciolto nel toluolo con l'alluminio trietile.

Appena preparato, il catalizzatore viene sifonato nell'altro pallone contenente il cicloottene cis, raffreddato a -30º C. Si procede quindi come detto nell'esempio 1. La temperatura di polimerizzazione è di -30º C, per 5 ore e quindi per altre 15 ore di 20º C circa.

Si ottengono 1,2 g (conversione del 14%) di un polimero simile a quello dell'esempio 10. Esso si presenta sotto forma di un solido elastico ed esibisce la stessa cristallinita ai raggi X descritta per il polimero dell'esempio 10. L'esame dello spettro infrarosso indica la presenza di unità di ottenamero trans in ragione del 70% e di unita di ottenamero cis in ragione del 30% delle unità monomeriche. Sono praticamente assenti bande dovute ad altri tipi di insaturazioni.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri lineari testa-coda, ad alto peso molecolare, costituiti essenzialmente da unità monomeriche insature contenenti da 7 a 12 atomi di carbonio ed una insaturazione etilenica, aventi la formula generale

$$[-CH=CH-(CH_2)_z]_n$$

in cui z è un numero intero compreso tra 5 e 10 ed n è il grado medio di polimerizzazione.

2. Polimeri secondo la rivendicazione 1, aventi struttura sterica essenzialmente regolare dei doppi legami.

3. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, che sono cristallini all'esame con raggi X.

4. Polimeri secondo la rivendicazione 1, aventi la struttura di un polieptenamero sostanzialmente trans.

5. Polimeri secondo la rivendicazione 1, aventi la struttura di un polieptenamero prevalentemente trans.

6. Polimeri secondo la rivendicazione 1, aventi la struttura di un poliottenamero sostanzialmente trans.

7. Polimeri secondo la rivendicazione 1, aventi la struttura di un poliottenamero prevalentemente trans.

8. Polimeri secondo la rivendicazione 1, aventi la struttura di un polidodecenamero prevalentemente trans.

9. Procedimento per la preparazione dei polimeri secondo le rivendicazioni 1-8, caratterizzato dal fatto che si polimerizza una cicloolefina a 7-12 atomi di carbonio in presenza di un catalizzatore ottenuto miscelando un sale di un metallo di transizione scelto tra il gruppo costituito da tungsteno e molibdeno, con un composto metallorganico o metalloidruro di un elemento dei gruppi II e III del sistema periodico, a temperatura tra -80º e +100º C, e preferibilmente tra -30º e +30º C.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il sale del metallo di transizione è scelto tra l'esacloruro di tungsteno ed il pentacloruro di molibdeno.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui come composto metallorganico o metalloidruro si usa un composto di un metallo scelto tra il gruppo costituito dal berillio, magnesio, calcio zinco e alluminio.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il composto metallorganico o metalloidruro è scelto tra il gruppo costituito da monocloruro di al-

luminio dietile, alluminio trietile alluminio triesile, idruro di alluminio diisobutile e berillio dietile.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il rapporto tra il sale del metallo di transizione ed il composto metallorganico o metalloidruro è composto tra 1:0,5 e 1:100.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il rapporto molare tra cicloolefina e metallo di transizione è inferiore a circa 3000:1.

15. Procedimento secondo le rivendicazioni 9-14, caratterizzato dal fatto che si opera in assenza di diluenti inerti, effettuando la preparazione del catalizzatore in presenza del monomero.

16. Polimeri di cicloolefine a 7-12 atomi di carbonio, ottenuti col procedimento secondo le rivendicazioni 9-15.

17. Elastomeri vulcanizzabili ottenuti dai polimeri secondo le rivendicazioni 1-8 e 16.

18. Articoli formati ottenuti per stampaggio o estrusione a caldo dai polimeri secondo le rivendicazioni 1-8 e 16.

(860 1097) Roma - Ist. Poligr. Stato - S.