

N. DI BREVETTO <b>799775</b>	N. DI DOMANDA <b>3636/64</b>	ANNO <b>64</b>	Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezione <b>C</b>
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI			Esaminatore	Esaminatore	
<b>INVENZIONE INDUSTRIALE</b>			<b>A</b>		Classe
					<b>u 436/2</b>

**VANNUCCINI** 26 OTT. 1967

CIVILTÀ CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	R REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA						G	I
				G	M	ANNO	H	M	S		
664	15 MILANO 20 15	A	44132	19	2	64	11	10	2	11	11
LARE	MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA										
RIZZO	LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO										
LO	COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE										
T. SPEC.	PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. 678665 richiesto il 13-7-62 e concesso il 12-12-64 -										

1) COMPLETIVO AL BREVETTO n. 678665  
 richiesto 13-7-1962  
 concesso il 12-12-1964  
 Alla data 19-8-1964 del  
 II BREVETTO PRINCIPALE è in regola con le annualità  
 (firma) *Alva*

i. des. *Matta Giulio, Mazzanti Giorgio, Velvasson Alberto, Sartori Guido e Turba Vittorio -*

*14103/62*

MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PROD  
BREVETTI NAZIONALI



Annotazioni speciali *Differimento V.S.*

IL DIRETTORE

Data di concessione **2 GEN. 1968**

--	--	--	--	--	--

U.436/a

3636

3636 / 64

Registro A N. d'ord. 44132



CAMERA DI COMMERCIO, INDUSTRIA E AGRICOLTURA DI MILANO

SERVIZIO DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

COPIA DEL VERBALE DI DEPOSITO PER BREVETTO D'INVENZIONE INDUSTRIALE

(Art. 21 del R. D. 5-2-1940 n. 244)

L'anno 1964 il giorno diciannove del mese di febbraio

alle ore undici e minuti due

la Ditta MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

il Signor

di nazionalità italiana con sede in Milano

Via Largo G. Donegani 1/2 a mezzo mandatario

ed elettivamente domiciliat. agli effetti di legge a Milano - Via Largo G. Donegani 1/2

presso se stessa

ha presentato a me sottoscritto:

. Domanda, in bollo da L. 200, di BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE avente per

TITOLO:

"COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"

(I° completivo alla dem. di brevetto principale dep. il 13/7/62

n° di classifica 14.103/62)

(Priorità della domanda di brevetto in/

corredata di:

. Descrizione in triplo di n. 23 pagine di scrittura.

. ~~Disegni a colori.~~

. ~~Atto di procura. Lettera di incarico. Riferimento a...~~

. ~~Atto di deposito di disegni.~~

. ~~Atto di deposito di disegni.~~

. ~~Atto di deposito di disegni.~~

. Attestazione di versam. sul c/c postale n. 1/11770 intestato all'Ufficio del Registro 1° Off. IGE - Roma di L. 40.000. emessa dall'Ufficio Post. di Milano Montecatini in data 19/2/1964 n. 98

. Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 200 emessa dall'Ufficio Postale di Milano Montecatini in data 19/2/1964 n. 27

. Riassunto in duplo con disegni in duplo

con differimento visione pubblica e stampa.

La domanda, le descrizioni ed i disegni sopraelencati sono stati firmati dal richiedente, e da me controfirmati e bollati col timbro d'ufficio.

Il Depositante

f.to

Giannini Ines



L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni

Per copia conforme all'originale PER DELEGA DEL PRESIDENTE Il Capo dell'Ufficio Brevetti



990445 3636 /64

008, d1

U.436/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

(1° ~~completivo al~~ ~~brevetto~~ ~~principale~~ ~~n°~~ ~~14.103/62~~, depositata il 13.7.1962)

578685

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

La presente invenzione si riferisce ad una nuova classe di copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare nonché ad un procedimento per la loro preparazione mediante l'impiego di catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato.

In precedenti brevetti, o domande di brevetto, a nome della Richiedente, è già stata descritta la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili, per copolimerizzazione di etilene e/o alfa olefine alifatiche con dieni o polieni idrocarburici coniugati, non coniugati, lineari o ciclici.

Nella domanda di brevetto principale n°14.103/62, depositata il 13.7.62 si è in particolare descritta la preparazione di copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabili di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche con polieni policiclici a nuclei isolati. Tali copolimeri erano ottenuti con l'aiuto di catalizzatori preparati da composti di vanadio e da composti metallorganici dell'alluminio. Si

l'Ufficiale Rogante  
(Geo Zamboni)



È ora constatato, secondo la presente invenzione, che, con l'aiuto degli stessi catalizzatori descritti nella domanda di brevetto principale, è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi nei quali accanto a monomeri mono-olefinici siano presenti polieni policiclici a nuclei isolati alchenilsostituiti. Questi monomeri si differenziano da quelli descritti nella domanda di brevetto principale per il fatto che essi recano oltre che insaturazioni nei nuclei anche insaturazioni in gruppi alchenilici laterali.

A somiglianza dei copolimeri descritti nella domanda di brevetto principale anche questi copolimeri sono costituiti da macromolecole insature formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Esempi non restrittivi di polialchenilpoliciclopolieni impiegabili secondo la presente invenzione sono:

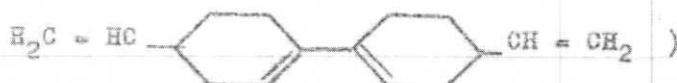
deidrodimeri del vinilcicloesene, dialchenildiciclopentenili, dialchenilbiccicloottenili.

Questi monomeri sono facilmente preparabili. Ad esempio i deidrodimeri del vinilcicloesene si ottengono per riscaldamento del vinilcicloesene con perossidi [cfr. IR. Shelton J. org. Chem. 28, 1393 (1963)].

Le olefine impiegabili nella preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione sono costituite da etilene e dalle alfa-olefine di formula generale  $R-CH=CH_2$ , in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio,

in particolare propilene e butene-1.

Copolimerizzando, ad esempio, una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e vinilcicloesene deidrodimero (avente ad esempio la formula di struttura



secondo le condizioni del procedimento di polimerizzazione che verranno più avanti meglio specificate, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in maniera casuale, unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e vinilcicloesene deidrodimero.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione del polialchenilpoliciclopoliene contiene ancora più insaturazioni libere. Ad esempio nel caso che si impieghi come comonomero vinilcicloesene deidrodimero ciascuna delle sue unità monomeriche conterrà nelle macromolecole ancora tre insaturazioni libere.

L'esame mediante spettrografia infrarossa di questi copolimeri mostra infatti la presenza di insaturazioni.

Tali insaturazioni costituiscono punti reattivi per successive reazioni effettuate sul copolimero. Esse, ad esempio, permettono la vulcanizzazione del copolimero mediante mescole contenenti zolfo, del tipo di quelle comunemente usate per le gomme a bassa insaturazione.

Oppure le insaturazioni possono essere utilizzate, parzial-

mente o totalmente, in processi di ossidazione, ad esempio mediante ozono, fornendo gruppi polari, ad esempio gruppi carbossilici che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni (ad esempio vulcanizzazione con sostanze basiche polivalenti) ed essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero. I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad esempio  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  ecc. I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

I copolimeri della presente invenzione possono essere definiti di struttura lineare, cioè sostanzialmente esenti da lunghe ramificazioni. Ciò è dimostrato dal fatto che essi possiedono proprietà, come in particolare un comportamento viscoso, praticamente identiche a quelle di noti copolimeri lineari: ad esempio di un copolimero etilene-alfa-olefina.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000.

Essi infatti possiedono una viscosità intrinseca misurata in tetralina a  $135^\circ\text{C}$  o in toluolo a  $30^\circ\text{C}$  superiore a 0,5.

La composizione di questi copolimeri può essere definita praticamente omogenea ed in essi le varie unità monomeriche sono distribuite in maniera casuale.

Una conferma della omogeneità di tali copolimeri è data dal

la possibilità di ottenere, ad esempio nel caso di un copolimero etilene-propilene-vinilcicloesene deidrodimero, prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazione, come ad esempio gomma butile.

A conferma del fatto che le insaturazioni sono ben distribuite lungo la catena, i prodotti vulcanizzati così ottenuti (a differenza dei polimeri 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 dopo rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, in tutti i campi applicativi delle gomme naturali e sintetiche come per esempio nella preparazione di tubi, camere d'aria, fili elastici, guarnizioni ecc.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possono essere estesi o plastificati, in modo per sé noto, con olii idrocarburici.

Preferibilmente si impiegano olii paraffinici o naftenici,

l'Ufficiale Regante  
(Gale Zamboni)



ma si possono tuttavia impiegare anche olii aromatici.

I sistemi catalitici impiegabili nella preparazione dei copolimeri qui descritti sono gli stessi già impiegati nel processo della domanda di brevetto principale. Essi sono molto dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti, negli idrocarburi che possono essere impiegati come solvente nella copolimerizzazione, come ad esempio idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o loro miscele, e sono preparati da composti metallorganici dell'alluminio e da composti di vanadio. Più precisamente possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchilsesquialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio alchilidruuri, alluminio alchilalcessidi, alluminio alchilalcessialogenuri o complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli.

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori si possono citare i seguenti: alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonociduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio

monoetilcloruro, alluminio etilsequicloruro, alluminio butenildistile, alluminio iscesenildietile, 2-metil-1-4 di (diisobutilalluminio) butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetil-ciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetile) alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisole, alluminio monocloro monoetilmonoetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamlossido, alluminio monocloromonopropilmonopropossido, alluminio monocloromonopropilmonoetossido, alluminio dietilmonocloruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetilididruro.

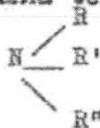
---

Assieme ai composti sopra indicati si impiegano nella preparazione del catalizzatore, come si è più sopra detto, composti di vanadio.

Preferibilmente si impiegano composti di vanadio solubili negli idrocarburi come alogenuri e ossialogenuri (come ad esempio  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VBr_4$ ) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico come ad esempio triacetilacetato e tribenzoilacetato \_\_\_\_\_ di vanadio, diacetilacetato e alogeni acetilacetati, trialcolati e alogenualcolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridi-

l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da alluminio alchilalogenuri e da triacetilacetato di vanadio, triacilco clati di vanadile, o alogeno alcoolati di vanadile, a temperature comprese tra 0°C e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessanti, scelti tra gli eteri, tioeteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico. L'agente complessante può essere un etere della formula  $\text{RYR}'$ , dove Y è ossigeno o zolfo e R ed R' rappresentano un gruppo alchilico lineare o ramificato contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R ed R' essendo un gruppo alchilico ramificato o un gruppo aromatico. L'agente complessante può anche essere un'ammina terziaria della formula

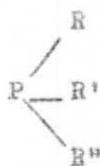


in cui R, R' ed R'' rappresentano, ciascuno, un gruppo alchilico contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R essendo un nucleo aromatico.

L'agente complessante può pure essere una fosfina terziaria della formula

Ufficio Registro  
(Sub. Zamboni)





in cui R, R' ed R'' rappresentano, ciascuno, un radicale alchilico contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R essendo un nucleo aromatico.

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

L'attività dei catalizzatori varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella loro preparazione.

Si è trovato che, impiegando ad esempio alluminio trialchilici e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio è compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4. Impiegando invece alluminio dietilmonocloruro ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ) e triacetilacetato di vanadio ( $\text{VAc}_3$ ) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$  compreso tra 2 e 30, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad esempio da butano, pentano, n-eptano, toluolo, xilolo o loro miscele.

Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti come ad esempio cloroformio, tricloroetilene, cloro-benzoli, tetracloroetilene, cloruro di metilene, dicloroetano ecc.

Velocità di copolimerizzazione particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa olefine e di polialchenilpoliciclopoliene mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante 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 polialchenilpoliciclopoliene 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, corrispondente ad un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa inferiore o, al massimo, uguale a 1:1 in condizioni normali. Rapporti molari tra 1:200 e 1:4 nella fase liquida sono normalmente preferiti.

Nel caso si impieghi butene-1 al posto di propilene, il rapporto molare tra etilene e butene nella fase liquida deve essere inferiore o, al massimo, uguale a 1:20 ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase gassosa inferiore o, al massimo, uguale a 1:1,5 in condizioni normali. Rapporti molari nella fase liquida compresi tra 1:1000 e 1:20 sono normalmente preferiti.

Operando in queste condizioni si ottengono terpolimeri amorfi che contengono meno del 75% in moli, circa, di etilene. Se questi valori sono superati il terpolimero presenta una cristallinità di tipo polietilenico.

Il limite inferiore del contenuto di etilene non è critico; tuttavia è preferibile che i terpolimeri contengano almeno il 5% in moli di etilene. Il tenore di alfa-olefina può preferibilmente variare da un minimo del 5% in moli ad un massimo del 95% in moli. Il tenore di poliene nel terpolimero è preferibilmente compreso tra 0,1 e 20% in moli. Questo limite superiore può essere innalzato, ma specialmente per ragioni economiche non è conveniente introdurre nel terpolimero un tenore di poliene superiore al 20% in moli.

Nel caso invece che si vogliano ottenere copolimeri amorfi

binari di etilene e di polialchenilpolicicloalcheni, il tenore di poliene deve superare il 25% in moli.

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

#### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un palloncino a tre colli, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita dei gas. Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo del recipiente.

Nel palloncino termostato a  $-20^{\circ}\text{C}$  si introducono  $20\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro e  $2,5\text{ cm}^3$  di vinilcicloeseneidrodimero.

(\*) ←

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:2; che vien fatta circolare ad una velocità di  $150\text{ Nl/h}$ . In un palloncino da  $100\text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore, operando a  $-20^{\circ}\text{C}$  in atmosfera d'azoto, facendo reagire in  $25\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro  $0,5\text{ mmoli}$  di vanadio tetracloruro e  $2,5\text{ mmoli}$  di alluminio etilbisquicloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene ad una velocità di  $150\text{ Nl/h}$ . Dopo 15 minuti dall'introduzione del catalizzatore, la reazione viene interrotta per aggiunta di  $10\text{ cm}^3$  di metanolo contenenti  $0,1\text{ g}$  di fenil-beta naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico di-

F. Uffinale Pignato  
(Rita Zamboni)



luito e poi con acqua e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 2 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-èptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilici (bande a 10 e 11 micron).

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

100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene vinilcicloesendeidrodimero, vengono mescolate su un mescolatore a rulli da laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro 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	35	kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	420	%
modulo al 300 %	14	kg/cm <sup>2</sup>

#### ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio

1 termostato a -20°C si introducono 20 cm<sup>3</sup> di n-èptano anidro e 2,5 cm<sup>3</sup> di vinilcicloesendeidrodimero.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gaseosa etilene-propilene a rapporto molare 1:2 ad una velocità

di 150 Nl/h. In un palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore operando a -20°C, facendo reagire in 25 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 0,5 mmoli di tetracloruro di vanadio e 1,25 mmoli di alluminio triisobutile. 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 12 minuti 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'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 3,2 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilici (bande a 10 e 11 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1.

### ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C si introducono 20 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 2,5 cm<sup>3</sup> di vinilcicloeseneidrodimero. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:3 che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In un palloncino da

100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore operando a -20°C, facendo reagire in 25 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 0,5 mmoli di VOCl<sub>3</sub> e 2,5 mmoli di alluminio dietilmonocloruro.

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 25 minuti 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'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 4,3 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilici (bande a 10 e 11 micron). Il rapporto molare etilene propilene è circa 1:1.

#### ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1 termostato a -20°C, si introducono 20 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 5 cm<sup>3</sup> di vinilcicloeseneidrodimero. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:2 che viene fatta circolare ad una velocità di 150 Nl/h. In un palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore operando a -20°C, fa-

cedo reagire in  $20 \text{ cm}^3$  di n-eptano 1 mmole di tetracloruro di vanadio e 5 mmoli di alluminio dietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scarioare la miscela etilene-propilene ad una velocità di  $150 \text{ ml/h}$ .

Dopo 9 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di  $10 \text{ cm}^3$  di metanolo contenenti 0,1 g di fehil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 2,3 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 gruppi vinilici (bande a 10 e 11 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1.

#### ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1 termostato a  $-20^\circ\text{C}$ , si introducono  $20 \text{ cm}^3$  di n-eptano anidro e  $2,5 \text{ cm}^3$  di vinilcicloossendaidrodimero. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:2 ad una velocità di  $150 \text{ ml/h}$ .

In un palloncino da  $100 \text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore facendo reagire in  $10 \text{ cm}^3$  di n-eptano anidro 0,5 mmoli di

l'Ufficiale Rogante  
(Gale Zamboni)



$\text{VOCl}_3$  e 2,5 mmoli di alluminio etilsesquicloruro.

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 150 Nl/h.

Dopo 38 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftil lamina.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nello esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 5,4 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 vinili (bande a 10 e 11 micron).

Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1. Il prodotto è vulcanizzabile con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1 e fornisce un vulcanizzato avente caratteristiche analoghe.

#### RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di polialchenilpoli(ciclo)alcheni a nuclei isolati con uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale  $\text{R-CH=CH}_2$  in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole

contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità di uno o più deidro dimeri del vinilcicloesene e di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale  $R-CH=CH_2$ , dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

3. Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e di un deidrodimero del vinilcicloesene.

4. Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore ottenuto da:

- a) composti di vanadio e
- b) composti metallorganici di alluminio.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che almeno uno dei componenti catalitici contiene almeno un atomo di alogeno.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti tra alogenuri e ossialogenuri di vanadio e composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un stercoato

mo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico.

8. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e preferibilmente dal gruppo costituito da triacetato, tristearato e tribenzoato di vanadio.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un composto metallorganico di alluminio scelto tra alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchilsesquialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio alchilidruri, alluminio dialchilalossidi, alluminio alchilalossialogenuri, complessi di detti composti alluminio organici con basi di Lewis preferibilmente deboli.

10. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da:

- a) un composto alogenato di vanadio e
- b) un composto metallorganico di alluminio.

11. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ot-

tenuto da:

- a) un composto di vanadio privo di alogeni e
  - b) un composto metallorganico alogenato di alluminio.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra  $-80$  e  $125^{\circ}\text{C}$ .
13. Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra  $0$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $-10$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ .
14. Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da un composto di vanadio scelto tra triacetilato di vanadio, triaccolati di vanadile, alogeno alcoolati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro a temperature comprese tra  $0$  e  $125^{\circ}\text{C}$  in presenza di un agente complessante.
15. Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.
16. Procedimento secondo le rivendicazioni 14 e 15, caratterizzato dal fatto che le quantità di agente complessante è compresa tra  $0,05$  e  $1$  mole per mole di alluminio alchil-

alogenuro.

17. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e alogenuri e ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio trialchilid e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.

18. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietil-monocloruro e le moli di triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 50 preferibilmente tra 4 e 10.

19. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.

20. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico inerte, eventualmente alogenato.

21. Procedimento per la preparazione di un copolimero di polialchenilpoli(ciclo)alcheni a nuclei isolati con etilene e propilene secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 20, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra

etilene e propilene nella fase liquida è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

22. Procedimento per la preparazione di un copolimero di polialchenilpolicicloalcheni a nuclei isolati con etilene e butene-1 secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 20, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase liquida è inferiore o, al massimo, uguale a 1:20.

23. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 4 a 20.

24. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1-3 e 23.

25. Articoli sagomati, tubi, camere d'aria, guarnizioni e simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 24.

(°) A pag. 13, tra le righe 11 e 12 inserire: "Il vinilcicloeseneidrodimero impiegato in questo esempio e in quelli successivi ed ottenuto per riscaldamento del vinilcicloesene con perossidi (v. pagina 2).

Milano, 19 FEB. 1964

PG/ga

**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

l'Ufficiale Rogante  
(Chio Zamboni)



3636 /64

U.436/a

Riassunto del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione".

(1° complementivo alla domanda di brevetto principale n° class.

14.103/62, depositata il 13.7.1962)

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

-----

La presente invenzione ha per oggetto copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di polialchánilpolicicloalcheni a nuclei isolati con uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche nonché un procedimento per la loro preparazione mediante catalizzatori ottenuti da composti di vanadio e composti metallorganici di alluminio.

Milano, 19 FEB. 1964

FC/ga

**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



l'Ufficiale Rogante  
(Galo Zamboni)

