

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **717266**

Int. Cl. C 08 d

u. 499

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a. Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Alberto Valvassori e Guido Sartori

Data di deposito: 17 marzo 1964

Data di concessione: 15 ottobre 1966

Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione

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

In precedenti brevetti, o domande di brevetto, a nome della richiedente, è stata già descritta la preparazione di copolimeri amorfi, insaturi, ottenuti per copolimerizzazione di etilene e una o più alfa olefine con dieni o polieni contenenti un ponte endometilenico, come ad esempio 2 - omega - alchenilnorborenici - 5, 2 - omega - alchenilbiciclo [2,2,2] ottenici - 5, 2 - alchenilnorborenici - 5 in cui il doppio legame dell'alchenile è interno, 2 - alchilnorborenadieni 2 - 5, 2 - metilen - norbornene - 5, norbornadiene, dicitlopentadiene. In tutti i dieni o polieni elencati il ponte è saturo (come ponte si intende quella parte della molecola che congiunge le posizioni 1 e 4 dell'idrocarburo che, nella reazione di Diels - Alder impiegata per la preparazione di questi composti, funziona da diene).

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile, impiegando particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, preparare una classe finora mai descritta in letteratura di copolimeri a-

morfi, insaturi, capaci di dare per vulcanizzazione elastomeri aventi buone caratteristiche meccaniche.

Precisamente si è constatato che, impiegando catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici o idruri di alluminio, litio - alluminio o berillio, è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, insaturi, di uno o più dieni o polieni ciclici a ponte insaturo con etilene e una o più alfa olefine di formula generale $R - CH = CH_2$, dove 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.

I dieni o polieni impiegabili nella copolimerizzazione secondo la presente invenzione si ottengono di solito per reazione di Diels - Alder, usando come componente dienico un idrocarburo ciclico contenente almeno tre doppi legami.

Ad esempio facendo reagire cicloepatriene e acrolenina e riducendo il prodotto secondo Wolff - Kischner, si ottiene 8 - metil - biciclo [3, 2, 2] nonadiene 2 - 6 (cfr. Milviaskaia e Plate, Journ. Obschei Kh. 32, 2566 (1962)).

Altri esempi non restrittivi di dieni e polieni ciclici a ponte insaturo impiegabili secondo la presente invenzione sono: barrelene; 7 - metilen - biciclo

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

[2, 2, 1] eptene - 2,7 isopropiliden -
bicciclo [2,2,1] eptene - 2.

Le alfa olefine impiegabili insieme ad etilene nella preparazione dei copolimeri della presente invenzione hanno la formula generale $R - CH = CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio. Preferibilmente si impiega propilene e/o butene - 1.

Copolimerizzando ad esempio etilene, propilene e 8 - metil - bicciclo [3, 2, 2] nonadiene 2 - 6 secondo le condizioni del processo oggetto della presente invenzione, condizioni che verranno meglio specificate più avanti, si ottiene un terpolimero contenente unità monomeriche di ciascun monomero, distribuite in modo casuale.

Ciascuno dei dieni o polieni impiegati contiene ancora nella catena copolimerica almeno una insaturazione libera.

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

Tali insaturazioni costituiscono punti reattivi per successive reazioni.

Esse possono essere utilizzate nella vulcanizzazione dei copolimeri con mescole di tipo rapido simili a quelle impiegate nella vulcanizzazione di materiali elastomerici a basso tenore di insaturazioni come per esempio la gomma butile.

I prodotti vulcanizzati, a differenza dei copolimeri tal quali che sono completamente solubili in n - eptano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici, in particolare negli idrocarburi alifatici, e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi aromatici. I prodotti vulcanizzati presentano inoltre molto buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura.

Essi presentano, in particolare, elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente nel caso in cui si siano impiegate nella mescola cariche rinforzanti come il nerofumo, mostrano anche elevati carichi di rottura. I copolimeri tal quali, cioè non vulcanizzati, possiedono le proprietà comuni agli elastomeri non vulcanizzati nel senso che possiedono moduli iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione possono essere impiegati van-

taggiosamente, 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, fogli, fili elastici, guarnizioni ecc.

Oltre ad essere usabili per la vulcanizzazione, i doppi legami contenuti nei copolimeri oggetto della presente invenzione possono, ad esempio in seguito ad ossidazione mediante ozono, dare luogo a gruppi polari come ad esempio gruppi carbonilici, che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni ad essere sfruttati per migliorare l'adesività dei copolimeri.

I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad esempio LiH , $NaBH_4$, $AlH(C_4H_9)_2$ 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 nuovi copolimeri qui descritti possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000.

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

I sistemi catalitici impiegati nella preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione 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 e loro miscele, e sono preparati da composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio alluminio e da composti di vanadio.

Più precisamente possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore alluminio trialchili, litio alluminio tetraalchili, alluminio dialchilidruri, alluminio alogeno idruri, litioalluminoidruri, litio alluminio alchilidruri, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchilialogenuri, alluminio alchilaloge-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

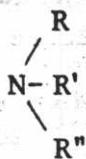
110

115

120

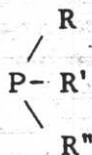
5	nuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminocicloalchili, alluminio-cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminiodialchilal-	65
10	cossidi, alluminioalchilalcoossilogenuri, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio di-	70
15	rilli. Quale esempio non restrittivo di com-	
20	posti impiegabili si possono citare: alluminio trietile, alluminio trisobutile, litio - alluminotetraesile, litioallumi-	
25	niodibutildruo, alluminodietildruo, alluminio cloroidruo, alluminio trie-	75
30	sile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonioduro, alluminio dietil-	
35	monofluoruro, alluminio diisobutil - mo-	
40	nocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminiooetilsesquicloruro, alluminio bu-	80
45	tenildietile, alluminio isoesenil - dietile, 2 - metil - 1 - 4 di (diisobutilallumi-	
50	nio) butano, alluminio tri(ciclopentilme-	
55	tile), alluminio tri(dimetilciclopentilme-	85
60	tile), alluminio trifenile, alluminio tri-	
	tolile, monocloruro di di(ciclopentilme-	
	til) alluminio, monocloruro di difenilal-	
	luminio, alluminio diisobutilmonocloru-	90
	ro complessato con anisolo, berillio die-	
	tile, alluminio monocloromonoeetilmonoe-	
	tossido, alluminio dietilpropossido, al-	
	luminio dietilamilossido, alluminiomono-	
	cloromonopropilmonopropossido, allumi-	
	nio monocloromonopropilmonoetossido,	95
	berillio dietile, berillio metilcloruro, be-	
	rillio dimetile, berillio di - n - propi-	
	le, berillio diisopropile, berillio difeni-	
	le. Assieme ai composti metallorganici o	
	agli idruri sopra indicati si impiegano	
	nella preparazione del catalizzatore, co-	
	me si è più sopra detto, composti di va-	
	nanadio. Preferibilmente s'impiegano composti	
	di vanadio solubili negli idrocarburi co-	
	me alogenuri e ossialogenuri (come ad	
	es. VCl_4 , $VOCl_3$, BRr_4) e quei compo-	
	sti 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 es. triace-	
	tilacetato e tribenzoilacetato di va-	
	nanadio, diacetilacetato, alogeno aceti-	
	lacetati, trialcoolati e alogenoalcoolati	
	di vanadile, tetraidrofuranati, eterati,	
	aminati, piridinati e chinolinati del tri	
	e del tetracloruro di vanadio e del tri-	
	cloruro di vanadile. Si possono pure impiegare composti	
	di vanadio insolubili negli idrocarburi	
	scelti tra i sali organici come ad esem-	
	pio, triacetato, tribenzoato e tristea-	
	rato di vanadio. In pratica si è consta-	
	tato che per ottenere i migliori risul-	
	tati è necessario operare in presenza	
	di sistemi catalitici contenenti atomi di	
	alogeno, in cui almeno uno del compo-	
	nenti contiene almeno un atomo di alo-	
	geno. La copolimerizzazione può essere con-	
	dotta a temperature comprese fra -80°	
	e 125° C. Nel caso si usino catalizzatori prepa-	
	rati da triacetilacetato di vanadio, dia-	
	acetilacetato di vanadile, alogenoace-	
	tilacetati di vanadile, e in generale da	
	un composto di vanadio (come ad esem-	
	pio oltre a quelli già citati VCl_4 e	
	$VOCl_3$) in presenza di alluminio alchi-	
	lalogenuri, per ottenere elevate produ-	
	zioni di copolimero per unità di peso di	
	catalizzatore impiegato, è conveniente	
	effettuare sia la preparazione del ca-	
	talizzatore che la copolimerizzazione a	
	temperature comprese tra 0° C e -80° C,	
	preferibilmente tra -10° C e -50° C. O-	
	perando in queste condizioni i catalizza-	
	tori presentano un'attività molto più e-	
	levata di quella degli stessi sistemi ca-	
	talitici preparati a più alte temperatu-	
	re. Inoltre, operando nel campo delle bas-	
	se temperature sopra indicate, l'atti-	
	vità del catalizzatori si mantiene pra-	
	ticamente inalterata con il trascorrere	
	del tempo. Qualora si impieghino catalizzatori	
	preparati da alluminio - alchilaloge-	
	nuri e da triacetilacetato di vanadio,	
	trialcolati di vanadile, o alogeno alcoo-	
	lati di vanadile, a temperature com-	
	prese tra 0° C e 125° C, per ottenere	
	elevate produzioni di polimero è con-	
	veniente operare in presenza di par-	
	ticolari agenti complessanti, scelti tra	
	gli eteri, tioeteri, ammine terziarie e	
	fosfine trisostituite contenenti almeno	
	un gruppo alchilico ramificato o un nu-	
	cleo aromatico. L'agente complessante può essere un	
	etere della formula $R Y R'$ dove Y è os-	
	sigeno o zolfo e R e R' rappresentano,	
	ciascuno, un gruppo alchilico lineare	
	o ramificato contenente da 1 a 14 at-	
	omi di carbonio o un nucleo aromati-	
	co contenente da 6 a 14 atomi di car-	
	bonio, almeno uno degli R e R' essen-	
	do un gruppo alchilico ramificato o un	
	nucleo aromatico.	

L'agente complessante può anche essere un'ammina terziaria della formula



in cui R, R' e 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 anche essere una fosfina terziaria della formula



in cui R, R' e 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 impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore.

Si è ad esempio trovato che, impiegando alluminio trialchili e alogenuri o ossiallogenuri 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 (Al(C₂H₅)₂Cl) e triacetil - acetato di vanadio (VAc₃) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare Al(C₂H₅)₂Cl/VAc₃ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico, alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, n - eptano, cicloesano, toluolo, xilolo e loro

miscele. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti come ad esempio clorobenzoli, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorofornio, 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 - olefina e di diene o poliene ciclico a ponte insaturo da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi un'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 dieni o polieni ciclici a ponte insaturo 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.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Operando in queste condizioni si ottengono terpolimeri amorfi che contengono meno del 75% in moli, circa, di etilene.

5 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 con tengano almeno il 5% in moli di etilene.

10 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 diene o poliene nel copolimero 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 copolimero un tenore di diene o poliene superiore al 20% in moli.

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

25 Esempio 1.

30 L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di 700 cm³, munito di agitatore ad elica e di tubi d'ingresso e d'uscita dei gas. Il tubo d'ingresso del gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). Nell'apparecchio, termostato a -20° C, s'introducono 350 cm³ di n - eptano anidro e 2 cm³ di - metilbicyclo [3,2,2] nonadlene 2 - 6. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene - propilene a rapporto molare 1 : 2, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h.

40 In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20° C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n - eptano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

55 Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene - propilene ad una velocità di 300 Nl/h. Dopo 8 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil - beta - naftilamina. Il prodotto viene depurato in

imbuto separatore, operando in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico acquoso e poi con acqua, e coagulato in acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 6 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n - eptano bollente.

70 L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (zona intorno a 6 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1 : 1. 100 parti in peso di terpolimero vengono mescolate su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil - beta - naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametil - tiuramediosolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa a 150° C per 60 minuti.

80 Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	37 kg/cm ²	85
Allungamento a rottura	510 %	
Modulo al 300%	13 kg/cm ²	90

Esempio 2.

95 Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20° C s'introducono 350 cm³ di n - eptano anidro e 2 cm³ di barrelene (bicyclo [2,2,2] ottatriene 2 - 5 - 7). Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene - propilene a rapporto molare 1 : 3, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20° C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n - eptano anidro, 1 millimole di ossitricloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminioetilsesquicloruro [1/2 Al₂(C₂H₅)₃Cl₃]. Il catalizzatore così preparato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene -propilene ad una velocità di 300 Nl/h. Dopo 11 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ 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

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

to si ottengono g 13 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n - eptano bollente.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (zona intorno a 6 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1 : 1. La viscosità intrinseca, misurata in toluolo a 30° C, è 1,8 dl/g. Il prodotto viene vulcanizzato con la stessa miscela dell'es. 1, con l'aggiunta di 50 parti in peso di nerofumo HAF. La vulcanizzazione viene eseguita a 150° C per 60 minuti. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

20	Carico di rottura	208 kg/cm ²
	Allungamento a rottura	460 %
	Modulo al 300%	156 kg/cm ²

Esempio 3.

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20° C, s'introducono 350 cm³ di n - eptano anidro e 2 cm³ di 8 - metilbicyclo [3, 2, 2] nonadiene 2 - 6. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene - propilene a rapporto molare 1 : 2, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20° C in atmosfera di azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n - eptano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 3 millimoli di alluminio triesile. 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 300 Nl/h. Dopo 10 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ 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 g 9 di prodotto solido, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n - eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (zona intorno a 6 micron).

Il rapporto molare etilene:propilene è circa 1 : 1. Il prodotto viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	36 kg/cm ²	
Allungamento a rottura	430 %	70
Modulo al 300%	12 kg/cm ²	

Esempio 4.

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20° C, s'introducono 350 cm³ di n - eptano anidro e 2 cm³ di 8 - metilbicyclo 3, 2, 2 nonadiene 2 - 6. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene - propilene a rapporto molare 1 : 4, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20° C in atmosfera di azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di toluolo anidro, 1,4 millimoli di vanadio triacetilacetato e 7 millimoli di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a -20° C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene - propilene ad una velocità di 300 Nl/h. Dopo 16 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ 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 g 7 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n - eptano bollente.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (zona intorno a 6 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1 : 1. Il prodotto viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	42 kg/cm ²	
Allungamento a rottura	370 %	
Modulo al 300%	14 kg/cm ²	120

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più dieni o polieni ciclici a pone insaturo con etilene e una o più alfa - olefine alifatiche di formula generale $R - CH = CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macro - molecole contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati. 65
2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, di una o più alfa - olefine alifatiche di formula generale $R = CH = CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e di almeno un monomero scelto tra 8 - metil biciclo [3, 2, 2] nonadiene 2 - 6 e barrelene. 70
3. Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e di almeno un monomero scelto tra 8 - metilbiciclo [3, 2, 2] nonadiene - 6 e barrelene. 75
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: 80
- a) composti di vanadio; e
 - b) composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio - alluminio.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che almeno uno dei componenti catalitici contiene almeno un atomo di alogeno. 85
6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi. 90
7. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti tra alogenuro e ossialogenuri di vanadio e composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico. 95
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, tribenzoato e tristearato di vanadio. 100
9. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un composto metallorganico o da un idruro scelto tra: litio - alluminio - tetraalchili, litio - alluminio - alchilidruri, litio - alluminio - idruro, alluminio trialchili, alluminio - alchilidruri, alluminio alogeno - idruri, alluminioiodialchil - monoalogenuri, alluminiomonoalchilialogenuri, alluminio alchilsesquialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio ariili, alluminio alchilarili, alluminio alchilalossidi, alluminio alchilalossialogenuri, complessi di detti composti alluminio organici con basi di Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili. 105
10. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da: 110
- a) un composto alogenato di vanadio; e
 - b) un composto metallorganico o un idruro di alluminio, berillio o litio - alluminio.
11. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da: 115
- a) un composto di vanadio privo di alogeni; e
 - b) un composto metallorganico o un idruro di alluminio, berillio o litio - alluminio contenente alogeni.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -80 e $125^\circ C$. 120
13. Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 0 e $-80^\circ C$, preferibilmente tra $-1k$ e $50^\circ C$. 125
14. Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12 caratterizzato dal fatto che s'impiega un catalizzatore ottenuto da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, alogeno alcoolati di va 130

nadile e da un alluminio alchil-alogenuro a temperature comprese tra 0 e 125° C in presenza di un agente complessante.

5 15. Procedimento secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che lo agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie, e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un gruppo aromatico.

10 16. Procedimento secondo le rivendicazioni 14 e 15 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

15 17. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che s'impiegano catalizzatori ottenuti da alluminiotrialchili e alogenuro e ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.

20 18. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che s'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 20, preferibilmente tra 4 e 10.

25 19. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei xono-

meri 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 uno o più monomeri scelti tra dieni o polieni ciclici a ponte insaturo 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 uno o più monomeri tra dieni o polieni ciclici a ponte insaturo 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 nella fase liquida è inferiore o, al massimo, uguale a 1 : 2k.

23. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 4 a 22.

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

25. Articoli sagomati, tubi, camere d'aria, fogli, lastre, fili elastici, guarnizioni costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 24.

40

45

50

55

60

65

70

75

80