## REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria del Commercio e dell'Artigianato

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI per Invenzioni, Modelli e Marchi

# BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE 718795

Int. CI. C 08 f

U. 500

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Gino Dell'Asta e Giuseppe Motroni

Data di deposito: 27 marzo 1964

Data di concessione: 2 novembre 1966

Omopolimeri idrocarburici ad alto peso molecolare e procedimenti per ottenerli

La presente invenzione ha per oggetto nuovi omopolimeri ad alto peso molecolare a struttura essenzialmente non ramificata costituiti essenzialmente od in grande prevalenza da unità monomeriche formate da una catena insatura, nella quale due atomi di carbonio adiacenti fanno parte di un ciclo idrocarburico.

Il tratto di catena lineare che non fa parte dell'anello contiene un gruppo - CH= CH, ed, eventualmente, un gruppo metilenico.

Il presente trovato ha inoltre per oggetto un processo di polimerizzazione che porta ai suddetti omopolimeri.

Il ciclo idrocarburico contenuto nella unità monomerica descritta è a 5 o a 6 atomi di carbonio.

L'anello può essere saturo oppure con tenere un doppio legame; il doppio legame presente nell'anello collega due atomi di carbonio diversi da quelli che fanno parte della catena lineare.

40

45

50

55

60

65

70

Un oggetto dell'invenzione è quindi costituito da omopolimeri idrocarburici essenzialmente non ramificati, ad alto peso molecolare costituiti sostanzialmente o prevalentemente da unità monomeriche aventi la seguente formula:

$$(-HC - CH - (CH2)a - CH - CH -)$$
  
 $(H2C)b (CH2)o$   
 $(CH=CH)d$ 

ove:

5

10

15

20

25

30

35

 $a = 0 \circ 1$  $b = 0 \circ 1$  $c = 1, 2, 3 \circ 4$ 

 $d = 0 \circ 1$ se d = 0 la somma di b + c = 3 o 4; se

d=1 la somma di b+c=1 o 2. Monomeri che vengono preferibilmen-

te usati per ottenere i sopradefiniti omopolimeri sono i seguenti:

biciclo - [3,2,0] -ept - 6 -ene biciclo - [3,2,0] - epta - 2,6 - diene biciclo  $-\begin{bmatrix} 4,2,0 \end{bmatrix}$  - ott - 7 - ene biciclo - $\begin{bmatrix} 4,2,0 \end{bmatrix}$  - otta - 2,7 - diene biciclo - [4,2,0] - otta - 3,7 -diene

biciclo - [3,3,0] - otta -,26 -diene biciclo - [4,3,0] - nona - 3,7 - diene (tetraidroindene)

A quanto ci risulta non sono mai state descritte sino ad ora omopolimerizzazioni dei suddetti monomeri, nè polimeri aventi le strutture sopra definite.

In alcuni precedenti trovati della Richiedente era già stata descritta la omo-

polimerizzazione di cicloolefine semplici con apertura dell'anello e mantenimen to del doppio legame: tale possibilità era stata sinora realizzata dalla Richiedente nel caso del ciclobutene (brevetto n. 659293 depositato il 26.10.161), del ciclopentene (domanda di brevetto n. class. 7421/63 depositata il 10.4.63 e domanda di brevetto n. class. 7420/63 10 depositata il 10.4.163) nonchè del cicloeptene, cicloottene e ciclododecene (domanda di brevetto n. provv. 42.998 depositata il 17.1.1964). Si tratta tuttavia in questi casi di semplici cilcolefine e 15 non di monomeri biciclici. Inoltre, men tre nel caso delle semplici ciclolefine la possibilità di apertura e quindi diformazione delle unità monomeriche è sempre univoca, nel presente trovato, a cau-20 sa della presenza di due anelli nell'unità monomerica si presentavano due possiblità di anerture degli anelli. Dato il notevole ingombro sterico dei mo

Dato il notevole ingombro sterico dei mo nomeri sopracitati e data la scarsa reattività che si poteva prevedere in base a tale ingombro non era prevedibile che si potessero omopolimerizzare tali monomeri per apertura di uno dei loro anelli, nè che tale apertura dello anello avvenisse esclusivamente su uno dei due anelli e sempre sullo stesso.

25

30

35

40

45

50

55

60

Per le esposte ragioni non era quindi neanche prevedibile che si formassero omopolimeri lineari anziche ramificati o reticolati.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che è possibile ottenere i sopradescritti omopolimeri ad alto peso molecolare e a struttura essenzialmente non ramificata omopolimerizzando preferenzialmente i sopradefiniti monomeri con apertura di un anello e conservazione del numero di doppi legami.

E' stato inoltre sorprendentemente trovato che la polimerizzazione può essere condotta in modo tale che solo ue no dei due anelli -e per un dato monomero sempre lo stesso - viene aperto nella omopolimerizzazione, mentre lo altro mantiene la sua struttura ciclica anche nell'unità monomerica. Il numero di doppi legami contenuti nel monomero si ritrova esattamente nelle unità monomeriche del polimero.

Quando solo uno dei due anelli è insaturo il ciclo che si apre per dar luogo all'unità monomerica è quest'ultimo. Se invece, entrambi i cicli sono insaturi si presentano due casi:

se i due anelli sono di uguale grandez za se ne apre uno solo; se i due anelli sono di grandezza diversa il ciclo che si apre per formare l'unità monomerica è praticamente sempre e solo quello più piccolo.

65

70

75

90

95

100

105

110

115

120

Oltre alle unità monomeriche sopradescritte si ritrovano in alcuni casi quantità monomeriche derivate dall'apertura di un doppio legame dell'anello più piccolo.

Gli omopolimeri così ottenuti si presentano sotto forma di solidi bianchi più generalmente pulverulerti ed in qualche caso elastici.

Essi sono generalmente solubili in idrocarburi aromatici (ad esempiotetracloruro di carbonio, clorobenzolo) atemperatura ambiente. Essi sono insolubili in alcooli (ad esempio metanolo, etanolo), chetoni alifatici (ad esempio acetone, metiletilchetone) ed eteri saturi (ad esempio diisopropil etere).

Leviscosità intrinseche dei polimeri so pradescritti risultano generalmente com prese tra 0,2 e 3 dl/g corrispondenti a pesi molecolari che vanno da qualche migliaio a centinaia di migliaia. Si hanno tuttavia anche dei casi in cui ipesi molecolari si scostano da questi valori che sono i più frequenti.

I polimeri ottenuti sono generalmente amorfi. Ciononostante si ha motivo di rite nere che le catene principali spesso presentino stereoregolarità.

Tale difficoltà di cristallizzazione nonostante la presenza di stereoregolarità
nelle catene principali è con ogni probabilità dovuta al notevole ingombro sterico delle unità monomeriche. Per ricottura in opportuni solventi sembra possibile facilitare l'impacchettamento delle catene polimeriche in un reticolo tridimensionalmente ordinato.

La struttura chimica degli omopolimeri sopra descritti è stata accertata mediante esame degli spettri I.R.

Nei polimeri preparati dai monomeri monooldinici sopradescritti l'esame degli spettri IR mostra la presenza di un doppio legame per ogni unità monomerica. Tali doppi legami sono contenuti in tratti lineari nella catena polimerica il che dimostra l'apeetura dell'anello olefinico. I doppi legami sono generalmente in prevalenza di tipo trans (banda a  $10.33~\mu$ ) ed in quantità minore di tipo cis banda a  $7.1~\mu$ ).

Nel caso di monomeri biciclici doppia mente insaturi si ritrovano nel polimero due doppi legami per ogni unità monomerica, di cui uno contenuto in un ciclo e l'altro contenuto in un tratto li neare di catena. La banda caratteristica del doppio legame contenuto in ciclo varia a seconda delle grandezze di que st'ultimo: nel ciclo a 6 atomi di carbonio essa si trova a circa 6.06 pel ciclo a 5 atomi di carbonio essa si trova a circa 6.22 pel La banda caratteristica del doppio legame contenuto in un ciclo a 4 atomi di carbonio (6.40 - 6.45 per risulta sempre assente negli omopolimeri in oggetto.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

I doppi legami contenuti nei tratti di catena lineare sono anche per i polimeri preparati da monomeri diolefinici in genere prevalentemente di tipo trans ed in quantità minore di tipo cis.

Si hanno tuttavia anche dei casi ad esempio biciclo - [3,2,0] - epta - 2,6 - diene, biciclo -[4,2,0] - ott - 7 - ene), dove, operando in particolari condizioni, si ottengono omopolimeri nei quali i doppi legami contenuti in catena lineare sono essenzialmente tutti ditipo trans.

La temperatura di fusione dei varipolimeri sopra descritti differisce notevolmente in funzione della grandezza degli anelli e della purezza chimica e sterica: le varie temperature di fusione trovate sono indicate negli esempi.

La stabilità alla luce, all'aria e al calore dei doppi legami presenti nei polimeri sopradescritti è in genere mtevolmente superiore a quella dei doppi legami dei più noti poli-idocarburi lineari insaturi (ad esempio polibutadiene).

Tuttavia, soprattutto a causa della pre senza dei doppi legami in catena lineare che sono più reattivi di quelli in anello, è consigliabile stabilizzare i prodotti con uno stabilizzante del tipo della N - fenil - beta - naftilammina.

Un secondo oggetto dell'invenzione è costituito da un processo per la preparazione dei suddetti omopolimeri idrocarburici, caratterizzato dal fatto che

un monomero avente la formula genera-

$$\begin{array}{c|c}
CH & \longrightarrow & CH \\
(CH_2)_a & & & 65 \\
CH & \longrightarrow & CH \\
(CH_2)_b & (CH_2)_c & & 70 \\
(CH & \longrightarrow & CH)_1
\end{array}$$

in cui: a = 0 o 1 b = 0 o 1 c = 1, 2, 3 o 4 d = 0 o 1

e sed=0 allora la somma di b+c = 3 o 4, mentre se d=1 allora la somma di b+c = 1 o 2, viene polimerizzato sostanzialmen te con apertura dell'anello più piccolo in presenza di distemi catalitici preparati da composti di un metallo di transizione scelto tra il gruppo costituito da titanio, zirconio, molibdeno e tungsteno, e composti metallorganici o metalloidruri di metalli dei gruppi IA, II e III del sistema Periodico degli elementi. I catalizzatori atti ad essere impiegati nei procedimenti di omopolimerizzazione secondo il presente trovato vengono preparati, in as senza di umidità e di ossigeno.

85

90

95

100

105

110

115

Particolarmente adatti ad essere impiegati nei detti procedimenti sono i sali dei suddetti metalli di transizione.

Si possono impiegare sali inorganici, come ad esempio alogenuri o ossialogenuri, sia sali organici, come ad esempio acetati, acetilacetonati ed alcoolati, sia ancora sali misti organici – inorganici, come ad esempio alogenuri – acetati ed alogenuri – alcoolati.

Esempi non limitativi di sali di titanio, zirconio, molibdeno e tungsteno che possono essere vantaggiosamente impiegati nella preparazione dei polimeri sopra descritti sono:

TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiJ<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiBr<sub>3</sub>, TiJ<sub>3</sub>, TiOCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, tri - tetraidrofuranato, TiCl<sub>3</sub>
(CH<sub>3</sub>), TiCl<sub>2</sub> (acetato)<sub>2</sub>, TiCl (butilato)<sub>3</sub>, Ti (butilato)<sub>4</sub>, Ti (acetilacetonato)<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, Zr (acetato)<sub>4</sub>, MoP<sub>5</sub>, MoCl<sub>5</sub>, MoCl<sub>3</sub>, Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, MoO<sub>2</sub> (acetilacetonato)<sub>2</sub>, MoCl<sub>2</sub> (fenolato)<sub>3</sub>, WF<sub>6</sub>, WCl<sub>6</sub>, WCl<sub>5</sub>.

Composti del titanio, zirconio, molibdeno, tungsteno che si prestano in modo particolare ad essere impiegati secondo questo trovato sono TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub> (acetilacetonato)<sub>2</sub>, Wol<sub>6</sub>

I composti metallorganici ed i metal- 120

loidruri che si prestano alla preparazione dei catalizzatori in oggetto sono quelli dei grupoi IA, II, III del sistema perio dico degli elementi. Tra questi risultano particolarmente efficaci i composti metal lorganici o metalloidruri delberillio, zin co e alluminio. Composti metallorganici o metalloidruri particolarmente atti ad essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori sono:

65

 $Be(C_{2}H_{5})_{2}, \ \ Zn(C_{2}H_{5})_{2}, \ \ Al(C_{2}H_{5})_{3}, \ \ Al(i-C_{4}H_{8})_{3}, \ \ Al(n-C_{6}H_{13})_{3}, \ \ AlCl(C_{2}H_{5})_{2}, \ AlCl_{2}(C_{2}H_{5})_{3}, \ \ AlCl_{3}(C_{2}H_{5})_{4}, \ \ AlCl_{4}(C_{2}H_{5})_{5}, \ \ AlCl_{5}(C_{2}H_{5})_{5}, \ \ AlCl_$  $H_5$ ),  $AlBr(C_2H_5)_2$ ,  $AlH(i - C_4H_8)_2$ ,  $Al(C_8H_5)_3$ ,  $Al(isoprenile)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$ .

70

In modo particolare siprestano ad essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori secondo questo trovato:

75

95

105

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

10

 $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(n-C_6H_{13})_3$ ,  $AlCl(C_2H_5)_2$ 

E' opportuno che almeno uno dei due composti del sistema catalitico contenga uno o più atomi di alogeno. Pertanto, se come composto del metallo ditransizione si impiega ad esempio un acetilacetonato o un alcoolato, è opportuno impiegare un composto metallorganico alogenato quale, ad esempio Al  $C1(C_2H_5)_2$ .

I composti metallorganici e i composti del metallo di transizione possono essere complessati con composti datori di elettroni (basi di Lewis deboli) quali eteri, ammine o fosfine terziarie, sali di "onio".

Il rapporto molare tra il composto del metallo di transizione ed il composto metallorganico o metalloidruro viene generalmente scelto in un campo di rapporti compreso tra 1:0.5 e 1.100. Quando si usa un composto a forte potere alchilante (ad esempio Al (C2H5), ) tale rapporto può essere con venientemente scelto nel campo tra 1:1 e 1:5. Impiegando composti lorganici a minor potere alchilante (ad esempio AlCl (C2H5)2) è generalmente più conveniente usare rapporti compresi tra 1:3 e 1;20.

I componenti del catalizzatore sono soggetti a decomporsi in presenza di ossigeno, anidride carbonica umidità, composti contenenti idrogeni mobili (alcooli, ammine, etc), è quindi opportuno effettuare la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione in atmosfera di gas inerte, in particolare azoto secco.

Le quantità relative monomero/composto metallo di transizione vengono generalmente scelte nel campo compreso tra 2:1 e 1000:1 (espresso in mo= li). Particolarmente indicati sono i rapporti molari tra monomero e composto del metallo di transizione scelti nel campo compreso tra 10:1 e 300:1. La miscela catalitica, ottenuta da un composto di metallo di transizione e dal composto metallorganico o metalloidruro secondo quanto sopra detto, può essere preparata a parte (ad una temperatura uguale od inferiore a quella di polimerizzazione) in un mezzo diluente inerte, preferibilmente idrocarburico (ad esempio toluolo, n - eptano), e quindi aggiunta al monomero puro oppure diluito con un mezzo diluente inerte, preferibilmente di tipo idrocarburico, tenuto alla temperatura dipolimerizzazione. Si può però operare anche nel modo inverso, aggiungendo il monomero puro o diluito alla miscela catalica tenuta alla temperatura di polimerizzazione. Si può infine anche miscelare i due componenti catalitici direttamente nel monomero puro o diluito con un solvente inerte (preferibilmente idrocarburico) e tenuto alla temperatura di polimerizzazione.

Le temperature alle quali possono venire effettuate le omopolimerizzazioni in oggetto sono generalmente com prese tra -80 e +80º C. Preferibilmente le omopolimerizzazioni vengono effettuate tra - 50 e +50° C. Buoni risultati sono stati ottenuti ne campo di temperature tra - 30 e +20° C.

Gli omopolimeri che sono oggetto del presente trovato hanno applicazioni nel campo delle resine termoplastiche stampate estruse, soffiate, iniettate etc. ed an che nel campo delle resine termoindu-

I seguenti esempi, che hanno lo scopo di illustrare gli omopolimeri in oggetto ed i precedenti per la loro preparazione, non sono limitativi.

115

### Esempio 1.

Il recipiente di polimerizzazione è co stituito da un pallone da 100 cm3 munito di agitatore meccanico, via d'entrata 120

per l'azoto e via per l'introduzione dei reagenti, Si sostituisce l'aria all'interno del pallone con un'atmosfera di azoto secco e si introducono quindi 5,0  $cm^3$  di biciclo - [4,3,0] - nona - 3,7diene (tetraidroindene) e 0,2 mmoli di

Si raffredda a -30º C e si aggiunge 1,0 millimole di AlCl (C2H5)2. L'agitazione della miscela mantenuta in at= mosfera di azoto a -30º C viene continuata per 3 ore al termine delle quali la massa solida ottenuta viene posta in 300 cc di metanolo contenente 5 cm<sup>3</sup> di HCl concentrato, e sminuzzata. Il polimero gommoso e di colore bruno, così ottenuto viene messo in 10 cm3 di benzolo (contenente 0,01 g di N - fenilbeta - naftilammina) e si continua ad agitare per 24 ore. Si ottiene così, insieme a poco gel insolubile, una soluzione che, filtrata e versata in 500 cm<sup>3</sup> di metanolo (contenente 5 cm<sup>3</sup> di

HCl concentrato), dà 2,3 g di polimero elastico bianco (conversione 51%). Il polimero è solubile facilmente in benzolo, toluolo, clorobenzolo; insolubile in metanolo, etanolo, etere etilico, acetone. La viscosità intrinseca è 0,6 dl/g (determinata in toluolo a 30°C).

65

80

85

90

95

100

110

120

L'esame dello spettro I.R. del polimero mostra una forte banda a 10.33 # attribuibile a doppi legami trans in catena alifatica nonchè una banda molto debole a 7,12  $\mu$  (attribuibile ai doppi legami cis nella catena alifatica).

E' inoltre presente la banda a 6.06 µ (attribuibile al doppio legame carbonio= carbonio nell'anello cicloesenico) mentre è del tutto scomparsa la banda a 6.22 \$\mu\$ (attribuibile al doppio legame carbonio - carbonio nell'anello ciclopentenico).

Da queste osservazioni si ricava che le unità monomeriche hanno essenzialmente la seguente struttura:

25
$$-CH - CH - CH_2 - C = C - Per più del 90 % (doppio legame trans)$$
30
$$CH_2 - CH_2 + H$$

$$CH - CH$$

Per meno del 10 % (doppio legame cis)

45 Esempio 2.

50

55

60

10

15

20

In un'apparecchiatura come quella descritta nell'esempio 1, tenuta sotto azoto secco si introducono 30 cm3 di toluolo anidro, 5.1 cm<sup>3</sup> di tetraidroindene e 0,2 millimoli di WCl6. Si raffredda a -30º C e si aggiunge 1.0 millimoli di AlCl(C2H5)2.

La miscela di polimerizzazione viene mantenuta a -30º C e sotto agitazione per 15 ore al termine delle quali vie ne trattata come nell'esempio 1.

Si ottengono 1,9 g di polimero elastico bianco (conversione 42%). In questo

caso il polimero grezzo è completamente solubile in benzolo.

La sua viscosità intrinseca è 0,46 dl/ g (determinata in toluolo a 30º C); latem peratura di rammollimento è 105 - 115 gradi centigradi.

La struttura (analisi spettro I.R.) èanaloga a quella del polimero dell'esempio 1.

Sottoponendo il polimero grezzo ad una estrazione con n - eptano a +50º C si prepara una parte solubile da una insolubile. Quest'ultima, costituente il 60% in peso del polimero grezzo, è formata esclusivamente da unità monomeriche del tipo:

$$-CH - CH - CH_2 - C = C -$$

$$CH_2 - CH_2 + H$$

$$CH - CH$$

$$CH - CH$$

cioè con tutti i doppi legami della catena lineare di tipo trans. Tale frazione di polimero presenta stereoregolari tà non solo per quanto riguarda i doppi legami ma anche riguardo agli atomi di carbonio terziari dell'anello.

#### Esempio 3,

15

20

30

55

60

Si opera come nell'esempio 1 usando i seguenti reattivi:

5,0 cm<sup>3</sup> di tetraidroindene;

0,2 millimoli di MoO2 (acetilacetona-

to)<sub>2</sub>; 1,0 millimoli di AlCl C2H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

La polimerizzazione viene condotta per 15 ore a -30°C; procedendo quindi come nell'esempio 1 si ottengono 0,97 g di polimero bianco fibroso (conversione 21%) con una viscosità intrinseca di 0,27 dl/g (determinata in toluolo a 30°C) ed una temperatura di rammol limento di 80 - 90°C.

70

90

La struttura delle unità monomeriche (analisi spettro I.R.) è essenzialmente 8 la seguente:

$$-CH - CH_{2} - CH - C = C - Per circa il 70 \%$$

$$CH_{2} - CH_{2} + H$$

$$CH - CH$$

40 Esempio 4.

e

Si opera come nell'esempio 1 usando i seguenti reattivi:

5,0 cm<sup>3</sup> di tatraidroindene

0,2 millimoli di MoCl<sub>5</sub>

50 0,5 millimoli di Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

La polimerizzazione viene condotta per 20 ore a -30°C; procedendo quindi come nell'esempio 1 si ottengono 0,90 g di polimero bianco elastico (conversione 20%) con una viscosità intrinseca di 0,33 dl/g (determinata in toluolo a 30°C) ed una temperatura di rammollimento di 70 - 80°C.

La struttura delle unità monomeri+

che (analisi spettro IR) è analoga a 100 quella del polimero dell'esempio 5.

Esempio 5.

Si opera come nell'esempio 1 usan- 105 so i seguenti reattivi:

5,0 cm3 di tetraidroindene

0,2 millimoli di TiCl, 110

0,5 millimoli di Al (n-C<sub>e</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub> (in soluzione esanica)

Lapolimerizzazione viene condottaper 20 ore a +20°C; procedendo quindi come nell'esempio 1 si ottengono 0,25 g dipolimero bianco (conversione 6%).

La struttura delle unità monomeriche 120

(analisi spettro IR) è sostanzialmente analoga a quella delpolimero dell'esempio 1.

Ripetendo l'esempio con 0,2 millimoli di ZrXl4 invece del TiCl4 si ottengono risultati analoghi.

Esempio 6.

5

20

25

40

45

50

60

Si opera come nell'esempio 2 usando 10 i seguenti reattivi:

cm3 di toluolo anidro

15 2.0 cm3 di biciclo [4,2,0] - ott - 7 - ene 2,0 millimoli di TiCl 4

4,4 millimoli di Al(C2H5)3

La polimerizzazione viene condotta per 24 ore a -20°C; si versa quindi la miscela di reazione in 400 cm3 di metanolo (contenenti 5 cm3 di HCl concentrato). Il prodotto che si separa viene filtrato, lavato sul filtro con metanolo puro e seccato a pressione ridotta.

Si ottengono 120 g di polimero pulverulento color giallo chiaro (conversione 30 75%), solubile facilmente in benzolo, toluolo, clorobenzolo, tetracloruro di carbonio; insolubile in etanolo, acetone, me tiletilchetone e etere diisopropilico. La viscosità intrinseca è 0,28 dl/g (determi-35 nata in toluolo a 30º C) e la temperatura di rammollimento è di 65 - 75º C. L'esame dello spettro IR del polimero mostra una banda intensa a 10.33 \u03bc (at= tribuibile a doppi legami trans in cate-

la struttura delle unità monomeriche è quindi in grande prevalenza:

con piccole quantità di unità monomeri-

che del tipo:

75

80

85

90

95

100

110

Ripetendo l'esempio con 2,0 millimo-70 li di ZrCl4 invece del TiCl4 si ottengono risultati analoghi.

Esempio 7.

In un'apparecchiatura come quella descritta nell'esempio 1 si introducono 25 cm3 di toluolo anidro e 2 millimoli di TiCl4; si raffredda quindi a -20º C e st introducono in rapida successione 5 millimoli di Al  $(C_2H_5)_3$  e 1,0 cm<sup>3</sup> di biciclo - [2,3,0] - epta - 2,6 - diene

La polimerizzazione viene condotta per 15 ore a -200 C; operando quindi come nell'esempio 6 si ottegnono 0,58 g (conversione 70%) dipolimero pulverulento bianco.

L'esame dello spettro IR del polimero mostra una banda intensa a 10.33 # (attribuibile ai doppi legami trans in catena) nonchè una banda a 6.22 µattribuibile al doppio legame carbonio - carbonio in un anello a 5 atomi di carbonio). Risulta invece assente la banda a 6,40 - 6,45 \(\rho\) (attribuibile al doppio legame carbonio - carbonio in un anello a 4 atomi di carbonio).

Da questi dati risulta che la struttura di gan lunga prevalente nelle unità monomeriche è:

$$\begin{array}{c|c}
H \\
-C = C - CH - CH - H \\
H - CH_2 - CH
\end{array}$$
CH

con piccole quantità di unità monomeriche del tipo:

#### RIVENDICAZIONI

1. Omopolimeri idrocarburici essenzialmente non ramificati testa - coda ad alto peso molecolare costituiti sostanzial mente da unità monomeriche del tipo:

$$(-CH - CH - (CH2)a - CH = CH - (CH2)a - CH = CH - (CH2)c$$

$$(CH - CH)d$$

15 dove:

35

40

55

60

5

a = 0 01

 $b = 0 \circ 1$ 

c = 1, 2, 3 o 4

 $d = 0 \circ 1$ 

e sed=0 allora la somma di b+c = 3 o 4, mentre se d=1 allora la somma di b+c =1 o 2.

2. Omopolimeri idrocarburici essenzialmente non ramificati testa - cosa, ad alto peso molecolare, costituiti inprevalenza da unità monomeriche deltipo:

(CH — CH — (CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub> — CH = CH —)
$$(CH2)b (CH2)c$$
(CH — CH)<sub>d</sub>

in cui a, b, c, e d hanno il significato anzidetto.

3. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:

$$-- CH --- CH - CH_2 - CH = CH --$$
45 
$$CH_2 - CH_2$$

$$CH --- CH$$

in cui sostanzialmente tutti i doppi legami della catena lineare sono di tipo trans.

> 4. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:

$$-$$
 CH  $-$  CH  $-$  CH  $_2$  CH  $-$  CH  $-$  CH  $_2$  CH  $-$  CH  $-$  CH

in cui i doppi legami della catena lineare sono in parte di tipo cis ed in prevalenza di tipo trans.

5. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:

$$-- CH = CH - CH - CH - CH - CH_2$$

$$CH_2 CH_2$$

$$CH_2 - CH_2$$

65

75

80

90

95

110

120

in cui sostanzialmente tutti i doppi legami della catena lineare sono di tipo trans.

6. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:

in cui sostanzialmente tutti i doppi legami della catrna lineare sono di tipo trans.

7. Procedimento per la preparazione degli omopolimeri idrocarburici secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che un monomero avente la formula generale:

$$\begin{array}{cccc}
CH & \longrightarrow & CH & & & & \\
(CH_2)_a & & & & & \\
CH & \longrightarrow & CH & & & \\
(CH_2)_b & & (CH_2)_c & & & \\
(CH & \longrightarrow & CH)_d & & & & \\
\end{array}$$

in cui:

a = 0 o 1 b = 0 o 1 c = 1, 2, 3 o 4d = 0 o 1

e se d = 0 allora la somma di b+c = 3 o 4 mentre se d = 1 allora la somma b+c = 1 o 2, viene polimerizzato sostanzialmente con apertura dell'anello più piccolo in presenza di sistemi catalitici preparati da composti di un metallo di transizione scelto tra il gruppo costituito da titanio, zriconio, molbdeno e tungsteno, e composti metallorganici o metalloiduri di metalli dei gruppi IA, II e III del sistema Periodico degli elementi.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che
si opera in presenza di un sistema catalitico in cui il composto del metallo
di transizione è scelto tra i sali inorganici quali alogenuri ed ossialogenuri, i sali organici quali acetati, alogeno - acetati acetilacetonato, alogeno acetilacetonato ed alcoolati.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un sistema catalitico in cui il composto metallorganico è scelto tra i trialchili ed i dialchil alogenuri di alluminio.

10. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 - 9, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte, preferibilmente idrocarburico.

11. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 - 9, caratterizzato dal fatto che si opera in assenza di un solvente inerte, miscelando i due componenti catalitici direttamente nel monomero puro tenuto alla temperatura di polimerizzazione.

12. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 - 9, caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra -80° C e +80° C preferibilmente tra -30° e +20° C.

13. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 - 12, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di metallo d transizione è superiore a 1.

14. Procedimento secondo le rivendicazioni - 12, caratterizzato dal fatto che si polimerizza un monomero scelto tra il gruppo costituito dabiciclo -[3,2,]-ept - 6 - ene, biciclo 3,3,0 epta 2,6-50 diene, biciclo [4,2,0] - ott - 7- enebicilo - [4,2,0] - otta - 2,7 - diene, biciclo - [4,2,0] - otta - 3,7 - diene, biciclo - [3,3,0] - otta - 2,6 - diene, biciclo - [4,3,0] - nona - 3,7 - diene, 55

15, Articoli formati stampati, estrusi o soffiati ottenuti dai polimeri secondo le rivendicazioni 1 - 6.

30

15

20

35

40

45