

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria
del Commercio e dell'ArtigianatoUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **718796**

Int. Cl. C 08 f

U 507

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

Data di deposito: 27 marzo 1964

Data di concessione: 2 novembre 1966

Polimeri idrocarburici ad alto peso molecolare e procedimenti per ottenerli

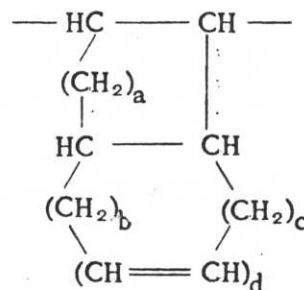
La presente invenzione ha per oggetto nuovi polimeri ad alto peso molecolare a struttura essenzialmente non ramificata, costituiti essenzialmente o in gran-

zione è rappresentato da polimeri idrocarburici essenzialmente non ramificati testa-coda ad alto peso molecolare costituiti sostanzialmente da unità monomeriche del tipo

Il presente trovato ha per oggetto inoltre un processo di polimerizzazione che porta ai suddetti polimeri. Nelle unità monomeriche dei suddetti polimeri, due atomi adiacenti di uno dei cicli fanno parte della catena principale, mentre il resto del ciclo al quale essi appartengono ed il secondo ciclo, condensato al primo mediante due atomi di carbonio in comune, costituiscono i sostituenti laterali della catena polimerica principale.

Quello dei due cicli condensati che fa parte della catena principale è un ciclo saturo e contiene un numero di atomi di carbonio uguale o inferiore a quello del ciclo ad esso condensato. Il numero di atomi di carbonio del ciclo contenuto nella catena principale è di 4 o 5. Il ciclo condensato con quello che fa parte della catena principale può essere saturo oppure contenere un doppio legame. Il doppio legame collega due atomi di carbonio diversi dagli atomi di carbonio che fanno ponte tra i due cicli. Il ciclo esterno contiene un numero di atomi di carbonio scelto tra 5 o 6.

Un primo oggetto della presente inven-



dove:

$$a = 0 \text{ o } 1$$

$$b = 0 \text{ o } 1$$

$$c = 1, 2, 3 \text{ o } 4$$

$$d = 0 \text{ o } 1$$

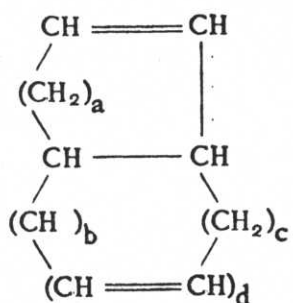
e se $d = 0$ allora la somma di $b+c = 3 \text{ o } 4$,

mentre se $d = 1$ allora la somma di $b+c = 1 \text{ o } 2$.

I monomeri che possono essere polimerizzati per dare i polimeri secondo l'invenzione hanno la seguente formula generale:

5

10



65

70

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

15

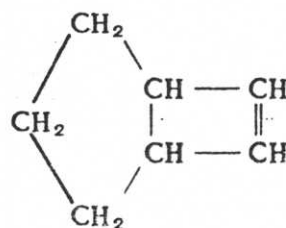
Monomeri che vengono preferenzial-

mente usati per ottenere i sopra definiti polimeri sono i seguenti:

75

20

Biciclo - [3,2,0] - ept - 6 - ene

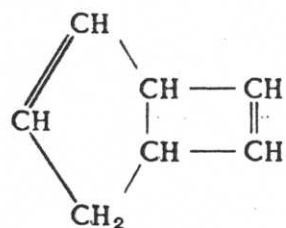


80

25

30

Biciclo - [3,2,0] - epta - 2,6 - diene

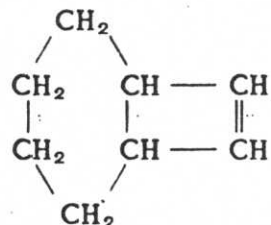


85

90

35

Biciclo - [4,2,0] - ott - 7 - ene

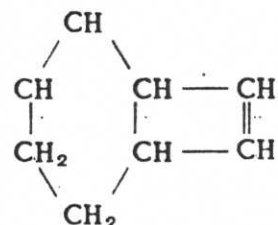


95

100

45

Biciclo - [4,2,0] - otta - 2,7 - diene



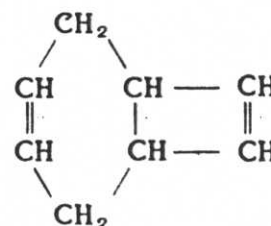
105

110

50

55

Biciclo - [4,2,0] - otta - 3,7 - diene

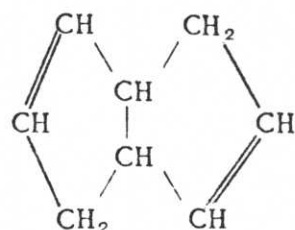


115

120

60

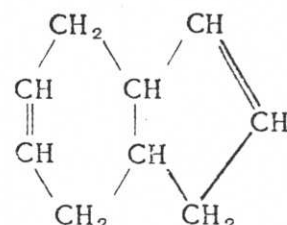
5 Biciclo - [3,3,0] - otta - 2,6 - diene



65

10

15 Biciclo - [4,3,0] - nona - 3,7 - diene



70

75

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

25 In un trovato della Richiedente (domanda di brevetto italiana n. class. 16495/62 depositata il 17.8.1962) erano state descritte copolimerizzazioni di alcuni dei sopra menzionati monomeri con etilene e alfa-olefine.

30 In un altro precedente trovato della Richiedente (domanda di brevetto italiana n. class. 12511/61 depositata l'8.7.61) era stata descritta inoltre la copolimerizzazione di cicloolefine con etilene. La nota impossibilità di polimerizzare cicloolefine, come il ciclopentene e il cicloesene, per apertura del doppio legame (dovuta al notevole ingombro storico ed alla rigidità degli anelli era stata confermata anche in questo trovato e solo per copolimerizzazione di questi monomeri con etilene ed alfa-olefine aventi piccolo ingombro storico era stato possibile introdurre nelle catene polimeriche unità monomeriche derivate da cicloolefine per apertura del doppio legame.

45 Non era pertanto prevedibile che monomeri idrocarburici insaturi biciclici, il cui ingombro sterico e la cui rigidità sono anche maggiori di quello delle semplici cicloolefine, potessero omopolimerizzare con apertura del doppio legame.

50 Non era inoltre prevedibile che tale polimerizzazione coinvolgesse solo uno dei doppi legami esistenti nei sopradetti monomeri biciclici formando così omopolimeri essenzialmente non ramificati. L'esistenza di un secondo doppio legame in molti dei sopradetti monome-

ri poteva anche far pensare che la polimerizzazione fosse accompagnata da una reticolazione che avrebbe dovuto portare a polimeri insolubili.

80 E' ora stato sorprendentemente trovato dalla Richiedente che è possibile ottenere i sopradescritti polimeri ad alto peso molecolare e a struttura essenzialmente non ramificata polimerizzando preferenzialmente i sopra definiti monomeri con apertura del doppio legame e conservazione della loro struttura ciclica. E' stato inoltre sorprendentemente trovato che nei monomeri contenenti due doppi legami olefinici solo uno dei due doppi legami viene aperto nella polimerizzazione mentre l'altro si ritrova nelle unità monomeriche. Quando i due anelli insaturi hanno grandezza diversa, il doppio legame che viene aperto nella polimerizzazione è essenzialmente solo quello appartenente all'anello più piccolo; nel caso del biciclo - [4,3,0] - nona - 5,7 - diene (tetraidroindene) tuttavia si trova nel polimero una piccola percentuale di unità monomeriche derivata dall'apertura del doppio legame dell'anello contenente 6 atomi di carbonio.

100 In alcuni dei polimeri, accanto ad una grande prevalenza delle unità monomeriche sopra descritte, si trova anche una piccola quantità di altre unità monomeriche derivate dal monomero per apertura di uno degli anelli e mantenimento del numero dei doppi legami originalmente presenti nel monomero.

115 I polimeri così ottenuti si presentano generalmente sotto forma di solidi bianchi di aspetto pulverulento non elastico e non appiccicoso.

120 Detti polimeri sono generalmente so-

lubili in idrocarburi aromatici (benzolo, toluolo) e idrocarburi clorurati (tetracloruro di carbonio, clorobenzolo) a temperatura ambiente.

Essi sono insolubili in alcoli (metanolo, etanolo), chetoni (acetone, metiletilchetone) ed eteri (diisopropil etere). Essi sono insolubili o poco solubili in idrocarburi alifatici (es. n - eptano). Le viscosità intrinseche dei polimeri sopra descritti risultano generalmente comprese tra 0.2 e 2 dl/g corrispondenti a pesi molecolari da qualche migliaio a centinaia di migliaia; si hanno tuttavia anche dei casi in cui i pesi molecolari si scostano da questi valori che sono i più frequenti.

I polimeri ottenuti sono generalmente amorfi.

Nonostante si ha motivo di ritenere che le catene principali presentino stereoregolarità.

Tale difficoltà di cristallizzazione nonostante la presenza di stereoregolarità nelle catene principali è con ogni probabilità dovuta al notevole ingombro sterico ed alla rigidità delle unità monomeriche.

Per ricottura in opportuni solventi sembra possibile facilitare l'impacchettamento delle catene polimeriche in un reticolo tridimensionalmente ordinato.

La struttura chimica dei polimeri sopra descritti è stata accertata mediante esame degli spettri IR.

Nei polimeri preparati dai monomeri monoolefinici sopradescritti l'esame degli spettri IR mostra la scomparsa di praticamente tutti i doppi legami.

Nei polimeri preparati dai monomeri diolefinici sopradescritti l'esame dello spettro IR rileva la presenza di un solo doppio legame per unità monomerica. L'esame degli spettri IR rivela ancora che i doppi legami del tipo esistente in catene lineari (cis o trans), che si dovrebbero formare qualora le unità monomeriche si fossero originate dall'apertura di un ciclo, sono completamente o sostanzialmente assenti. Queste osservazioni dimostrano che le unità monomeriche sono essenzialmente formate per apertura di uno solo dei doppi legami presenti nel monomero.

Inoltre, per quanto riguarda la determinazione di quale dei due doppi legami presenti nel monomero subisca l'apertura, anch'esso stata effettuata in base all'esame degli spettri IR.

Nei monomeri biciclici diolefinici contenenti un anello insaturo a 4 atomi di carbonio la polimerizzazione avviene essenzialmente sempre solo con apertura del doppio legame di quest'ultimo; nello spettro IR si ritrovano pertanto le bande tipiche del secondo anello insaturo (6,06 μ , 15,15 μ per l'anello a 6 atomi di carbonio insaturo, e a 6,22 μ , 14 μ per l'anello a 5 atomi di carbonio insaturo).

Al contrario manca in tutti questi polimeri la banda caratteristica dell'anello insaturo avente 4 atomi di carbonio (6,40-6,45 μ).

Nei monomeri biciclici diolefinici in cui entrambi gli anelli contengono più di 4 atomi di carbonio (5 o 6) l'individuazione dell'anello rimasto insaturo si basa sulle stesse bande di assorbimento citate tenendo però presente che nel caso del tetraidroindene spesso una piccola quantità delle unità monomeriche è originata per apertura del doppio legame dell'anello maggiore (banda a 6,22 μ caratteristica dell'anello insaturo a 5 atomi di carbonio).

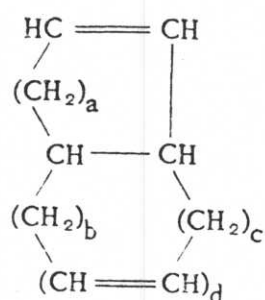
La temperatura di fusione dei vari polimeri sopradescritti differisce notevolmente in funzione della grandezza degli anelli.

Alcuni dei più caratteristici esempi sono indicati nel seguente specchio:

Polibicicloeptadiene	Temperatura di ram-	
	mollimento 80-90° C	
Polibicicloottene	Temperature di ram-	
	mollimento 115 -	
	125° C	
Politetraidroindene	Temperatura di ram-	
	mollimento 150 -	
	160° C	

La stabilità alla luce, all'aria e al calore dei doppi legami rimasti nei polimeri sopradescritti è notevolmente superiore a quella dei doppi legami dei polidrocarburi lineari insature (ad esempio polibutadiene).

Un secondo oggetto della presente invenzione è un procedimento per la preparazione dei suddetti polimeri caratterizzato dal fatto che un monomero avente la formula generale:



dove:

- $a = 0 \text{ o } 1$
 $b = 0 \text{ o } 1$
 $c = 1, 2, 3 \text{ o } 4$
 $d = 0 \text{ o } 1$
 e se $d = 0$ allora la somma di $b+c = 3 \text{ o } 4$,
 mentre se $d = 1$ allora la somma di $b+c = 1 \text{ o } 2$,

viene polimerizzato sostanzialmente con apertura del doppio legame dell'anello più piccolo in presenza di sistemi catalitici preparati da composti del vanadio o del cromo 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 polimerizzazione secondo il presente trovato vengono preparati, in assenza di umidità e di ossigeno.

Particolarmente adatti ad essere impiegati nei detti procedimenti sono i sali di vanadio e cromo. Si possono impiegare sia sali inorganici, come ad esempio alogenuri ed ossialogenuri, sia sali organici, come ad esempio acetilacetoni e alcolati, sia ancora sali misti organico-inorganici come alogenuri -acetilacetoni.

Esempi non limitativi di composti di vanadio e cromo che possono essere vantaggiosamente impiegati nella preparazione dei polimeri sopradescritti sono V_2O_5 , VOCl_3 , VF_4 , VCl_4 , VBr_4 , VOCl_3 , VCl_3 - tri-tetraidrofuranato, VCl_2 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{VO}(\text{acetilacetato})_2$, $\text{V}(\text{acetilacetato})_3$, $\text{VOCl}(\text{acetilacetato})_2$, $\text{VOCl}_2(\text{acetilacetato})$, CrO_3 di - piridinato, CrO_2Cl_2 , CrBr_5 , CrCl_3 - tripiridinato, $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$.

Composti del vanadio e del cromo che si prestano in modo particolare ad essere impiegati secondo questo trovato sono: VCl_4 (acetilacetato) $_3$, CrO_2Cl_2 .

$\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$.

I composti metallorganici ed i metalloidruri che si prestano alla preparazione dei catalizzatori in oggetto sono quelli dei gruppi IA, II, III del sistema periodico degli elementi. Tra questi risultano particolarmente efficaci i composti metallorganici o i metalloidruri dell'aluminio.

Esempi non limitativi di composti metallorganici o metalloidruri atti ad essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori sono:

$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{AlBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{isopropenile})_3$,
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

In modo particolare si prestano ad essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori secondo questo trovato: $\text{AlC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

E' opportuno che almeno uno dei due componenti del sistema catalitico contenga uno o più atomi di alogeno. Pertanto, se come composto del metallo di transizione si impiega ad esempio un acetilacetato, è opportuno impiegare un composto metallorganico alogeno quale ad esempio $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

I composti metallorganici o i composti del metallo di transizione impiegati possono essere complessati con composti datori di elettroni quali eteri, ammine, fosfine, sali di "onio".

Il rapporto molare tra il composto del metallo di transizione e 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 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) tale rapporto può essere convenientemente scelto nel campo tra 1:1 e 1:5. Impiegando composti metallorganici a minor potere alchilante (ad esempio $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) è generalmente più conveniente usare rapporti compresi nel campo tra 1:3 e 1:20. I componenti del catalizzatore sono soggetti a decomporsi in presenza di ossigeno, anidride carbonica, umidità, composti contenenti atomi di idrogeno mobile (alcooli, ammine, etc.); è quindi opportuno effettuare la preparazione del catalizzatore la polimerizzazione in atmosfera di un gas inerte, in particolare azoto secco.

Le quantità relative monomero/composto metallo di transizione vengono ge-

neralmente scelte nel campo compreso tra 2:1 e 1000:1 (espresso in moli). Particolarmente indicati sono i rapporti molarali tra monomero e composto 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 metalloidrato secondo quanto sopradetto può essere preparata a parte (ad una temperatura uguale o inferiore a quella di polimerizzazione), in un mezzo diluente inerte preferibilmente idrocarburo (ad esempio toluolo, n-eptano), e quindi aggiunta al monomero puro oppure diluito con un mezzo diluente, inerte, preferibilmente di tipo idrocarburo, tenuto alla temperatura di polimerizzazione. Si può però anche operare nel modo inverso aggiungendo il monomero puro o diluito alla miscela catalitica 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 idrocarburo), e tenuto alla temperatura di polimerizzazione.

Le temperature alle quali vengono effettuate le polimerizzazioni in oggetto sono generalmente comprese tra -80°C e $+80^{\circ}\text{C}$. Preferibilmente le polimerizzazioni vengono effettuate tra -50°C e $+50^{\circ}\text{C}$.

Buoni risultati sono stati ottenuti nel campo di temperatura tra -30°C e $+20^{\circ}\text{C}$ centigradi. I polimeri che sono oggetto del presente trovato trovano applicazione nel campo dei plastomeri stampati, estrusi, soffiati, ecc.

I polimeri insaturi in particolare possono trovare applicazione anche nel campo delle resine termoindurenti.

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

ESEMPIO 1

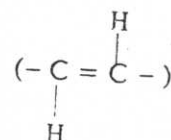
Il recipiente di polimerizzazione è costituito da un pallone da 100 cm³ munito di agitatore meccanico, via d'entrata per l'azoto e via per l'introduzione dei reagenti. Si sostituisce all'interno del pallone l'aria con un'atmosfera di azoto secco e si introducono 25 cm³ di toluolo anidro e 2 millimoli di VCl₄. Si raffredda a -20°C .

Si aggiungono poi in rapida successione sotto agitazione 5 millimoli di Al(C₂H₅)₃ e 1 cm³ di biciclo-[3,2,0]-epta-2,6-diene.

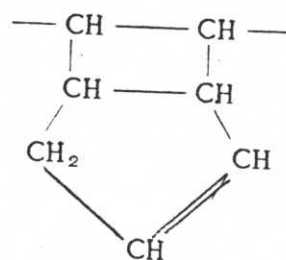
L'agitazione della miscela, mantenuta in atmosfera di azoto a -20°C , viene protratta per 15 ore, al termine delle quali la miscela viene versata in 300 cm³ di metanolo contenente 5 cm³ di HCl concentrato. Il prodotto che si separa viene filtrato, lavato sul filtro con metanolo puro e seccato sotto pressione ridotta.

Si ottengono così 0,15 g di polimero (conversione 17%) di aspetto bianco pulverulento, solubile facilmente in benzolo, toluolo, clorobenzolo; insolubile in metanolo, etanolo, etere etilico, acetone. La viscosità intrinseca è 0,4 dl/g (determinata in toluolo a 30°C).

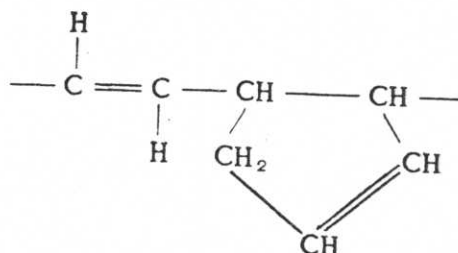
L'esame dello spettro IR del polimero mostra una banda a $6,22\ \mu$ (attribuibile al doppio legame carbonio-carbonio nell'anello ciclopentanico) nonché una debole banda a $10,33\ \mu$ attribuibile a un doppio legame trans in catena



E' invece assente la banda a $6,40 - 6,45\ \mu$ (attribuibile al doppio legame carbonio-carbonio nell'anello ciclobutenico). Da queste osservazioni si ricava che le unità monomeriche hanno essenzialmente la struttura:



e che sono presenti in piccola quantità (1-2%) unità monomeriche contenenti doppi legami trans, che hanno cioè la struttura seguente:



ESEMPIO 2

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

25 cm³ di toluolo anidro

2 millimoli di V (acetilacetato)₃

10 millimoli di AlCl (C₂H₅)₂

1 cm³ di biciclo-[3,2,0]-epta-2,6-diene

La polimerizzazione viene condotta per 15 ore a -20° C.

Procedendo quindi come nell'esempio 1 si ottengono 0,74 g di polimero pulverulento bianco (conversione 87%) analogo come proprietà al polimero nell'esempio 1. Esso è costituito essenzialmente solo da unità monomeriche derivate dall'apertura del doppio legame dell'anello ciclobutenico.

ESEMPIO 3

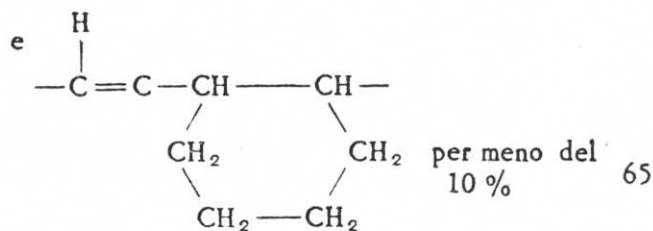
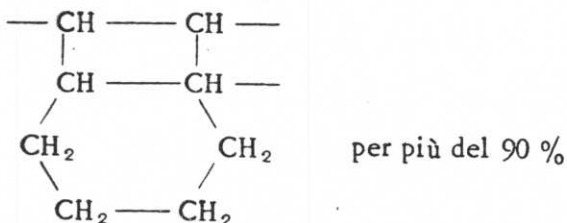
In un'apparecchiatura come quella descritta nell'esempio 1, tenuta sotto azoto secco si introducono 10 cm³ di toluolo anidro, 2 cm³ di biciclo-[4,2,0]-ott-7-ene e quindi 2 millimoli di VCl₄.

Si raffredda a -20° C e si aggiungono 4,5 millimoli di Al(C₂H₅)₃.

La miscela di polimerizzazione viene mantenuta a -20° C e sotto agitazione per 24 ore al termine delle quali viene trattata come nell'esempio 1.

Si ottengono 0,81 g (conversione 50%) di polimero di aspetto bianco pulverulento solubile in benzolo, toluolo, clorobenzolo, tetracloruro di carbonio; insolubile in metanolo, etanolo, acetone, etere etilico. La viscosità intrinseca è 0,7 dl/g (determinata in toluolo a 30° C). La temperatura di rammollimento del polimero è di 115 - 125° C circa.

L'esame dello spettro IR non mostra bande attribuibili a doppi legami in ciclo e solo una debole banda attribuibile a doppi legami trans in catena (10,33 μ); da questi dati si può concludere che la struttura di gran lunga prevalente delle unità monomeriche è la seguente:



ESEMPIO 4

Si opera come nell'esempio 3 usando i seguenti reattivi:

10 cm³ di toluolo anidro

2 cm³ di biciclo-[4,2,0]-ott-7-ene

1,5 millimoli di V (acetilacetato)₃

7,5 millimoli di AlCl (C₂H₅)₂

La polimerizzazione viene condotta per 24 ore a -20° C; procedendo quindi come nell'esempio 1 si ottengono 0,95 g di polimero pulverulento bianco (conversione 59%) con viscosità intrinseca 0,6 dl/g (determinata in toluolo a 30° C) e temperatura di rammollimento di 95-105° C. La struttura (analisi spettro IR) è simile a quella del polimero di esempio 3. Le unità monomeriche derivate dall'apertura dell'anello sono presenti in tracce, di modo che si può considerare il polimero costituito essenzialmente da unità monomeriche derivate dall'apertura del doppio legame.

ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 3 usando i seguenti reattivi:

10 cm³ di toluolo anidro

2 cm³ di biciclo-[4,2,0]-ott-7-ene

2 millimoli di Cr (acetilacetato)₃

10 millimoli di AlCl (C₂H₅)₂

La polimerizzazione viene condotta per 24 ore a -20° C; procedendo quindi come nell'esempio 1 si ottengono 0,34 g di polimero pulverulento bianco (conversione 21%) con viscosità intrinseca 0,5 dl/g (determinata in toluolo a 30° C) e temperatura di rammollimento di 50-60° C.

La struttura (analisi spettro IR) è analoga a quella del polimero di esempio 3.

ESEMPIO 6

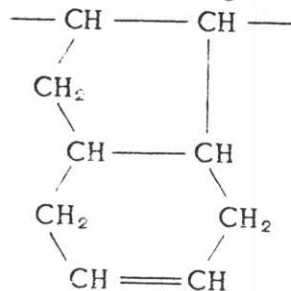
Si opera come in esempio 3 usando i seguenti reattivi:

5,0 cm³ di biciclo - [4,3,0] - nona - 3,7 - diene (tetraidroindene)

0,2 millimoli di CrO₂Cl₂

1 millimole di AlCl (C₂H₅)₂

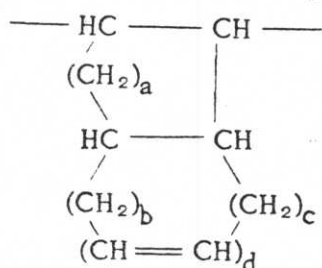
La polimerizzazione viene condotta per 20 ore a +20° C; si versa quindi la miscela di reazione in 300 cm³ di metanolo contenente 5 cm³ di HCl concentrato; il polimero grezzo così ottenuto viene purificato disciogliendolo in 50 cm³



ed in piccola parte (qualche unità per cento)

RIVENDICAZIONI

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



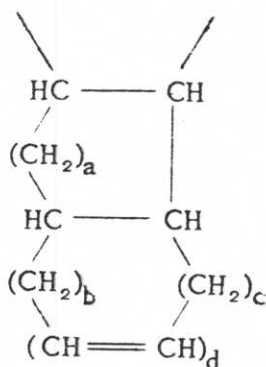
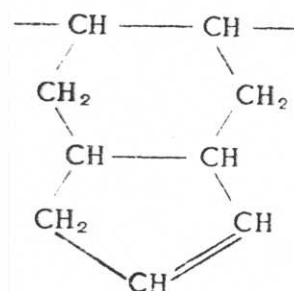
dove:

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

2. Polimeri idrocarburici essenzialmente non ramificati testa-coda, ad alto peso molecolare, costituiti in prevalenza da unità monomeriche del tipo:

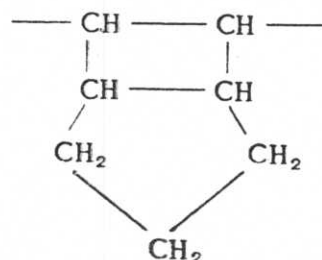
di benzolo (contenente 0,02 g di N-fenil-beta - naftilammina), filtrando la soluzione ottenuta e versandola in 500 cm³ di metanolo (contenente 5 cm³ di HCl concentrato).

Si sono così ottenuti 0,4 g di polimero bianco pulverulento (conversione 10%) con viscosità intrinseca 0,82 dl/g (determinata in toluolo a 30° C) a temperatura di rammollimento di 150 - 160° C. L'esame dello spettro IR ha mostrato una banda a 6,06 μ attribuibile al doppio legame carbonio-carbonio in un anello a 6 atomi di carbonio, nonché una debole banda a 6,22 μ attribuibile al doppio legame carbonio - carbonio in un anello a 5 atomi di carbonio. Sono assenti le bande a 7,1 μ e 10,33 μ attribuibili a doppi legami carbonio-carbonio in catene (rispettivamente cis e trans). Si conclude quindi che la struttura delle unità monomeriche è essenzialmente:

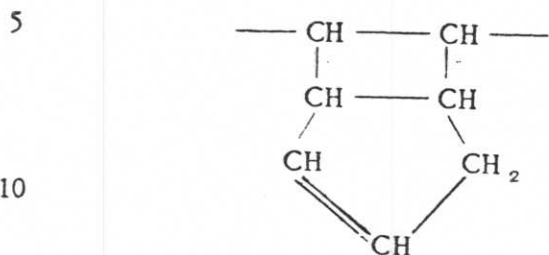


in cui a, b, c, e d hanno il significato anzidetto.

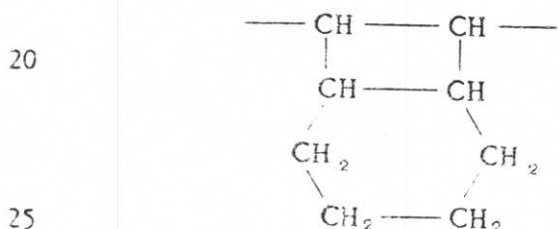
3. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo



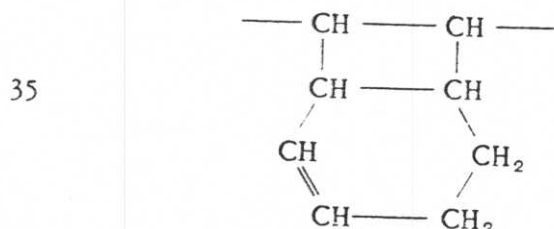
4. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:



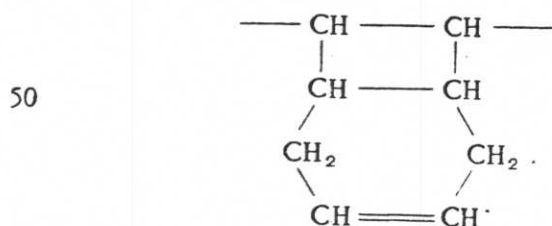
5. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:



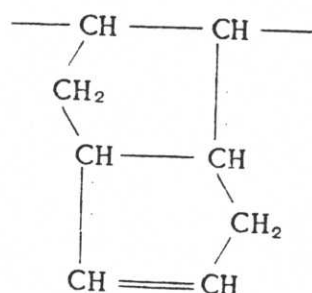
6. Polimero secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:



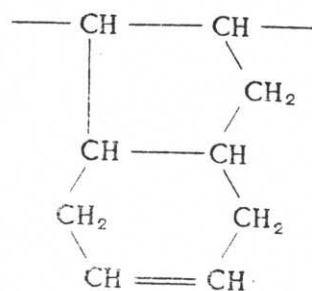
7. Polimero secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo:



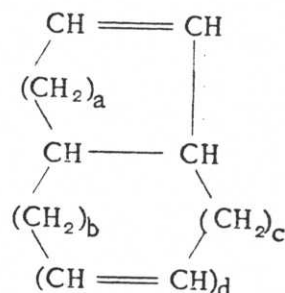
8. Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da unità monomeriche del tipo



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



10. Procedimento per la preparazione dei polimeri idrocarburici secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che un monomero avente la formula generale:



In cui:

a = 0 o 1
b = 0 o 1
c = 1, 2, 3 o 4
d = 0 o 1
e se d = 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 sostanzialmente con apertura del doppio legame dell'anello più piccolo in presenza di sistemi catalitici preparati da composti del vanadio

120

o del cromo e composti metallorganici o metalloidruri di metalli dei gruppi IA, II e III del sistema Periodico degli elementi.

5 11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un sistema catalitico in cui il composto di vanadio o di cromo è scelto tra i sali inorganici quali alogenuri ed ossiallogenuri, i sali organici quali acetilacetato, alogenacetilacetato ed alcoolati.

10 12. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un sistema catalitico in cui il composto metallorganico è scelto tra i trialciluri ed i dialcili alogenuri di alluminio.

15 13. Procedimento secondo le rivendicazioni 10-12, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte, preferibilmente idrocarburi.

20 14. Procedimento secondo le rivendicazioni 10-12, 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.

15. Procedimento secondo le rivendicazioni 10-12, caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra -80°C e $+80^{\circ}\text{C}$ preferibilmente tra -30°C e $+20^{\circ}\text{C}$.

30 16. Procedimento secondo le rivendicazioni 10-15, caratterizzato dal fatto che si polimerizza un monomero scelto tra il gruppo costituito da biciclo - [3,3,0] - ept - 6 - ene, biciclo - [3,3,0] - epta - 2,6 - diene, biciclo - [4,2,0] - ott - 7 - ene, biciclo - [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.

40 17. Articoli formati stampati, estrusi, iniettati o soffiati ottenuti dai polimeri secondo le rivendicazioni 1-9.

50