



313
N.° 821.016

u 344/B

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

Oggetto:

A V V I S OStato **ITALIA**DIVISIONE IMPIANTI
E BREVETTI**Deposito Domanda Brevetto in:**Ns. rif.: **U. 344/b**

Argomento:

Preparazione di copolimeri di etilene, alfa-olefine e
di olefine lineari non coniugate, in assenza di solventi
inerti e a temperature tra + 10 e - 80°C. **FC/SC**

Eventuale rif. licenziante

Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di
brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori.
Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento
della pratica.

(2° completo al
brevetto principale
U. 344)

Titolare **SOC. MONTECATINI - MILANO.**

Inventore

Prof. Giulio Natta - Prof. Giorgio Mazzanti - Prof. Alberto Valvassori - Dr. Guido Sartori

Titolo **"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"**Data deposito **8/9/1964**N. di dep. provv. **50.982**

N. di classifica

Priorità

brevetto concesso il 1.8.1968 con il n. 821-016

Distinti saluti.

B R E V E T T I

DESTINATARI:

N. resti allegati:

Spett.le Istituto Unificato per le
Ricerche di Base "G.DONEGANI" SEDE **2**
e c.p.c. Istituto Ricerche
"G.Donegani" - Milano - **1**
" " " Prof.G.Natta **1**
" " " D O T E C

30/9/1964

Milano, li

Montecatini

U.344/b

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

(2° completivo della domanda di brevetto N° 19538/60, depositata in Italia il 14.11.1960).

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

Nella precedente domanda di brevetto n° 19538/60, depositata il 14.11.1960 a nome della Richiedente, si è descritto un procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di monomeri mono-olefinici con diolefine non coniugate, particolarmente copolimeri in cui le unità monomeriche presenti nelle macromolecole sono originate dalla polimerizzazione di monomeri del tipo seguente: etilene, alfa-olefine di formula generale

$R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, e diolefine non coniugate contenenti almeno una insaturazione terminale di tipo vinilico.

A quest'ultimo gruppo di monomeri appartengono diolefine contenenti: due doppi legami terminali di tipo vinilico, un doppio legame interno ed un doppio legame terminale di tipo vinilico oppure un doppio legame terminale di tipo vinilidico ed un doppio legame terminale di tipo vinilico.

I prodotti polimerici ottenuti sono costituiti da macromolecole amorfe, contenenti insaturazioni in gruppi laterali,

in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche di tutti i monomeri impiegati. Tali prodotti possono essere vulcanizzati con l'aiuto delle mescole e delle tecniche normalmente usate nella vulcanizzazione delle gomme a bassa insaturazione, come per esempio gomma butile, venendo così trasformati in elastomeri dotati di ottime caratteristiche meccaniche.

Per la preparazione dei copolimeri sopra descritti si impiegano, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto principale, sistemi catalitici solubili nel mezzo di polimerizzazione preparati a partire da composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno legato ad un gruppo organico e da alogenuri di alluminio o berillio alchile o loro miscele.

Alla classe dei composti di vanadio descritti nella domanda di brevetto principale appartengono ad esempio, triacetilacetato e tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogeno acetilacetati, trialcolati e alogenocalcolati di vanadile, tetraidrofuranati ed eterati del tri- o del tetracloruro di vanadio o del tricloruro di vanadile.

Nella domanda di brevetto 22.577/61 (1° complementivo della domanda 19.536/60) depositata il 15.12.1961 la Richiedente ha descritto come si possano impiegare, in luogo dei composti di vanadio descritti nella domanda di brevetto principale, composti di vanadio in cui almeno una delle valenze

del metallo è saturata da un eteroatomo diverso dall'ossigeno, in particolare da un atomo di azoto, legato ad un gruppo organico. A quest'ultima classe di composti appartengono piridinati, aminati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

Secondo quanto si è descritto nella domanda di brevetto principale e nel suo primo completivo la polimerizzazione viene effettuata in fase liquida a temperature tra -80 e 125°C. Come mezzo di polimerizzazione si possono impiegare

solventi idrocarburici inerti, come ad esempio idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici, o loro miscele, alogenati o meno. Come mezzo di polimerizzazione si possono impiegare anche i monomeri stessi allo stato liquido.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che effettuando una scelta critica sia tra i monomeri da impiegarsi nella copolimerizzazione che tra le condizioni di polimerizzazione è possibile ottenere risultati particolarmente buoni per quanto concerne sia le rese di prodotto che, soprattutto, le caratteristiche del copolimero ottenuto.

Il procedimento oggetto della presente domanda di brevetto si caratterizza per il fatto che:

- a) si impiegano come monomeri, assieme ad etilene e/o alfa-olefine alifatiche, diolefine lineari non coniugate aventi un solo doppio legame terminale di tipo vinilico,

b) si effettuano sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra $+10$ e -80°C , preferibilmente tra 0 e -50°C .

c) si opera in assenza di solventi inerti impiegando come mezzo di polimerizzazione la miscela stessa dei monomeri, mantenuta allo stato liquido.

Quando si effettua la polimerizzazione a temperature sufficientemente basse, ad es. al di sotto di -50°C nel caso di una terpolimerizzazione etilene-propilene-esadiene 1-4, non è necessario operare a pressioni superiori a quella atmosferica per mantenere la miscela dei monomeri allo stato liquido.

Leggere sovrapressioni possono invece essere necessarie quando la temperatura si approssima al limite superiore ($+10^{\circ}\text{C}$) prima indicato.

Operando in queste condizioni si ottengono, con rese elevate, prodotti molto omogenei, sostanzialmente privi di reticolazioni, completamente solubili in n-eptano bollente e capaci di dare per vulcanizzazione elastomeri dotati di ottime caratteristiche meccaniche. Data l'elevata concentrazione monomerica e dato il fatto che i catalizzatori impiegabili secondo la presente invenzione non perdono praticamente attività nel tempo se impiegati a basse temperature, operando nelle condizioni del processo della presente invenzione si ottengono rese particolarmente elevate. Dato

che il copolimero che si forma è poco solubile nel mezzo di reazione, durante la polimerizzazione non si ha un apprezzabile aumento di viscosità della massa reagente, e quindi non si ha una apprezzabile diminuzione della velocità di polimerizzazione in seguito a difficoltà di "mass transfer". Impiegando, invece, nelle stesse condizioni diolefine aventi due doppi legami di tipo vinilico (per esempio diallile) si ottengono prodotti sensibilmente reticolati incapaci di dare elastomeri dotati di soddisfacenti proprietà meccaniche. Con monomeri di questo tipo è preferibile pertanto operare in presenza di solventi inerti, come per esempio eptano, toluolo ecc.

Le diolefine impiegate nel procedimento oggetto della presente domanda di brevetto sono preferibilmente scelte dal gruppo comprendente: 2-metilpentadiene 1,4, 2-metilesadiene 1,5, 2-fenilesadiene 1,5, esadiene 1,4, eptadiene 1,4, eptadiene 1,5, 5-metileptadiene 1,6, ottadiene 1,5, 2,6-dimetilottadiene-1,7.

Assieme a queste diolefine si impiegano come comonomeri etilene e/o alfa-olefine alifatiche contenenti da 3 a 8 atomi di carbonio.

I sistemi catalitici impiegabili nel procedimento oggetto della presente invenzione sono gli stessi già descritti nella domanda di brevetto principale e nel suo primo completo. Essi sono preparati da:

a) monoalogenuri di alluminio dialchile, dialogenuri di alluminomonoalchile, alogenuri di berillio alchile, o miscele di essi, e

b) composti di vanadio solubili in idrocarburi in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno o azoto legato ad un gruppo organico.

Come esempio di composti di vanadio impiegabili si possono citare: triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogenacetilacetati, trialcolati e alogeno alcolati di vanadile, aminati, eterati, tetraidrofuranati, piridinati e chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricoloruro di vanadile.

Si possono pure impiegare nella preparazione del catalizzatore alogenuri di vanadio solubili in idrocarburi come tetracloruro e tetrabromuro di vanadio e tricoloruro di vanadile.

L'attività dei catalizzatori impiegati nel procedimento oggetto della presente invenzione varia, come già si era detto nella domanda di brevetto principale, col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore stesso.

Impiegando ad esempio, alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio e un trialcolato di vanadile è preferibile che il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e le moli del composto di vanadio sia comprese-

so tra 2 e 10 preferibilmente tra 4 e 6.

Le massime attività si ottengono per catalizzatori nei quali tale rapporto è circa 5.

Variando la composizione della miscela dei monomeri, si può variare entro larghi limiti la composizione dei copolimeri.

Nel caso che si producano copolimeri binari dell'etilene con un diene non coniugato è necessario, allo scopo di ottenere materiali amorfi aventi proprietà elastomeriche, regolare la miscela dei monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto di dieni relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli. Nel caso invece che si producano copolimeri di tre monomeri dei quali uno sia l'etilene, come ad esempio copolimeri di etilene, propilene o butene-1 ed esadiene 1,4, risulta generalmente conveniente, soprattutto dal punto di vista economico, introdurre nelle catene polimeriche quantità di diene inferiori al 20% in moli.

Inoltre, nel caso dei copolimeri di una diolefina con etilene e propilene o con etilene e butene-1 è bene mantenere nella fase liquida reagente, allo scopo di ottenere copolimeri amorfi, un rapporto molare tra etilene e propilene o tra etilene e butene-1 inferiore o al massimo uguale a 1:4 e 1:25, rispettivamente.

I copolimeri ottenuti con il procedimento oggetto della presente domanda di brevetto sono sostanzialmente privi di re-

ticolazioni e, pertanto, di strutture tridimensionali come lo dimostra il fatto che sono completamente solubili in n-eptano bollente. Ai raggi X essi risultano completamente amorfi. Il loro peso molecolare, determinato viscosimetricamente è sempre superiore a 20.000.

Allo spettro infrarosso essi mostrano la presenza di insaturazioni. Ad esempio, nello spettro infrarosso dei terpolimeri di etilene, propilene e 2-metilottadiene 1,7 è ben rilevabile un assorbimento attorno a 11,2 micron attribuibile a doppi legami di tipo vinilidenico.

I copolimeri ottenuti con il processo della presente invenzione possono essere definiti omogenei, nel senso che le insaturazioni sono uniformemente distribuite lungo le catene polimeriche. Essi possono infatti essere facilmente vulcanizzati impiegando le mescole e le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, particolarmente delle gomme a basso contenuto di insaturazione e danno, dopo vulcanizzazione, elastomeri aventi buone caratteristiche meccaniche.

Nello stesso tempo, i copolimeri vulcanizzati conservano ancora quelle caratteristiche di elevata resistenza allo invecchiamento ed alla ossidazione che sono peculiari degli elastomeri costituiti da copolimeri sostanzialmente saturi.

I prodotti vulcanizzati possono essere vantaggiosamente impiegati nella fabbricazione di manufatti vari quali ad

esempio fogli, fili elastici, tubi, pneumatici ecc.

Il trovato verrà ora più ampiamente illustrato negli esempi seguenti a solo titolo indicativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è un'autoclave di vetro, avente una capacità di 1,5 l, munita di agitatore e di tubo di alimentazione per i gas. Nell'autoclave, termostata a -10°C , si introducono 1000 cm^3 di propilene liquido e 50 cm^3 di esadiene 1-4. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 11 millimoli di alluminodietilmonocloruro sciolte in 11 cm^3 di n-eptano anidro, poi 2,5 millimoli di VOCl_3 sciolte in $2,5\text{ cm}^3$ di n-eptano anidro.

La polimerizzazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione. La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante, rialimentando l'etilene assorbito nel corso della polimerizzazione. Dopo 50 minuti la reazione viene interrotta.

Le olefine vengono allontanate e il prodotto viene depurato in imbuto separatore, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico acquoso e poi con acqua, e coagulato in acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 80 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 di tipo trans (banda a 10,35 micron) in quantità corrispondente al 3,3% in peso. Il tenore ponderale in propilene è 58,5%. La viscosità Mooney ML (1+4), misurata a 100°C, è 102.

100 parti in peso di terpolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 50 parti di nerofumo HAF, 1 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 a 150°C per 60 minuti.

Le proprietà dei vulcanizzati sono le seguenti:

carico di rottura	200 kg/cm ²
allungamento a rottura	375 %
modulo al 300%	147 kg/cm ²
deformazione residua	9 %

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -10°C, si introducono 1000 cm³ di propilene liquido e 50 cm³ di esadiene 1-4. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 5 millimoli di alluminioetilsesquicloruro $\frac{1}{2} Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ sciolte in 5 cm³ di n-eptano anidro, poi 1 millimole di ossitricloruro di vanadio sciolta in

1 cm³ di n-eptano anidro. La polimerizzazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione.

La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante rialimentando l'etilene assorbito nel corso della polimerizzazione.

Dopo 60 minuti la reazione viene interrotta. Le olefine vengono allontanate e il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 70 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 di tipo trans (banda a 10,35 micron) in quantità corrispondente al 3,6% in peso. Il tenore in propilene è del 45% in peso. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	225 kg/cm ²
allungamento a rottura	365 %
modulo al 300%	178 kg/cm ²
deformazione residua	7 %

ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostatato a -10°C, si introducono 1000 cm³ di propilene

liquido e 50 cm³ di esadiene 1-4. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 10 millimoli di alluminiodietilmonocloruro sciolte in 10 cm³ di n-eptano anidro, poi 2 millimoli di tetracloruro di vanadio sciolte in 2 cm³ di n-eptano anidro. La polimerizzazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione. La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante rialimentando l'etilene assorbito nel corso della reazione. Dopo 60 minuti la reazione viene interrotta. Le olefine vengono allontanate e il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 87 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 di tipo trans (banda a 10,35 micron) in quantità corrispondente al 3% in peso. Il tenore in propilene è del 56% in peso. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	210 kg/cm ²
allungamento a rottura	350 %
modulo al 300%	165 kg/cm ²

deformazione residua

8 %

ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostato a -10°C , si introducono 1000 cm^3 di propilene liquido e 50 cm^3 di esadiene 1-4. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 10 millimoli di alluminio etilsesquicloruro $\frac{1}{2}\text{ Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ sciolte in 10 cm^3 di n-eptano anidro, poi 2 millimoli di tetracloruro di vanadio sciolte in 2 cm^3 di n-eptano anidro. La polimerizzazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione.

La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante rialimentando l'etilene assorbito nel corso della polimerizzazione. Dopo 60 minuti la reazione viene interrotta. Le olefine vengono allontanate, e il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 92 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 IR mostra la presenza di doppi legami trans (banda a 10,35 micron) in quantità corrispondente al 3,1% in peso. Il tenore in propilene è 52% in peso. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa

mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	223 kg/cm ²
allungamento a rottura	330 %
modulo al 300%	166 kg/cm ²

ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -10°C, si introducono 1000 cm³ di propilene liquido e 60 cm³ di 5-metil esadiene 1-4.

Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 5 millimoli di alluminio dietilmonocloruro, sciolte in 5 cm³ di n-eptano anidro, poi 1 millimole di tetracloruro di vanadio sciolta in 1 cm³ di n-eptano anidro. La polimerizzazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione. La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante, rialimentando l'etilene assorbito nel corso della polimerizzazione. Dopo 40 minuti la reazione viene interrotta. Le olefine vengono allontanate, e il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 57 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. Il tenore in propilene

è 51% in peso. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	249 kg/cm ²
allungamento a rottura	435 %
modulo al 300%	157 kg/cm ²
deformazione residua	8,5 %

ESEMPIO 6

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -10°C, si introducono 1000 cm³ di propilene liquido e 60 cm³ di 2-metilottadiene 1-7. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 10 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro sciolte in 10 cm³ di n-eptano anidro, poi 2 millimoli di triacetilacetato di vanadio sciolte in 2 cm³ di toluolo anidro. La reazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione. La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante, rialimentando l'etilene assorbito nel corso della polimerizzazione. Dopo 60 minuti la reazione viene interrotta.

Le olefine vengono allontanate e il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 49 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 di tipo vinilidenico (banda a 11,2 micron) in quantità corrispondente al 2,7% in peso. Il tenore in propilene è 57% in peso. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescole e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	239 kg/cm ²
allungamento a rottura	465 %
modulo al 300%	147 kg/cm ²
deformazione residua	8,5 %

ESEMPIO 7

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostatato a -10°C, si introducono 1000 cm³ di propilene liquido e 60 cm³ di 2-metilottadiene 1-7. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 0,9 atm. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 10 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro sciolte in 10 cm³ di n-eptano anidro, poi 2 millimoli di tetracloruro di vanadio sciolte in 2 cm³ di n-eptano anidro. La reazione ha subito inizio, con formazione di un prodotto insolubile nel mezzo di reazione. La temperatura viene mantenuta a -10°C e la pressione viene mantenuta costante, rialimentando l'etilene assorbito nel

corso della polimerizzazione. Dopo 60 minuti la reazione viene interrotta. Le olefine vengono allontanate e il prodotto depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essicca-
 mento in vuoto si ottengono g 45 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcaniz-
 zato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni di tipo vinilidenico (banda a 11,2 micron).
 Il tenore in propilene è 55% in peso. Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1, per 60 minuti. Si ottiene una lastrina vulcaniz-
 zata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	192 kg/cm ²
allungamento a rottura	450 %
modulo al 300%	125 kg/cm ² .

ESEMPIO 8

In un'autoclave da 6 l, in acciaio inossidabile, munita di agitatore a pettine, scarico dal fondo e raffreddata a parete, mediante circuito ad NH₃ liquida, si introducono 2,8 litri di propilene liquido e 1150 cm³ di 2-metilpentadiene 1-4. Si porta la temperatura a -10°C, e quindi la soluzione viene saturata con etilene fino ad avere una sovrappressione di 0,7 atm. Da due dosatori separati si introducono nell'autoclave i costituenti del catalizzatore, prima 28 millimoli di alluminodietilmonocloruro sciolto in 28 cm³

di n-eptano anidro, poi 4 millimoli di triacetilacetato di vanadio sciolte in 4 cm³ di toluolo anidro. La temperatura viene tenuta a -10°C e la pressione viene tenuta costante rialimentando l'etilene assorbito durante la polimerizzazione. Dopo 4 ore e 20 minuti la polimerizzazione viene interrotta. Il propilene non reagito viene allontanato con vapore, il polimero viene seccato in calandra, dove si aggiunge lo 0,2% in peso di stabilizzante (2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butilfenolo)).

Si ottengono g 580 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 IR mostra la presenza di vinilideni (banda a 11,2 micron). Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	178 kg/cm ²
allungamento a rottura	540 %
modulo al 300%	90 kg/cm ² .

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri amorfi, ed alto peso molecolare, insaturi di diolefine lineari non coniugate con etilene e/o alfa olefine alifatiche aventi da 3 a 8 atomi di carbonio mediante polimerizzazione in fase liquida ad opera di catalizzatori ottenu-

ti da composti di vanadio solubili in idrocarburi e alluminio o berillio alchil alogenuri o loro miscele, secondo le domande di brevetto 14538/60 e 22.577/61 caratterizzato dal fatto che:

- a) si impiegano come comonomeri, assieme ad etilene e/o dette alfa-olefine alifatiche, diolefine lineari non coniugate aventi un solo doppio legame terminale di tipo vinilico,
 - b) si effettuano sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra +10 e -80°C, preferibilmente tra 0 e -50°C,
 - c) si opera in assenza di solventi inerti impiegando come mezzo di polimerizzazione la miscela stessa dei monomeri mantenuta allo stato liquido.
- 2) Copolimeri ottenuti secondo il procedimento della rivendicazione 1.
 - 3) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo la rivendicazione 2.
 - 4) Articoli sagomati, manufatti costituiti da, o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 3.

Milano,

FC/fg