

327
N. 816508



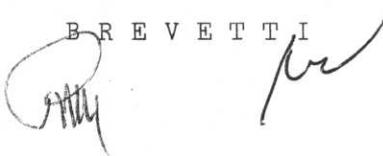
U 501/A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI DIREZIONE CENTRALE DEGLI AFFARI GENERALI E BREVETTUALI SERVIZI BREVETTI	Oggetto: A V V I S O Deposito Domanda Brevetto in:		Stato ITALIA
	Argomento: Copolimeri di etilene, alfa-olefine e alchilideni norborneni.		Ns. rif.: U.501/a
		FC/d1	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.			(I° completo al brevetto principale U.501).
Titolare Soc. Montecatini - Milano.			
Inventore <i>G. Natta, A. Valvassori, G. Sartori, M. Comeli.</i>			
Titolo "Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione"			
Data deposito 1/6/1966	N. di dep. provv. 18.570	N. di classifica	
Priorità <i>Brevetto concesso il 15.06.1968 con n. 816508</i>			
Distinti saluti.			
B R E V E T T I 			
DESTINATARI:		N. testi allegati:	
Spett.le D I R I - Sede		2	
c.p.c. Ist.Ric."G.DONEGANI"-Milano		1	
" " " Ist.Ric."G.DONEGANI"-Novara		1	
" " " Prof.Giulio Natta		1	
" " " DOTEK-Sede			
Milano, li 15/6/1966			

COMUNICAZIONE INTERNA



Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione"

(1° completivo alla domanda di brevetto principale N° 4141/64 depositata il 25.2.1964).

a nome MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano

La presente invenzione si riferisce ad una particolare classe di copolimeri olefinici sostanzialmente lineari, insaturi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, nonché 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 già stata descritta la preparazione di copolimeri insaturi ottenuti per copolimerizzazione di uno o più monomeri olefinici scelti, in particolare, tra etilene e alfa-olefine superiori con dieni o polieni coniugati, non coniugati, lineari o ciclici.

In particolare, nella domanda di brevetto principale N° 4141/64, depositata il 25.2.1964, si è descritta la preparazione di copolimeri amorfi, insaturi di uno o più monomeri monoolefinici con alchenilnorbor-

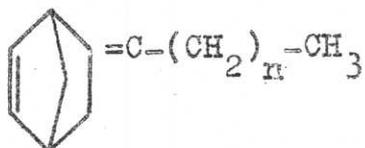
neni, in cui il doppio legame dell'alchenile è di tipo vinilidenico. Ciascuna delle unità provenienti dalla polimerizzazione dell'alchenilnorbornene conserva nella catena dei copolimeri ancora una o, rispettivamente, più insaturazioni libere, cosicchè tali copolimeri sono vulcanizzabili con mescole a base di zolfo, del tipo di quella comunemente usate per vulcanizzare le gomme insature e sono così trasformabili in prodotti dotati di buone caratteristiche elastomeriche.

Secondo quanto descritto nella domanda di brevetto principale, questi copolimeri sono preparati mediante catalizzatori preparati da composti di vanadio e da composti metallorganici di alluminio, berillio o litio-alluminio.

Si è ora trovato, secondo la presente invenzione, che si possono ottenere risultati analoghi a quelli descritti nella domanda di brevetto principale impiegando come comonomeri particolari alchenilnorborneni aventi un doppio legame direttamente unito all'anello norbornenico ed assimilabile, pertanto, al doppio legame vinilidenico presente negli alchenilnorborneni impiegati secondo la domanda di brevetto principale.

Si possono impiegare come comonomeri, secondo la presente invenzione, alchiliden-norborneni aventi la

formula generale



dove n può variare da 0 a 6.

Come esempio di tali monomeri si possono citare:

5-etiliden-norbornene-2, 5-butilidennorbornene-2,

5-pentiliden-norbornene-2, ecc.

Questi monomeri si possono ottenere assai semplicemente mediante reazione tra ciclopentadiene e acetileni e successivo trattamento con un acido di Lewis. L'etilidennorbornene, ad esempio, si ottiene facilmente mediante reazione tra ciclopentadiene e 1-butino e successivo trattamento con acido p-toluen-solfonico.

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

Ad esempio copolimerizzando etilene, propilene e 2-etiliden-norbornene-5, secondo le condizioni del processo della presente invenzione, condizioni che verranno meglio specificate più avanti, si ottiene un terpolimero contenente unità monomeriche di ciascun

monomero, distribuite in maniera casuale. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni. Tale terpolimero è molto omogeneo come lo dimostra la possibilità di ottenere buoni vulcanizzati usando le tecniche normalmente impiegate per la vulcanizzazione delle gomme insature, particolarmente di quelle a bassa insaturazione (come ad es. gomma butile).

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

I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad es. LiH , NaBH_4 , $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ecc.

I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

I copolimeri della presente invenzione possono essere definiti di struttura lineare, cioè sostanzialmente esenti da lunghe ramificazioni. Ciò è dimostrato dal fatto che essi possiedono proprietà, come in

particolare un comportamento viscoso, praticamente identiche a quelle di noti copolimeri lineari: ad esempio di un copolimero etilene/alfa-olefine.

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°C o in toluolo a 30°C superiore a 0,5. 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 vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, in tutti i campi delle gomme naturali e sintetiche come, per esempio, nella preparazione di tubi, camere d'aria, fogli, fili elastici, guarnizioni, ecc. I copolimeri secondo la presente invenzione possono essere estesi o plastificati, in modo di per sè noto, con olii idrocarburici. Preferibilmente si impiegano olii paraffinici o naftenici, ma si possono tuttavia impiegare anche olii aromatici.

I sistemi catalitici impiegabili nella preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione sono gli stessi descritti nella domanda di brevetto principale. Essi sono molto dispersi o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti, negli idrocarburi che possono essere impiegati come solvente nella copolimerizzazione, come ad es. idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o 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, secondo il processo oggetto della presente invenzione: alluminio trialchili, litio alluminio tetraalchili, alluminio alchlidruri, alluminio alogenoidruri,

litioalluminoidruro, litio-alluminicalchilidruri,
alluminiodialchilmoncohalogenuri, alluminiomoncoalchil-
dialogenuri, alluminioalchilsesquialogenuri, allumi-
nio alchenili, alluminioalchileni, alluminio ciclo-
alchili, _____ alluminio arili,
alluminio alchilarili, alluminio dialchilalcossidi,
alluminio alchilalcossialogenuri, o complessi dei
composti alluminio organici sopra citati con basi di
Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili,
berillio alchilalogenuri, berillio diarili.

Quale esempio non restrittivo di composti impiegabili
si possono citare: alluminio trietile, alluminio
trisisobutile, litio-alluminiotetraesile, litioallu-
miniodiisobutildidruro, alluminio dietilidruro, allu-
minio monoetilidruro, alluminio cloridruro, allu-
minio triesile, alluminio dietilmonocloruro, allu-
minio dietilmonioduro, alluminio dietilmonofluoruro,
alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetil-
dicloruro, alluminio etilsesquicloruro, alluminio
butenildietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-
1-4 di(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(
ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentil-
metile) alluminio trifenile, alluminio tritolile,
monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, mono-
cloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutil-

monocloruro complessato con anisolo, alluminio monocloromonoetilmonocetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio-dietilamilossido, alluminio monocloromono-propilmonopropossido, alluminio monocloromono-propilmonocetossido, berilliodietile, berillio metilcloruro, berillio dimetile, berillio di-n-propile, berillio diisopropile, berillio di n-butile, berillio di t. butile, berillio difenile.

Assieme ai composti metallorganici o agli idruri sopra indicati si impiegano nella preparazione del catalizzatore, come si è più sopra detto, composti di vanadio. Preferibilmente si impiegano composti di vanadio solubili negli idrocarburi come alogenuri e ossialogenuri (come ad es. VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico come ad es. triacetilacetato e tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogenoacetilacetati, trialcoolati e alogenoalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati e chinolinati del tri- e del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici

come ad esempio, triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio. Come si è più sopra detto, si è in pratica constatato che per ottenere i migliori risultati è necessario operare in presenza di sistemi catalitici contenenti atomi di alogeno, in cui almeno uno dei componenti contiene almeno un atomo di alogeno.

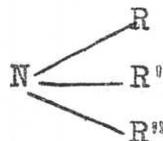
La copolimerizzazione può essere condotta a temperature comprese fra -80° e 125°C . Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio, come ad esempio oltre a quelli già citati VOCl_4 o VOCl_3 , in presenza di alluminio alchilalogenuri, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra 0°C e -80°C , preferibilmente tra -10° e -50°C .

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopraindicate, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il tra-

scorrere del tempo.

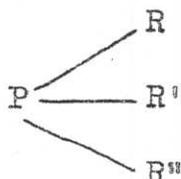
Qualora si impieghino catalizzatori preparati da alluminio alchilalogenuri e da triacetilacetato di vanadio, trialcoolati di vanadile, o alogeno alcoolati di vanadile, a temperature comprese tra 0°C e 125°C, per ottenere elevate produzioni di polimero è conveniente operare in presenza di particolari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

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



in cui R, R' 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 ossialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio è compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4. Impiegando invece alluminio dietilmonocloruro ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) e triacetilacetato di vanadio (VAc_3) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione 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 es. clorobenzoli, tricloroetilene, tetracloroetilene, cloriformio, cloruro di metilene, dicloroetano ecc.

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

Il fatto che il doppio legame presente negli alchilidennorborneni impiegabili come comonomeri secondo questa invenzione non sia polimerizzabile ad opera dei catalizzatori prima descritti fa sì che i prodotti ottenuti operando in assenza di solvente inerte siano privi di reticolazioni, a differenza di quanto avviene impiegando ad esempio alchenilnorborneni contenenti un gruppo vinilico.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione è conveniente far sì che

durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali. Variando la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro ampi limiti la composizione dei copolimeri. Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi degli alchilidennorborneni 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 a 1:4 nella fase liquida sono normalmente preferiti.

Nel caso si impieghi butene-1 al posto di propilene, il rapporto molare tra etilene e butene nella fase liquida deve essere inferiore o, al massimo, uguale a 1:20, ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase gassosa inferiore o,

al massimo, uguale a 1:1,5 in condizioni normali.

Rapporti molari nella fase liquida compresi tra 1:1000 e 1:20 sono normalmente preferiti.

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

Il limite inferiore del contenuto di etilene non è critico; tuttavia è preferibile che i terpolimeri contengano almeno il 5% in moli di etilene. Il tenore di alfa-olefine può preferibilmente variare da un minimo del 5% in moli ad un massimo del 95% in moli. Il tenore di 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 poliene superiore al 20% in moli.

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

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro avente un diametro di 10 cm e una capacità di 3.500 cm³, munito di agitatore e di tubi d'ingres-

so e d'uscita dei gas.

Il tubo d'ingresso arriva al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 5 cm).

Nell'apparecchio, termostato a -20°C , si introducono 2000 cm^3 di n-eptano anidro, $1,5\text{ cm}^3$ di 5-etiliden-2-norbornene e 0,125 millimoli di zincodietile.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 3:1 che viene fatta circolare ad una velocità di 1200 Nl/h. Il catalizzatore viene preparato in presenza dei monomeri reagenti introducendo separatamente nel reattore una soluzione di 3,75 millimoli di alluminodietilmonocloruro in 15 cm^3 di n-eptano e 0,5 millimoli di vanadio triacetilacetato sciolto in 15 cm^3 di toluolo anidro.

Si continua ad alimentare e a scaricare la miscela propilene etilene ad una velocità di 1200 Nl/h. Dopo 17 minuti dall'introduzione del catalizzatore, la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e successivamente con acqua e infine coagulato in acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 41 g di un 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 rivela la presenza di insaturazioni (banda tra 6 e $6,2\mu$). Il tenore in propilene è 55% in peso. La viscosità Mooney ML (1+4) a 100°C è 96.

100 parti in peso di terpolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 50 parti di nerofumo HAF, una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	205 Kg/cm ²
allungamento a rottura	440%
modulo al 200%	63 Kg/cm ²
modulo al 300%	117 Kg/cm ²
deformazione residua a rottura	10%

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostatato a -20°C, si introducono 2000 cm³ di n-eptano anidro, 1,5 cm³ di 5-etiliden-2-norbornene e 0,125 millimoli di zincodietile.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 3:1 che viene fatta circolare ad una velocità di 1200 Nl/h.

Il catalizzatore viene preparato in presenza dei monomeri reagenti introducendoseparatamente nel reattore una soluzione di 3,8 millimoli di alluminio dietil monocloruro in 15 cm³ di n-eptano anidro e una soluzione di 0,5 millimoli di vanadio ossitricloruro in 15 cm³ di n-eptano.

Si continua ad alimentare e a scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 1200 Nl/h.

Dopo 17 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante 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 si ottengono 20 g di un 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 (banda tra 6 e 6,2 μ).

Il tenore in propilene è 42% in peso.

La viscosità Mooney ML (1+4) a 100°C è 93.

100 parti in peso di terpolimero vengono vulcanizza-

(°)
te/sono date nella seguente tabella:

tempo (minuti)	30	60	90	120	240
carico di rottura (kg/cm^2)	240	220	205	225	227
allungamento a rottura (%)	380	340	290	300	320
modulo al 200% (kg/cm^2)	90	95	112	108	107
modulo al 300% (kg/cm^2)	180	190	-	225	208
deformazione residua	10	6	6	6	6

ESEMPIO 3

L'apparecchio di reazione è un'autoclave di vetro avente una capacità di 1 litro, munita di agitatore e di tubo d'alimentazione per i gas.

Nell'autoclave, termostata a -20°C si introducono 500 cm^3 di propilene liquido, 5 cm^3 di 5-etiliden-2-norbornene e 0,125 m.moli di zincodietile.

Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 1 atmosfera.

Da due dosatori separati si introducono nel reattore i costituenti del catalizzatore, prima 0,55 millimoli di alluminodietilmonocloruro sciolto in $1,5\text{ cm}^3$ di n-eptano anidro, poi 0,075 millimoli di vanadotriacetilacetato sciolto in $1,5\text{ cm}^3$ di toluolo anidro. Durante la polimerizzazione la temperatura viene mantenuta a -20°C e la pressione viene mantenuta costante rialimentando l'etilene assorbito. Dopo 45 minuti la reazione viene interrotta.

Le olefine vengono allontanate e il prodotto viene depurato in imbuto separatore mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 27 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda tra 6 e 6,2 micron).

Il tenore di propilene è pari al 43% in peso. La viscosità Mooney ML (1+4) a 100°C è 109. 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. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura (kg/cm^2)	194
allungamento a rottura (%)	420
modulo al 200% (kg/cm^2)	78
modulo al 300% (kg/cm^2)	132

deformazione residua a rottura (%) 10

ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 3, termostato a -20°C si introducono 500 cm^3 di propilene liquido, 4 cm^3 di 5-etiliden-2-norbornene e 0,5 millimoli di zincodietile. Si introduce etilene fino ad avere un aumento di pressione di 1 atmosfera. Da due dosatori separati si introducono nel reattore i due costituenti del catalizzatore, prima 0,225 millimoli di vanadicoossitricloruro sciolto in $4,5\text{ cm}^3$ di n-eptano anidro, poi 1,71 millimoli di alluminiodietilmonocloruro sciolto in $4,5\text{ cm}^3$ di n-eptano anidro. Durante la polimerizzazione la temperatura viene mantenuta a -20°C e la pressione viene mantenuta costante rialimentando l'etilene assorbito. Dopo 45' la reazione viene interrotta. Le olefine vengono allontanate e il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 3. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 16 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda tra 6 e 6,2 micron).

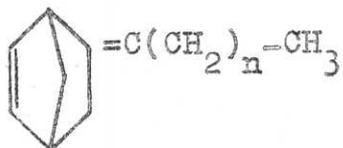
Il tenore di propilene è pari al 36% in peso. La

viscosità Mooney ML (1+4) a 100°C è 123. Il terpolimero viene vulcanizzato a 150°C con la stessa miscela dell'esempio 3 e per tempi diversi. Le proprietà dei vulcanizzati sono riportate nella seguente tabella:

durata vulcanizzazione (minuti)	30	60	90	120	240
carico di rottura (Kg/cm ²)	225	225	225	225	225
allungamento a rottura (%)	400	370	330	330	330
modulo al 200% (kg/cm ²)	84	108	118	118	126
modulo al 300% (kg/cm ²)	154	180	194	200	210
deformazione residua (%)	16	14	12	12	10.

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri sostanzialmente lineari, vulcanizzabili, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più alchilidennorborneni aventi formula generale



dove n può variare da 0 a 6, con etilene e una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale R-CH=CH₂, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene e 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 5-etiliden-norbornene-2.

3. Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e/o butene-1 e di 5-etilidennorbornene-2.
4. Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore ottenuto da:
 - a) composti di vanadio, e
 - b) composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio-alluminio.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che almeno uno dei composti catalitici contiene almeno un atomo di alogeno.
6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto

da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti tra alogenuri e ossialogenuri di vanadio e composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto legato a un gruppo organico.

8. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e preferibilmente dal gruppo costituito da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.
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, alluminiodialchilmonoalogenuri, alluminiomoncalchildialogenuri, alluminio alchilsesquialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio alchilalcossidi, alluminio alchilalcossialogenuri, complessi di detti composti alluminio organici con basi di

Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili.

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

- a) un composto alogenato di vanadio e
- b) un composto metallorganico 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:

- 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°C .

13. Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 0 e -80°C , preferibilmente tra -10 e -50°C .

14. Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da un composto di vanadio

- scelto tra triacetilacetato di vanadio, trialcoolati di vanadile, alogeno alcoolati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di un agente complessante.
15. Procedimento secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un gruppo aromatico.
 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.
 17. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminiotrialchili e alogenuri 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.
 18. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio. il rapporto tra

le moli di alluminodietilmonocloruro e le moli di triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

19. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.
20. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico inerte, eventualmente alogenato.
21. Procedimento per la preparazione di un copolimero di uno o più alchilidennorborneni 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 alchilidennorborneni 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 1:20.
23. Copolimeri sostanzialmente lineari, vulcanizzabili, in
estari 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.

/(^o) A pag. 18, riga 1 prima della parola "sono" inserire: "con la stessa mescola dell'esempio 1 e per tempi diversi. Le proprietà del prodotto vulcanizzato"

Milano,

FC/et