



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101993900294343</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>05/04/1993</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>05/10/1994</b>

<b>Priorità</b>	864.264
<b>Nazione Priorità</b>	US
<b>Data Deposito Priorità</b>	

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	08	F		

Titolo

MODIFICATORE DI POLIMERIZZAZIONE ANIONICA.
--

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di Brevetto d'Invenzione,  
avente per titolo:

"Modificatore di polimerizzazione anionica"

a nome: THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

RIV 3 A 000208

E' importante che i polidieni che sono usati in molte applicazioni abbiano elevati contenuti vinilici. Per esempio, il 3,4-poliisoprene può essere usato in composti per battistrada di pneumatici per migliorare le caratteristiche di comportamento di detto pneumatico, per esempio la trazione. Gli agenti modificatori polari sono comunemente usati nella preparazione di gomme polidieniche sintetiche che sono preparate utilizzando sistemi catalizzatori a base di litio allo scopo di aumentare il loro contenuto vinilico. Gli eteri e le ammine terziarie che agiscono come basi di Lewis sono comunemente usati in qualità di agenti modificatori. Per esempio, il brevetto statunitense 4.022.959 indica che l'etere dietilico, l'etere di-n-propilico, l'etere diisopropilico, l'etere di-n-butilico, il tetraidrofurano, il diossano, l'etere dimetilico del glicol etilenico, l'etere dietilico del glicol etilenico, l'etere dimetilico del glicol dietilenico, l'etere dietilico

*Ing. Giovanni S. Amadio*  
*Roma 1954*

del glicol dietilenico, l'etere dimetilico del glicol trietilenico, la trimetilammina, la trietilammina, la N,N,N',N'-tetrametiletildiammina, la N-metil morfolina, la N-etil morfolina e la N-fenil morfolina possono essere usati in qualità di agenti modificatori. Il brevetto statunitense 4.696.986 descrive l'impiego di 1,2,3-trialcossibenzeni e di 1,2,4-trialcossibenzeni in qualità di agenti modificatori. Il contenuto di gruppi vinilici dei polidieni preparati utilizzando le basi di Lewis come agenti modificatori dipende dal tipo e dalla quantità della base di Lewis impiegata, come anche dalla temperatura di polimerizzazione utilizzata. Per esempio, se viene impiegata una più elevata temperatura di polimerizzazione, si ottiene un polimero con un più basso contenuto di gruppi vinilici (vedere A.W. Langer; A. Chem. Soc. Div., Polymer Chem., Reprints; Vol. 7 (1), 132 [1966]). Per questa ragione, è difficile sintetizzare polimeri aventi elevati contenuti vinilici ad elevate temperature di polimerizzazione utilizzando i tipici agenti modificatori contenenti la base di Lewis.

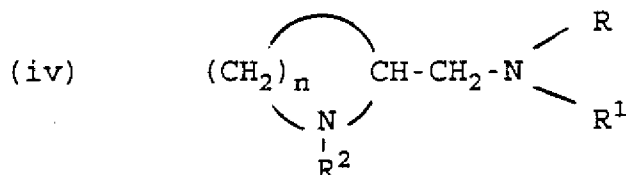
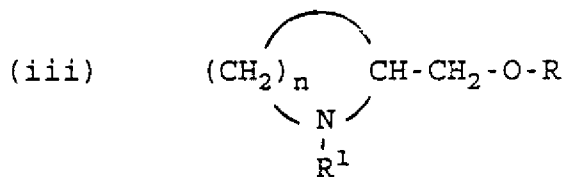
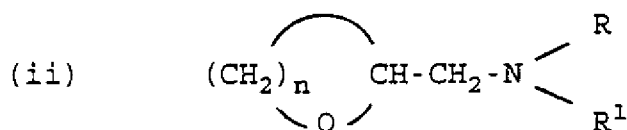
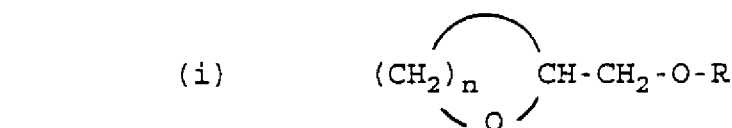
Le temperature più elevate generalmente promuovono una più rapida polimerizzazione. In accordo con ciò, è desiderabile utilizzare temperature mode

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

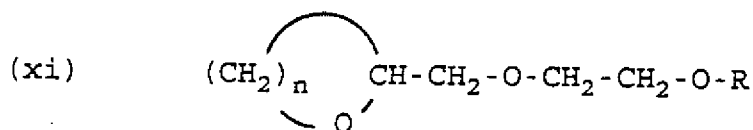
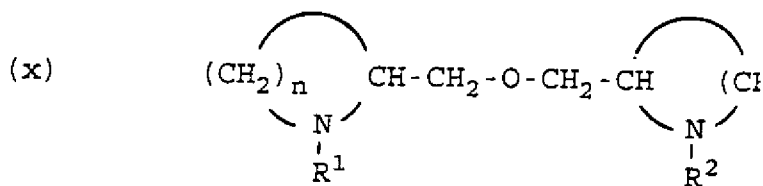
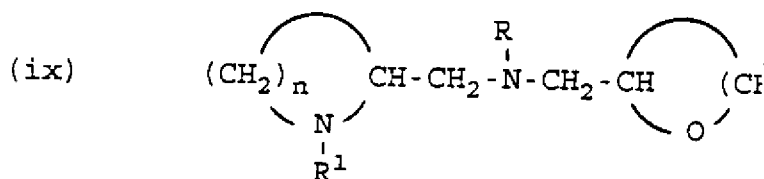
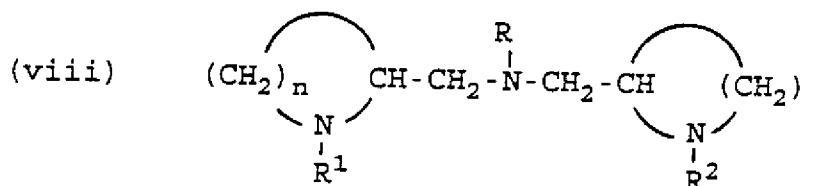
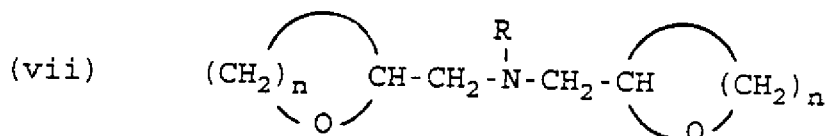
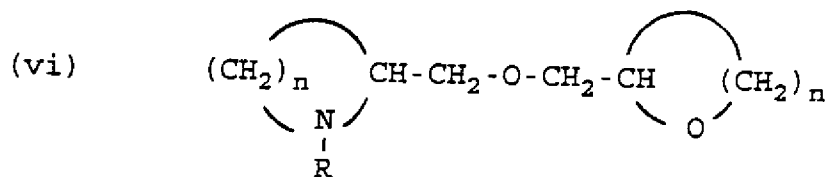
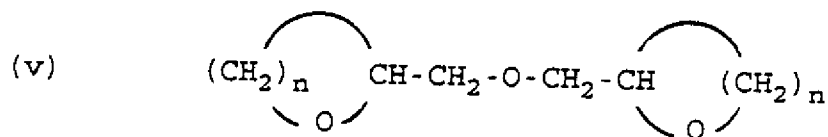
ratamente elevate in polimerizzazioni commerciali, allo scopo di aumentare al massimo gli indici di produzione. Tuttavia, è stato difficile per via tradizionale preparare polimeri aventi elevati contenuti vinilici a temperature che siano sufficientemente e levate per raggiungere la massima velocità di polimerizzazione mentre si utilizzano le convenzionali basi di Lewis in qualità di agenti modificatori.

Sommario dell'Invenzione

E' stato accertato che i composti aventi le seguenti formule strutturali possono essere usati come agenti modificatori nella sintesi dei polidie-



Ing. Giovanni Stanando  
Roma 1940



*Ing. Barrano & Sanardo*  
*Roma s.p.a.*

in cui  $n$  rappresenta un numero intero nell'intervallo fra 3 e 6 ed in cui  $R$ ,  $R^1$  e  $R^2$  possono essere identici o diversi e rappresentano gruppi alchilici contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio, gruppi arilici contenenti da 6 a 10 atomi di carbonio oppure atomi di idrogeno.

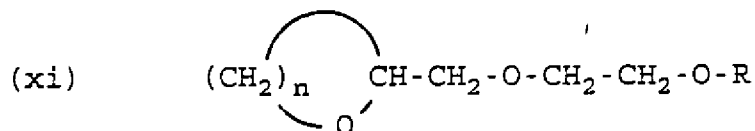
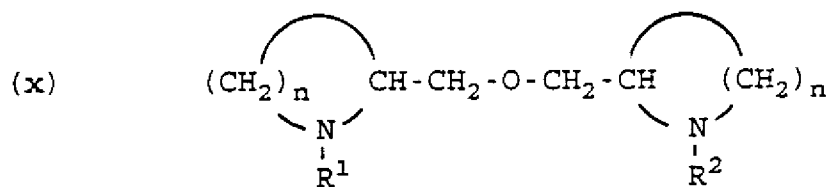
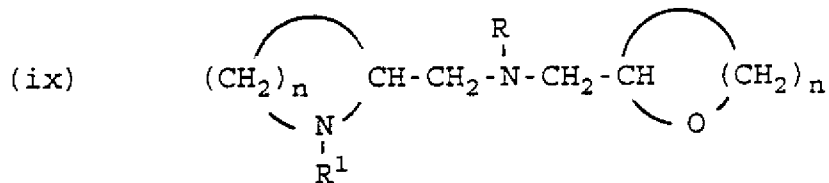
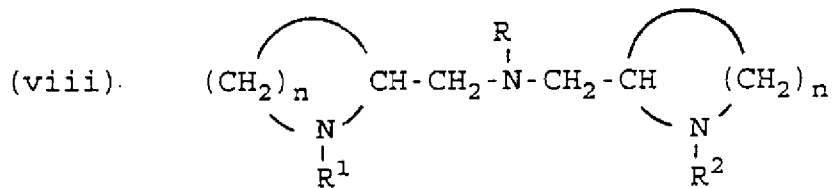
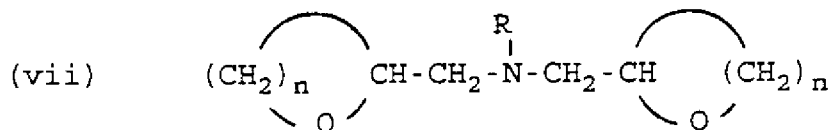
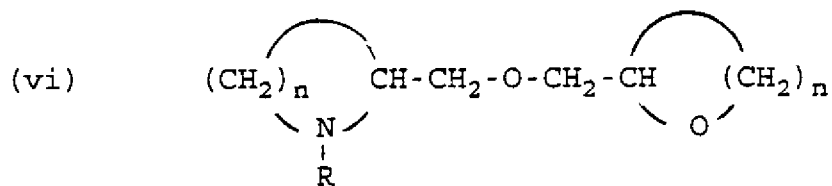
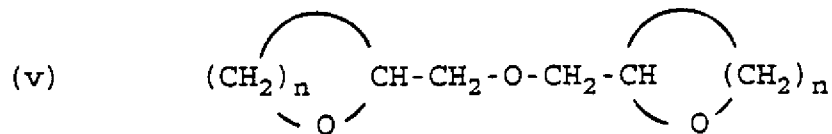
Tali polidieni vengono preparati utilizzando iniziatori che sono basati su litio, sodio, potassio, magnesio o bario. Come norma generale, si preferiscono i composti organici di litio. Gli agenti modificatori della presente invenzione sono agenti modificatori molto forti; il cui impiego può comportare la formazione di polimeri con elevatissimi contenuti vinilici.

Gli agenti modificatori della presente invenzione rimangono stabili alle convenzionali temperature di polimerizzazione e portano alla formazione di polimeri aventi elevati contenuti vinilici a tali temperature. In accordo con ciò, essi possono essere usati per promuovere la formazione di polimeri ad elevato contenuto vinilico alle temperature che sono sufficientemente alte per promuovere elevatissime velocità di polimerizzazione.

La presente invenzione descrive in modo specifico un procedimento per la sintesi di un polime-

*Ing. Giovanni S. Carando*  
*Roma aprile*





in cui  $n$  rappresenta un numero intero compreso nel-

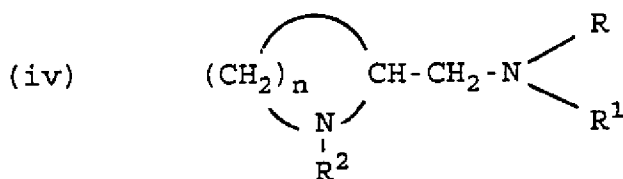
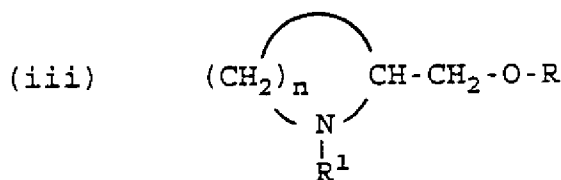
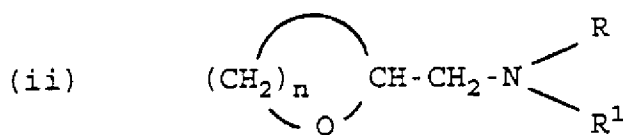
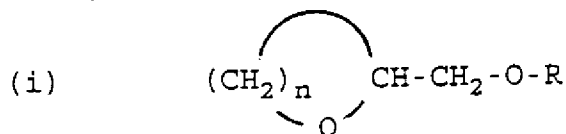
l'intervallo fra 3 e 6 ed in cui  $R$ ,  $R^1$  e  $R^2$  possono

Ing. Giovanni S. Sarnardo  
Roma 1944

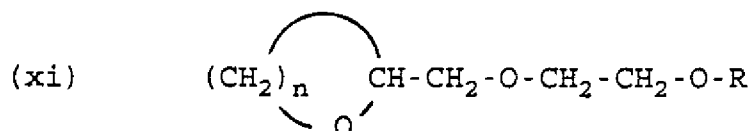
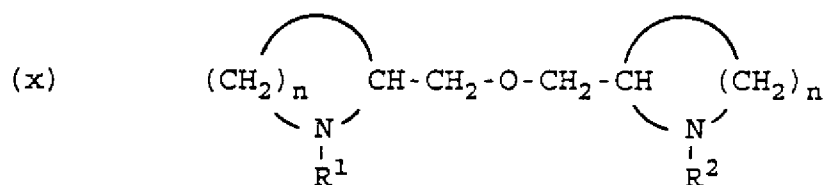
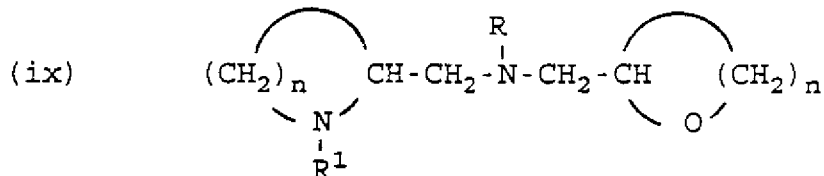
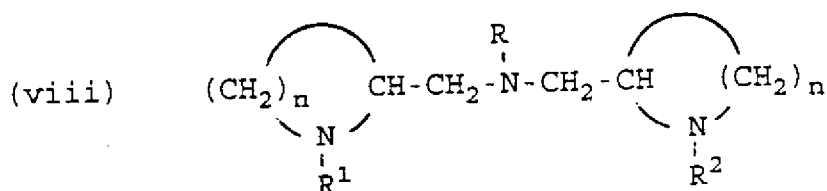
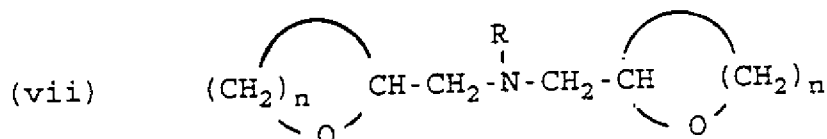
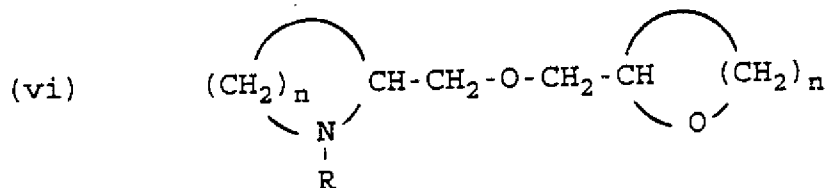
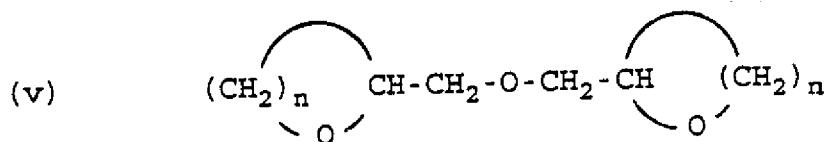


essere identici o diversi e rappresentano gruppi alchilici contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio, gruppi arilici contenenti da 6 a 10 atomi di carbonio oppure atomi di idrogeno.

La presente invenzione descrive anche un sistema catalizzatore che si dimostra aprticolarmente utile nella polimerizzazione anionica di monomeri dienici coniugati in modo da ottenere polimeri, il quale è costituito da (a) un iniziatore che viene scelto dal gruppo comprendente i composti organici di litio, i composti organici di sodio, i composti organici di potassio, i composti organici di magnesio ed i composti organici di bario, e (b) un agente modificatore scelto dal gruppo che comprende:



*Ing. Barzanò & Barzanò*  
*Roma*



in cui n rappresenta un numero intero nell'intervallo

fra 3 e 6 ed in cui  $\text{R}$ ,  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  possono essere i-

Ing. Giovanni G. Lomazzi  
Roma 1954

dentici o diversi e rappresentano gruppi alchilici  
contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio, gruppi ari-  
lici contenenti da 6 a 10 atomi di carbonio oppure  
atomi di idrogeno.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

I polimeri che possono essere preparati uti-  
lizzando i summenzionati agenti modificatori trial-  
cossibenzenici secondo la presente invenzione sono  
normalmente polimeri contenenti il gruppo vinilico  
iniziati a mezzo di litio organico, di almeno un mo-  
nomo di olefinico che sono generalmente polimeri  
gommosi (elastomeri). I monomeri di olefinici utiliz-  
zati nella preparazione di tali polimeri normalmen-  
te contengono da 4 a 12 atomi di carbonio, essendo  
quelli che contengono da 4 a 8 atomi di carbonio più  
comunemente utilizzati. I monomeri di olefinici im-  
piegati in tali polimeri sono normalmente di olefine  
coniugate.

I monomeri di olefinici coniugati che sono u-  
tilizzati nella sintesi di tali polimeri generalmen-  
te contengono da 4 a 12 atomi di carbonio. Quelli  
che contengono da 4 a 8 atomi di carbonio sono gene-  
ralmente preferiti per scopi commerciali. Per ragio-  
ni simili, 1,3-butadiene ed isoprene sono i monome-  
ri di olefinici coniugati più comunemente utilizzati.

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma spa*

Alcuni ulteriori monomeri diolefinici coniugati che possono essere utilizzati comprendono 2,3-dimetil-1,3-butadiene, piperilene, 3-butil-1,3-octadiene, 2-fenil-1,3-butadiene e simili, da soli oppure mescolati.

I materiali grezzi di alimentazione che sono costituiti da uno o più monomeri diolefinici coniugati mescolati con altri idrocarburi a basso peso molecolare possono essere utilizzati. Tali miscele, denominati correnti dieniche a bassa concentrazione, possono essere ottenuti da una varietà di correnti di prodotti di raffinaria, per esempio operazioni di termoscissione della nafta, oppure possono essere composizioni volutamente mescolate. Alcuni esempi tipici di idrocarburi a basso peso molecolare che possono essere mescolati con i monomeri diolefinici come 1,3-butadiene, nel materiale di alimentazione di polimerizzazione comprendono propano, propilene, isobutano, n-butano, 1-butene, isobutilene, trans-2-butene, cis-2-butene, vinilacetilene, cicloesano, etilene, propilene e simili.

Copolimeri di uno o più monomeri diolefinici aventi elevati contenuti vinilici possono anche essere preparati utilizzando gli agenti modificatori della presente invenzione. Per esempio, si posso

*Ing. Giovanni S. Savarato*  
*Scrittore*

no sintetizzare copolimeri di isoprene e butadiene aventi elevati contenuti vinilici.

Le gomme polidieniche aventi elevati contenuti vinilici che sono copolimeri o terpolimeri di monomeri diolefinici con uno o più altri monomeri etilenicamente insaturi che possono essere fatti copolimerizzare con i monomeri diolefinici possono anche essere preparati utilizzando gli agenti modificatori della presente invenzione. Alcuni esempi rappresentativi di monomeri etilenicamente insaturi che possono essere potenzialmente sintetizzati in tali polimeri vinilici superiori comprendono alchil acrilati, come metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, metil metacrilato e simili; i monomeri vinilidenici aventi uno o più gruppi terminali  $\text{CH}_2\text{-CH-}$ ; i composti aromatici vinilici come stirene, alfa-metilstirene, bromostirene, clorostirene, fluorostirene e simili; le alfa-olefine come etilene, propilene, 1-butene e simili; gli alogenuri vinilici come il bromuro di vinile, il cloroetano (vinilcloruro), il vinilfluoruro, il viniliioduro, 1,2-dibromoetene, 1,1-dicloroetene (cloruro di vinilidene), 1,2-dicloroetene e simili; gli esteri vinilici come l'acetato vinilico; i nitrili alfa,beta-olefinicamente insaturi, come acrilonitrile e metacrilonitrile; le ammidi alfa,beta-olefinicamente insature, come acril-

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

ammide, N-metil acrilammide, N,N-dimetilacrilammide, metacrilammide e simili.

Le gomme polidieniche che sono copolimeri di uno o più monomeri dienici con uno o più altri monomeri etilenicamente insaturi normalmente conteranno da circa 50% in peso a circa 99% in peso di monomeri dienici e da circa 1% in peso a circa 50% in peso degli altri monomeri etilenicamente insaturi in aggiunta ai monomeri dienici. Per esempio, i copolimeri di monomeri dienici con monomeri vinilaromatici, come la gomma stirene-butadiene (SBR), i quali contengono dal 50 al 95% in peso di monomeri dienici e dal 5 al 50% in peso di monomeri vinilaromatici, sono utili in molte applicazioni.

I monomeri vinil aromatici sono probabilmente il gruppo più importante di monomeri etilenicamente insaturi che sono comunemente incorporati nei polidieni. Tali monomeri vinil aromatici sono scelti, naturalmente, in modo da essere copolimerizzabili con i monomeri diolefinici che vengono utilizzati. In generale, si può impiegare un qualsiasi monomero vinil aromatico che notoriamente polimerizza con gli agenti iniziatori a base di composti organici di litio. Tali monomeri aromatici vinilici tipicamente comprendono ad 8 a 20 atomi di carbonio. U-

*Ing. Giovanni S. Bernardi*  
*Roma 1944*

sualmente, il monomero vinilico aromatico conterrà da 8 a 14 atomi di carbonio. Il monomero aromatico vinilico più largamente usato è stirene. Alcuni esempi di monomeri aromatici vinilici che possono essere utilizzati comprendono 1-vinilnaftalene, 2-vinilnaftalene, 3-metilstirene, 4-propilstirene, 4-cicloesilstirene, 4-dodecilstirene, 2-etil-4-benzilstirene, 4-(fenilbutil)stirene e simili.

La quantità relativa del diene o dei dieni coniugati e del composto o dei composti aromatici monovinilici impiegati può variare attraverso un ampio intervallo. Nella preparazione dei polimeri gommosi, la proporzione del diene coniugato in confronto con il composto aromatico monovinil-sostituito dovrebbe essere sufficiente per comportare un prodotto copolimero elastomero o sostanzialmente gommoso. Non si riscontra alcun brusco punto di rottura circa la quantità del diene coniugato in funzione del composto aromatico monovinil-sostituito che impartisce proprietà gommosa o elastomera al risultante copolimero, anche se, in generale, almeno 50 parti in peso del diene coniugato sono necessarie su base esemplare. Perciò, per un copolimero gommoso, come si preferisce in conformità con la presente invenzione, il rapporto in peso fra il diene coniugato ed il composto aromatico monovinilico nella cari-

*Ing. Barrano & Barardo*  
*Roma s.p.a.*

ca monomerica sarebbe compreso nell'intervallo circa fra 50:50 e 95:5. Naturalmente, si possono utilizzare miscugli di dieni coniugati, come anche miscugli di composti aromatici monovinil-sostituiti.

Le polimerizzazioni della presente invenzione vengono effettuate in un solvente idrocarburico che può essere costituito da uno o più composti aromatici, paraffinici o cicloparaffinici. Questi solventi normalmente conterranno da 4 a 10 atomi di carbonio per molecola e saranno liquidi nelle condizioni della polimerizzazione. Alcuni esempi rappresentativi di convenienti solventi organici comprendono pentano, isoottano, cicloesano, normal esano, benzene, toluene, xilene, etilbenzene e simili, da soli oppure in miscuglio. Gli agenti modificatori della presente invenzione sono anche utili nelle polimerizzazioni in massa che sono iniziate con sistemi catalizzatori basati sul litio.

Nelle polimerizzazioni in soluzione che utilizzano gli agenti modificatori della presente invenzione, normalmente vi sarà dal 3 al 35% in peso di monomeri nel mezzo di polimerizzazione. Tali mezzi di polimerizzazione sono naturalmente costituiti da un solvente organico, monomeri, un iniziatore a base di composti organici di litio e l'agente modi-

*Ing. Giovanni S. Bianchi*  
*Roma aprile*



ficatore. Nella maggior parte dei casi, si preferirà che il mezzo di polimerizzazione contenga dal 10 al 30% in peso di monomeri. In generale, si preferisce maggiormente che il mezzo di polimerizzazione contenga dal 20 al 25% in peso di monomeri.

Gli iniziatori a base di composti organici con litio impiegati nel procedimento della presente invenzione comprendono i tipi monofunzionali e multifunzionali noti per polimerizzare i monomeri fino ad ora descritti. Gli iniziatori a base di composti organici di litio multifunzionali possono essere composti organici di litio specifici oppure possono essere tipi multifunzionali che non sono necessariamente composti specifici ma piuttosto rappresentano delle composizioni riproducibili di regolabile funzionalità.

La quantità dell'iniziatore a base di composti organici di litio così utilizzata varierà in funzione dei monomeri che vengono polimerizzati ed in funzione del peso molecolare che si desidera per il polimero che viene sintetizzato. Tuttavia, come regola generale, si utilizzeranno da 0,01 a 1 phm (parti per cento parti in peso del monomero) di un iniziatore a base di composto organico di litio. Nella maggior parte dei casi, si utilizzeranno da 0,01 a

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma spa*

0,1 phm di un iniziatore a base di composto organico di litio, essendo preferito utilizzare da 0,025 a 0,07 phm dell'iniziatore a base di composto organico di litio.

La scelta dell'agente iniziatore può essere governata dal grado di ramificazione e dal grado di elasticità del polimero che si desidera, dalla natura del materiale grezzo di alimentazione e simili. Per quanto riguarda il materiale grezzo di alimentazione impiegato come sorgente del diene coniugato, per esempio, si preferiscono generalmente i tipi di iniziatori multifunzionali quando una corrente dienica a bassa concentrazione rappresenta almeno una porzione del materiale grezzo di alimentazione, poiché alcuni componenti presenti nella corrente dienica a bassa concentrazione non purificata possono tendere a reagire con i legami fra litio e carbonio per disattivare l'attività dell'agente iniziatore, rendendo così necessaria la presenza di una sufficiente funzionalità litica nell'iniziatore, così da avere la prevalenza su tali effetti.

Gli agenti iniziatori multifunzionali che possono essere usati comprendono quelli preparati facendo reagire un composto monolitico organico combinato con una multivinilfosfina oppure con un mul-

*Ing. Giovanni S. Mancini*  
*Roma*

tivinilsilano, una tale reazione essendo preferibilmente eseguita in un diluente inerte, per esempio un idrocarburo oppure una miscela di un idrocarburo e di un composto organico polare. La reazione fra il multivinilsilano o la multivinilfosfina ed il composto organico monolitico può comportare la formazione di un precipitato che può essere solubilizzato, se desiderato, aggiungendo un monomero solubilizzante, per esempio un diene coniugato oppure un composto aromatico monovinilico, dopo la reazione dei componenti principali. Alternativamente, la reazione può essere eseguita in presenza di una minore quantità del monomero solubilizzante. Le quantità relative del composto monolitico organico e del multivinilsilano o della multivinilfosfina dovrebbero preferibilmente essere comprese nell'intervallo circa fra 0,33 e 4 moli del composto monolitico organico per ogni mole dei gruppi vinilici presenti nel multivinilsilano o nella multivinilfosfina impiegata. Si dovrebbe notare che alcuni agenti iniziatori multifunzionali sono comunemente usati come miscugli di composti piuttosto che come singoli composti specifici.

Esempi di composti organici monolitici comprendono etillitio, isopropillitio, n-butillitio,

*Ing. Parrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

sec-butillitio, terz-octillitio, n-eicosillitio, fenillitio, 2-naftillitio, 4-butilfenillitio, 4-tolillitio, 4-fenilbutillitio, cicloesillitio e simili.

Esempi di composti di multivinilsilano comprendono tetravinilsilano, metiltrivinilsilano, dietildivinilsilano, di-n-dodecildivinilsilano, cicloesiltrivinilsilano, feniltrivinilsilano, benziltrivinilsilano, (3-etilcicloesil) (3-n-butilfenil)divinilsilano e simili.

Esempi di composti di multivinilfosfina comprendono trivinilfosfina, metildivinilfosfina, dodecildivinilfosfina, fenildivinilfosfina, ciclooctildivinilfosfina e simili.

Altri iniziatori di polimerizzazione multifunzionali possono essere preparati utilizzando un composto di monolitio organico, ulteriormente insieme con un composto multivinilaromatico ed un diene coniugato oppure un composto monovinilaromatico o ambedue. Questi ingredienti possono essere caricati inizialmente, usualmente in presenza di un idrocarburo oppure di una miscela di un idrocarburo e di un composto organico polare, in qualità di diluente.

Alternativamente, un iniziatore di polimerizzazione multifunzionale può essere preparato in un procedimento in due fasi facendo reagire il composto mono-

*Eng. Giovanni S. Turchio*  
*Roma 1944*

litico organico con un diene coniugato oppure con un composto aromatico monovinilico additivo e quindi aggiungendo il composto aromatico multivinilico.

Si può impiegare uno qualsiasi dei dieni coniugati oppure dei composti aromatici monovinilici descritti. Il rapporto fra il diene coniugato ed il composto aromatico monovinilico additivo impiegato dovrebbe preferibilmente essere compreso nell'intervallo fra circa 2 e 15 moli di composto polimerizzabile per ogni mole del composto organico di litio. La quantità del composto multivinilaromatico impiegato dovrebbe preferibilmente essere compreso nell'intervallo circa fra 0,05 e 2 moli per ogni mole del composto monolitico organico.

Esempi di composti aromatici multivinilici comprendono 1,2-divinilbenzene, 1,3-divinilbenzene, 1,4-divinilbenzene, 1,2,4-trivinilbenzene, 1,3-divinilnaftalene, 1,8-divinilnaftalene, 1,3,5-trivinilnaftalene, 2,4-divinilbifenile, 3,5,4'-trivinilbifenile, m-diisopropenil benzene, p-diisopropenil benzene, 1,3-divinil-4,5,8-tributilnaftalene e simili.

Idrocarburi aromatici a doppia sostituzione vinilica contenenti fino a 18 atomi di carbonio per molecola sono preferiti, particolarmente il divinilbenzene, come isomero orto, meta o para, ed il divinil-

*Ing. Barrano & Barardo*  
*Roma s.p.a.*

benzene commerciale, che è un miscuglio dei tre iso-  
meri, nonchè altri composti come gli etilstireni,  
che sono anche del tutto soddisfacenti.

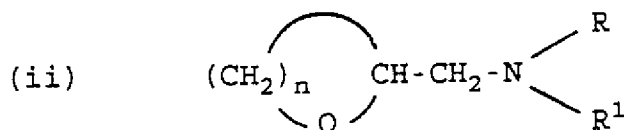
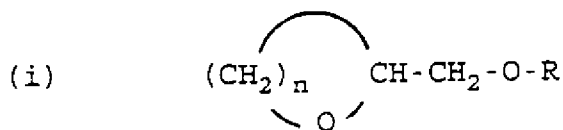
Altri tipi di iniziatori multifunzionali pos-  
sono essere impiegati, per esempio quelli preparati  
mettendo in contatto un composto secondario o ter-  
ziario organico monolitico con 1,3-butadiene, su ba-  
se di un rapporto quale circa da 2 a 4 moli del com-  
posto monolitico organico per ogni mole di 1,3-buta-  
diene, in assenza di materiale polare aggiunto, in  
questo caso, il contatto preferibilmente essendo e-  
seguito in un diluente idrocarburico inerte, anche  
se il contatto senza diluente può essere impiegato,  
se desiderato.

Alternativamente, composti specifici organi-  
ci di litio possono essere impiegati in qualità di  
iniziatori, se desiderato, nella preparazione dei  
polimeri in conformità con la presente invenzione.  
Essi possono essere rappresentati da  $R(Li)_x$ , in cui  
R rappresenta un radicale idrocarbilico avente da 1  
a 20 atomi di carbonio per ogni gruppo R ed x rap-  
presenta un numero intero compreso fra 1 e 4. Esem-  
pi di composti organici di litio sono metillitio, i-  
sopropillitio, n-butillitio, sec-butillitio, terz-  
octillitio, n-decillitio, fenillitio, 1-naftillitio,

*Ing. Giovanni S. Tancredi*  
*Roma 1964*

4-butilfenillitio, p-tolillitio, 4-fenilbutillitio, cicloesillitio, 4-butilcicloesillitio, 4-cicloesilbutillitio, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiocicloesano, 1,4-dilitio-2-butano, 1,8-dilitio-3-decane, 1,2-dilitio-1,8-difenilottano, 1,4-dilitiobenzene, 1,4-dilitionaftalene, 9,10-dilitioantracene, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiocicloesano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiocicloesano, 4,4'-dilitiobifenile e simili.

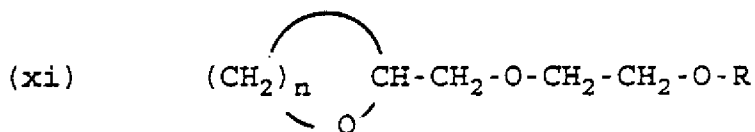
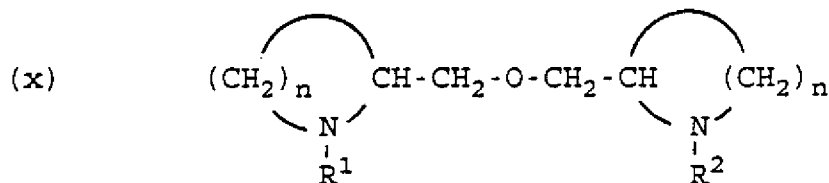
Gli agenti modificatori che possono essere impiegati nella sintesi dei polidieni aventi elevati contenuti vinilici in conformità con la presente invenzione presentano una delle seguenti formule strutturali:



Ing. Barrano & Barardo  
Roma s.p.a.







in cui  $n$  rappresenta un numero intero compreso nel-

l'intervallo fra 3 e 6 ed in cui  $R$ ,  $R^1$  e  $R^2$  possono

essere identici o diversi e rappresentano gruppi al

chilici contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio, grup

pi arilici contenenti da 6 a 10 atomi di carbonio.op

pure atomi di idrogeno.

In questi composti,  $R$ ,  $R^1$  e  $R^2$  normalmente  
conterranno da 1 a 6 atomi di carbonio, essendo più

comuni quelli che contengono da 1 a 4 atomi di car-

bonio. Tipicamente,  $R$  rappresenterà un gruppo alchi

lico. Come regola generale, n rappresenterà il nume

ro intero 3 o 4. Più comunemente,  $n$  rappresenterà

il numero intero 3. Nella maggior parte dei casi,

l'agente modificatore avrà una formula strutturale

(i), (ii), (iii) o (iv). I tipi di massima preferen

za di detto agente modificatore sono gli eteri al-

chil tetraidrofurfurilici, per esempio etere metil-

tetraidrofurfurilico, etere etiltetraidrofurfurili-

co, etere propiltetraidrofurfurilico ed etere butil-

Ing. Barzani & Barzani.  
Roma s.p.a.

tetraidrofurfurilico.

L'agente modificatore che viene utilizzato può essere introdotto nella zona di polimerizzazione che viene utilizzata in qualsiasi maniera. In una forma di realizzazione, esso può essere fatto reagire con il composto metalloorganico con il relativo miscuglio di reazione che viene introdotto nella zona di polimerizzazione in qualità di iniziatore. In un'altra forma di realizzazione, l'agente modificatore può essere introdotto nella zona di polimerizzazione direttamente senza prima essere fatto reagire con il composto metalloorganico che viene utilizzato in qualità di iniziatore. In altre parole, gli agenti modificatori possono essere introdotti nella zona di polimerizzazione nella forma di un miscuglio di reazione con l'iniziatore metalloorganico oppure possono essere introdotti nella zona di polimerizzazione separatamente.

La quantità dell'agente modificatore necessaria varierà in misura notevole con il contenuto vinilico che si desidera per il polimero che viene sintetizzato. Per esempio, polimeri con contenuti vinilici soltanto leggermente aumentati possono essere preparati mediante utilizzazione anche soltanto di 0,1 moli dell'agente modificatore per ogni mo

*Ing. Giovanni S. Amadio*  
*Roma 4/5/58*

le del metallo nell'iniziatore metalloorganico che viene utilizzato. Se si desiderano polimeri aventi contenuti vinilici molto elevati, allora si possono impiegare grandi quantità dell'agente modificatore. Tuttavia, normalmente non vi sarà alcuna ragione per impiegare più di circa 40 moli dell'agente modificatore per ogni mole del metallo contenuto nel sistema iniziatore metalloorganico impiegato. Nella maggior parte dei casi, saranno impiegate da circa 0,25 a circa 15 moli dell'agente modificatore per ogni mole del metallo contenuto nel sistema iniziatore metalloorganico utilizzato. Preferibilmente, da circa 0,5 a 10 moli dell'agente modificatore saranno utilizzate per ogni mole di litio, essendo il valore di massima preferenza quello compreso fra circa 1 e 5 moli dell'agente modificatore per ogni mole di litio.

La temperatura di polimerizzazione utilizzata può variare attraverso un ampio intervallo fra circa  $-20^{\circ}\text{C}$  e circa  $150^{\circ}\text{C}$ . Nella maggior parte dei casi, si utilizzerà una temperatura compresa nello intervallo fra circa  $30^{\circ}\text{C}$  e circa  $125^{\circ}\text{C}$ . La pressione usata normalmente sarà sufficiente per mantenere una fase sostanzialmente liquida nelle condizioni della reazione di polimerizzazione.

*Ing. Barrano & Randano*  
*Roma s.p.a.*

La polimerizzazione viene eseguita per un intervallo di tempo sufficiente a permettere una polimerizzazione sostanzialmente completa dei monomeri. In altre parole, la polimerizzazione viene normalmente eseguita fino a raggiungere elevate conversioni. La polimerizzazione può quindi essere fatta terminare impiegando una tecnica classica. La polimerizzazione può essere fatta terminare con un agente di terminazione convenzionale non copulante, per esempio acqua, un acido, un alcool inferiore e simili oppure con un agente copulante.

Gli agenti copulanti possono essere impiegati allo scopo di migliorare le caratteristiche di scorrimento a freddo della gomma e la resistenza al rotolamento degli pneumatici con essa prodotti. Essa comporta anche una migliore suscettibilità al trattamento ed altre proprietà vantaggiose. Si possono impiegare un'ampia varietà di composti convenienti per tali scopi. Alcuni esempi rappresentativi di convenienti agenti copulanti comprendono: composti multivinilaromatici, multiepossidi, multiisocianati, multiimine, multialdeidi, multichetoni, multialogenuri, multianidridi, multiesteri, che sono gli esteri di alcool polivalenti con acidi monocarbossilici, ed i diesteri che sono esteri di alcool monovalenti

*Ing. Giovanni S. Bianchi*  
*Roma 1944*

con acidi bicarbossilici, e simili.

Esempi di convenienti composti multivinil-aromatici comprendono divinilbenzene, 1,2,4-trivinilbenzene, 1,3-divinilnaftalene, 1,8-divinilnaftalene, 1,3,5-trivinilnaftalene, 2,4-divinilbifenile e simili. Gli idrocarburi divinilaromatici sono preferiti, particolarmente il divinilbenzene nella forma del suo isomero orto, meta o para. Il divinilbenzene commerciale che è un miscuglio dei tre isomeri e di altri composti è perfettamente soddisfacente.

Sebbene si possa impiegare un qualsiasi multiepossido, si preferiscono quelli che sono liquidi poichè sono molto più facilmente manipolati e formano un nucleo relativamente piccolo per il polimero radiale. Specialmente preferiti fra i multiepossidi sono i polimeri idrocarburici epossidati, per esempio i polibutadieni liquidi epossidati e gli olii vegetali epossidati, per esempio olio di soia epossidato ed olio di semi di lino epossidato. Altri composti epossidici, come 1,2,5,6,9,10-triepossidecano e simili possono anche essere usati.

Esempi di convenienti multiisocianati comprendono benzene-1,2,4-triisocianato, naftalene-1,2,5,7-tetraisocianato e simili. Specialmente conveniente è un prodotto disponibile in commercio no-

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

to con la denominazione PAPI-1, un poliarilpoliisocianato avente in media 3 gruppi isocianato per molecola ed un peso molecolare medio di circa 380. Un tale composto può essere visualizzato come una serie di anelli benzenici sostituiti con isocianato, collegati attraverso legami metilenici.

Le multiimmine, che sono anche note come composti multiaziridinilici, preferibilmente sono quelle che contengono 3 o più anelli di aziridina per molecola. Esempi di tali composti comprendono triaziridinil fosfin ossidi o solfuri, come per esempio tri(1-aziridinil)fosfina ossido, tri(2-metil-1-aziridinil)fosfina ossido, tri(2-etil-3-decil-1-aziridinil)fosfina solfuro, e simili.

Le multialdeidi sono rappresentate da composti come 1,4,7-naftalen tricarbossaldeide, 1,7,9-antracene tricarbossaldeide, 1,1,5-pentano tricarbossaldeide e simili composti aromatici ed alifatici contenenti multialdeidi. I multichetoni possono essere rappresentati da composti come 1,4,9,10-antra-centerone, 2,3-diacetonilcicloesanone e simili. Esempi di multianidridi comprendono la dianidride piro-mellitica, i copolimeri di stirene ed anidride maleica e simili. Esempi di multiesteri comprendono dietil adipato, trietil citrato, 1,3,5-tricarbetossi-

*Ing. Giovanni S. Sarnardo*  
*Genova 1940*

benzene e simili.

I preferiti multialogenuri sono i tetraalogenuri di silicio, come il tetracloruro di silicio, il tetrabromuro di silicio ed il tetraioduro di silicio ed i trialogenosilani come per esempio trifluorossilano, triclorossilano, tricloroetilsilano, tribromobenzilsilano e simili. Sono anche preferiti gli idrocarburi con sostituzione multialogenata, per esempio 1,3,5-tri(bromometil)benzene, 2,4,6,9-tetracloro-3,7-decadiene e simili, in cui l'alogeno è attaccato ad un atomo di carbonio che si trova in posizione alfa rispetto ad un gruppo di attivazione, per esempio un legame eterico, un gruppo carbonilico oppure un doppio legame carbonio-carbonio. Sostituenti inerti rispetto agli atomi di litio nel polimero terminalmente reattivo possono anche essere presenti nei composti contenenti alogeno attivo. Alternativamente, altri convenienti gruppi reattivi diversi dall'alogeno, come precedentemente descritto, possono essere presenti.

Esempi di composti contenenti più di un tipo di gruppo funzionale comprendono 1,3-dicloro-2-propanone, 2,2-dibromo-3-decanone, 3,5,5-trifluoro-4-ottanone, 2,4-dibromo-3-pentanone, 1,2,4,5-diepossis-3-pentanone, 1,2,4,5-diepossis-3-esanone, 1,2,11,12-

*Ing. Barrano & Barardo*  
*Roma s.p.a.*

diepossi-8-pentadecanone, 1,3,18,19-diepossi-7,14-eicosandione, e simili.

In aggiunta ai multialogenuri di silicio, come precedentemente descritti, altri multialogenuri metallici, particolarmente quelli di stagno, piombo o germanio, possono anche essere facilmente impiegati in qualità di agenti copulanti e di diramazione. Le controparti a doppia funzionalità di questi agenti possono anche essere impiegate, per cui si ottiene un polimero lineare piuttosto che un polimero ramificato.

In linea generale ed a titolo di esempio, una gamma fra circa 0,01 e 4,5 milliequivalenti dell'agente copulante vengono impiegati per ogni 100 grammi di monomero, attualmente preferito è un valore compreso circa fra 0,01 e 1,5 per ottenere la desiderata viscosità Mooney. Le quantità maggiori tendono a comportare la produzione di polimeri contenenti gruppi terminalmente reattivi oppure un insufficiente effetto copulante. Un equivalente dell'agente di trattamento per ogni equivalente di litio è considerato un quantitativo ottimale per la massima ramificazione, se questo risultato è desiderato nella linea di produzione. L'agente copulante può essere aggiunto in soluzione idrocarburica, per e-

*Ing. Giovanni S. Starnardo*  
*Roma aprile*



sempio in cicloesano, al miscuglio di polimerizzazione nel reattore finale con conveniente mescolamento per distribuzione e reazione.

I polimeri che vengono prodotti utilizzando gli agenti modificatori della presente invenzione nelle polimerizzazioni in soluzione possono essere recuperati utilizzando tecniche convenzionali. In molti casi, sarà desiderabile distruggere i residui legami carbonio-litio che possono essere presenti nella soluzione del polimero e recuperare il polimero sintetico prodotto. Può anche essere desiderabile aggiungere ulteriori antiossidanti alla soluzione del polimero allo scopo di proteggere ulteriormente il polidienne prodotto da effetti potenzialmente deleteri derivanti dal contatto con l'ossigeno. Il polimero prodotto può essere fatto precipitare dalla soluzione del polimero e le eventuali residue frazioni di litio possono essere disattivate mediante aggiunta di alcool inferiori, per esempio alcool isopropilico, alla soluzione del polimero. Il polidienne può essere recuperato dal solvente e dal residuo con mezzi quali la decantazione, la filtrazione, la centrifugazione e simili. La separazione con vapore può anche essere utilizzata allo scopo di rimuovere i composti organici volatili.

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

La presente invenzione è illustrata dai seguenti esempi che servono semplicemente per lo scopo di illustrazione e non debbono essere considerati per limitare l'ambito dell'invenzione oppure la maniera in cui essa può essere realizzata in pratica. A meno che non sia specificamente indicato diversamente, le parti e le percentuali sono espresse in peso.

#### Esempio 1

In questo esperimento, poliisoprene avente una elevata microstruttura 3,4 è stato sintetizzato impiegando etere etil tetraidrofurfurilico in qualità di agente modificatore. Nella procedura usata, 1.500 grammi di un miscuglio preliminare essiccato contenente silice/setaccio molecolare/alluminio contenente il 19,4% di isoprene in esano era caricato in un reattore da un gallone (3,8 litri). Dopo il livello di scaricamento di 2,9 parti per milione (ppm), come determinato, 0,64 ml di ETE (etere etil tetraidrofurfurilico; 7,2 M) puro e 1,65 ml di una soluzione 0,75 M di n-butil litio (in esano; 1,3 ml per l'inizio e 0,35 ml per lo scarico del miscuglio preliminare) erano aggiunti al reattore. Il rapporto molare fra l'agente modificatore ed il n-butil litio (n-BuLi) era di 5. La polimerizzazione veniva

*Ing. Giovanni S. Mancuso*  
*Roma, 1972*

fatta proseguire alla temperatura di 70°C per 1 ora.

La analisi dei monomeri residui contenuti nel miscuglio di polimerizzazione, analisi effettuata mediante un cromatografo a gas, indicava che la polimerizzazione era al 96,5% completa a questo punto. La polimerizzazione era fatta continuare per altri 30 minuti per assicurare una conversione del 100%. Quindi, al reattore venivano aggiunti 5 ml di una soluzione di etanolo 1 M (in esano) per arrestare la polimerizzazione ed il polimero veniva estratto dal reattore e stabilizzato con 1 phm di antiossidante. Dopo aver fatto evaporare l'esano, il risultante polimero veniva essiccato in un forno a vuoto alla temperatura di 50°C. Si accertava che il poliisoprene prodotto aveva una temperatura di transizione dello stato vetroso ( $T_g$ ) a -9°C. Veniva anche accertato che esso presentava una microstruttura che conteneva il 31% di unità di 1,4-poliisoprene, il 64% di unità di 3,4-polibutadiene ed il 6% di unità di 1,2-poliisoprene.

#### Esempi 2-5

La procedura descritta nell'Esempio 1 veniva utilizzata in questi esempi con eccezione per il fatto che i rapporti ETE/n-BuLi erano cambiati da 5 a 0,5 - 3. Le temperature  $T_g$  e le microstrutture dei

*Ing. Barriani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

risultanti poliisopreni sono riportate nella Tabella I.

Tabella I

Poliisopreni preparati attraverso ETE/N-BuLi

Esempio No.	Rapporto ETE/n- BuLi	PZN* Temp.	Tg (°C)	Microstruttura		
				1,4-PI	3,4-PI	1,2-PI
1	5.0	70°C	- 9	31	64	5
2	3.0	70°C	-15	37	57	6
3	2.0	70°C	-23	41	52	7
4	1.0	70°C	-38	60	37	3
5	0.5	70°C	-53	81	19	0
6	5.0	60°C	0	24	66	10

\* Temperatura PZN = temperatura di polimerizzazione.

Esempio 6

La procedura descritta nell'Esempio 1 veniva utilizzata in questo esempio con eccezione per il fatto che la temperatura di polimerizzazione era cambiata da 70°C a 60°C. Si accertava che il poliisoprene prodotto aveva una temperatura Tg di 0°C.

Si accertava che esso presentava una microstruttura che conteneva il 24% di unità di 1,4-poliisoprene, il 66% di unità di 3,4-polibutadiene ed 11% di unità di 1,2-poliisoprene.

*Ing. Giovanni S. Starnardo*  
*Scienze chimiche*

### Esempi 7-11

La procedura descritta nell'Esempio 1 era utilizzata in questi esempi con eccezione per il fatto che il MTE (metil tetraidrofurfuril etere) era usato in qualità di agente modificatore. Le temperature Tg dei poliisopreni prodotti insieme con i rapporti MTE/n-BuLi utilizzati sono tabulati nella Tabella II.

Tabella II

Poliisopreni preparati attraverso MTE/n-BuLi

Esempio No.	Rapporto MTE/n- BuLi	PZN Temp.	Tg (°C)	Microstruttura		
				1,4-PI	3,4-PI	1,2-PI
7	1.0	70°C	-39	62	37	1
8	2.0	70°C	-26	48	49	3
9	3.0	70°C	-19	42	54	4
10	5.0	70°C	-14	36	58	6
11	10.0	70°C	- 7	30	63	7

### Esempi 12-16

La procedura descritta nell'Esempio 1 era utilizzata in questi esempi con eccezione per il fatto che il BTE (butil tetraidrofurfuril etere) era usato in qualità di agente modificatore. Le temperature Tg dei poliisopreni prodotti, insieme con i rap

*Ing. Barrano & Zanardo  
Roma s.p.a.*

porti BTE/n-BuLi utilizzati sono tabulati nella Tabella III.

Tabella III

Poliisopreni preparati attraverso BTE/n-BuLi

Esempio No.	Rapporto BTE/n- BuLi	PZN Temp.	Tg (°C)	Microstruttura		
				1,4-PI	3,4-PI	1,2-PI
12	1.0	70°C	-35	58	40	2
13	2.0	70°C	-22	45	52	3
14	3.0	70°C	-15	39	57	4
15	5.0	70°C	- 9	33	62	5
16	10.0	70°C	- 4	29	64	7

Esempi 17-21

La procedura descritta nell'Esempio 1 era utilizzata in questi esempi con eccezione per il fatto che il MTE (metil tetraidrofurfuril etere) era usato in qualità di agente modificatore e, in qualità di miscuglio preliminare, veniva impiegato un miscuglio con rapporto 50/50 di isoprene/1,3-butadiene. Le temperature Tg dei composti IBR prodotti insieme con i rapporti MTE/n-BuLi sono tabulati nella Tabella IV.

(segue Tabella IV)

Ing. Giovanni S. Sarnardo  
Roma 1964

Tabella IV

Copolimeri isoprene-butadiene 50/50 preparati  
attraverso MTE/n-BuLi a 70°C

Esempio No.	Rapporto MTE/n- BuLi	Tg (°C)	Microstruttura (%)				
			1,2- PBd	1,4- PBd	1,2- PI	3,4- PI	1,4- PI
17	1.0	-48	24	27	ND	27	22
18	2.0	-39	28	23	2	31	16
19	3.0	-37	31	22	2	31	14
20	5.0	-32	32	19	4	34	11
21	10.0	-30	32	19	5	34	10

Esempi 22-25

La procedura descritta nell'Esempio 1 era u  
tilizzata in questi esempi con eccezione per il fat  
to che un miscuglio con rapporto 20/80 di stirene/  
1,3-butadiene era usato come miscuglio preliminare.  
Le temperature Tg dei prodotti SBR, i rapporti ETE/  
n-BuLi utilizzati e le loro microstrutture sono ta-  
bulati nella Tabella V. I dati di ozonolisi indica-  
vano che lo stirene era distribuito casualmente nel  
le risultanti catene di SBR.

(segue Tabella V)

*Ing. Barrano & Barandotto*  
*Roma s.p.a.*

Tabella V

Copolimeri stirene-butadiene 20/80 preparati  
attraverso ETE/n-BuLi

Esempio No.	Rapporto ETE/n- BuLi	Tg (°C)	Microstruttura (%)		
			1,2-PBd	1,4-PBd	Stirene*
22	1.0	-40	43	36	21
23	2.0	-30	52	28	20
24	3.0	-28	53	28	19
25	5.0	-24	55	26	19

\* Random (casuale).

Esempi 26-27

La procedura descritta nell'Esempio 1 era u  
tilizzata in questi esempi con eccezione per il fat  
to che si impiegava un miscuglio in rapporto 10/90  
di stirene/1,3-butadiene in qualità di miscuglio pre  
liminare. Le temperature Tg dei prodotti SBR, i rap  
porti ETE/n-BuLi utilizzati e le relative microstrut  
ture sono tabulati nella Tabella VI. I dati di ozo  
nolisi indicano che lo stirene era distribuito ca  
sualmente nelle risultanti catene di SBR.

(segue Tabella VI)

*Ing. Giovanni S. Lomardo*  
*Roma 1964*



Tabella VI

Copolimeri stirene-butadiene 10/90 preparati  
attraverso ETE/n-BuLi

Esempio: No.	Rapporto ETE/n- BuLi	Tg (°C)	Microstruttura (%)		
			1,2-PBd	1,4-PBd	Stirene*
26	1.0	-45	51	38	11
27	2.0	-37	58	33	9

\* Random (casuale).

Esempi 28-29

La procedura descritta nell'Esempio 1 era u  
tilizzata in questi esempi con eccezione per il fat  
to che un miscuglio 10/90 di stirene/1,3-butadiene  
era usato come miscuglio preliminare e MTE (metil  
tetraidrofurfuril etere) era usato come agente modi  
ficatore. Le temperature Tg dei prodotti SBR insie  
me con i rapporti MTE/n-BuLi utilizzati sono ripor  
tati nella Tabella VII.

(segue Tabella VII)

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

Tabella VII

Copolimeri stirene/butadiene 10/90 preparati

attraverso MTE/n-BuLi

Esempio No.	Rapporto MTE/n- BuLi	Tg (°C)	Microstruttura (%)		
			1,2-PBd	1,4-PBd	Stirene*
28	1.0	-54	41	48	11
29	2.0	-44	49	41	10

\* Random (casuale).

Esempi 30-33

La procedura descritta nell'Esempio 1 era u  
tilizzata in questi esempi con eccezione per il fatto  
to che la temperatura di polimerizzazione era cam-  
biata da 70°C a 60°C ed il butadiene era usato come  
miscuglio preliminare. Le temperature Tg, i rappor-  
ti ETE/n-BuLi e le microstrutture dei risultanti po-  
libutadieni sono tabulati nella Tabella VIII.

(segue Tabella VIII)

Ing. Giovanni S. Iannace  
Roma 1964

Tabella VIII

Polibutadieni preparati attraverso ETE/n-BuLi

Esempio No.	Rapporto ETE/n- BuLi	Tg (°C)	Microstruttura (%)	
			1,2-PBd	1,4-PBd
30	2.0	-41	71	29
31	3.0	-39	76	24
32	5.0	-36	76	24
33	10.0	-34	78	22
34	10.0	-30	80	20

Esempio 34

La procedura descritta nell'Esempio 1 era utilizzata in questo esempio con eccezione per il fatto che la temperatura di polimerizzazione era cambiata da 70°C a 60°C ed il butadiene era usato come miscuglio preliminare. Il rapporto ETE/n-BuLi era cambiato da 5 a 10. Si accertava che il polibutadiene prodotto aveva una temperatura Tg di -30°C. Si accertava che esso presentava una microstruttura che conteneva l'80% di unità 1,2-polibutadiene ed il 20% di unità 1,4-polibutadiene.

Esempi 35-39

La procedura descritta nell'Esempio 1 era utilizzata in questi esempi con eccezione per il fat

Ing. Barriano & Barriano  
Roma spa

to che il butadiene era usato come miscuglio preli-  
minare, MTE (metil tetraidrofurfuril etere) era usa-  
to come agente modificatore e la polimerizzazione e-  
ra effettuata alla temperatura di 60°C. Le tempera-  
ture Tg dei polibutadieni prodotti insieme con i rap-  
porti MTE/n-BuLi utilizzati sono riportati nella Ta-  
bella IX.

Tabella IX

Polibutadieni preparati attraverso MTE/n-BuLi

Exampio No.	Rapporto MTE/n- BuLi	Tg (°C)	Microstruttura (%)	
			1,2-PBd	1,4-PBd
35	1.0	-53	58	42
36	2.0	-52	60	40
37	3.0	-45	66	34
38	5.0	-41	70	30
39	10.0	-40	70	30

Sebbene certe rappresentative forme di rea-  
lizzazione e certi dettagli siano stati rappresenta-  
ti allo scopo di illustrare la presente invenzione,  
sarà evidente a coloro che sono esperti in questo  
settore che vari cambiamenti e modificazioni posso-  
no essere in essa apportati senza con ciò allonta-

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Talierno  
(N° d'iscr. 171)

*Talierno*



1. Procedimento per la sintesi di un polimero di poliisoprene gommoso il quale consiste nel polimerizzare il monomero di isoprene in modo da ottenere poliisoprene avente un elevato livello di microstruttura 3,4 in un solvente organico inerte ad una temperatura che è compresa nell'intervallo fra circa 30°C e circa 125°C in presenza di un sistema catalizzatore che è costituito da (a) un iniziatore a base di un composto litio-organico e (b) un agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere, in cui il gruppo alchilico in detto alchil tetraidrofurfuril etere contiene da 1 a 10 atomi di carbonio.

2. Procedimento per la sintesi di un polimero gommoso il quale consiste nel terpolimerizzare 1,3-butadiene, isoprene e stirene in un solvente organico ad una temperatura che sia compresa nell'intervallo fra circa 30°C e circa 125°C in presenza di un sistema catalizzatore il quale è costituito da (a) un iniziatore a base di un composto litio-organico e (b) un agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere, in cui il gruppo alchilico in detto alchil tetraidrofurfuril etere contiene da 1 a 10 atomi di carbonio.

*Ing. Barranco & Fioravanti*  
*Roma spa*

3. Procedimento per la sintesi di un polimero gommoso il quale consiste nel copolimerizzare stirene ed isoprene in un solvente organico inerte ad una temperatura che è compresa nell'intervallo fra circa 30°C e circa 125°C in presenza di un sistema catalizzatore il quale è costituito da (a) un iniziatore a base di litio-organico e (b) un agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere, in cui il gruppo alchilico in detto alchil tetraidrofurfuril etere contiene da 1 a 10 atomi di carbonio.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare fra agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere e l'agente iniziatore a base di un composto di litio-organico rientra nell'intervallo fra 0,25 e circa 15.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il rapporto molare fra l'agente modificatore alchil tetraidrofurfuril etere e l'iniziatore a base di litio-organico rientra nell'intervallo fra 0,25 e circa 15.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il rapporto molare fra alchil tetraidrofurfuril etere in qualità di agente modificatore ed il composto di litio-organico in qualità di iniziatore

*Ing. Giovanni S. D'Amato*  
*Roma*

rientra nell'intervallo fra 0,25 e circa 15.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 4,

in cui l'agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere viene scelto dal gruppo che comprende metil tetraidrofurfuril etere, etil tetraidrofurfuril etere, propil tetraidrofurfuril etere e butil tetraidrofurfuril etere.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 5,

in cui l'agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere viene scelto dal gruppo che comprende metil tetraidrofurfuril etere, etil tetraidrofurfuril etere, propil tetraidrofurfuril etere e butil tetraidrofurfuril etere.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 6,

in cui detto agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere viene scelto dal gruppo che comprende metil tetraidrofurfuril etere, etil tetraidrofurfuril etere, propil tetraidrofurfuril etere e butil tetraidrofurfuril etere.

10. Procedimento secondo la rivendicazione

7, in cui sono presenti circa da 0,01 a 0,1 phm dell'iniziatore a base di litio-organico.

11. Procedimento secondo la rivendicazione

8, in cui sono presenti circa da 0,01 a 0,1 phm dell'iniziatore a base del composto litio-organico.

*Ing. Barriani & Barriani*  
*Roma spa.*

12. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui sono presenti circa da 0,01 a 0,1 phm dell'iniziatore a base del composto litio-organico.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui l'iniziatore a base del composto litio-organico è un composto di monolitio-organico.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui l'iniziatore a base del composto litio-organico è un composto monolitio-organico.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui l'iniziatore a base di composto litio-organico è un composto monolitio-organico.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui il rapporto molare fra agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere e l'iniziatore a base del composto litio-organico è compreso nell'intervallo fra circa 0,5 e circa 10.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 14, in cui il rapporto molare fra l'agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere e l'iniziatore a base del composto litio-organico è compreso nell'intervallo fra circa 0,5 e circa 10.

18. procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui il rapporto molare fra l'agente modificatore a base di alchil tetraidrofurfuril etere e l'i

*Ing. Giovanni S. Scavarda*  
*Roma 1974*



nizzatore a base del composto litio-organico è com-

preso nell'intervallo fra circa 0,5 e circa 10.

19. Procedimento secondo la rivendicazione

16, in cui l'agente modificatore a base di alchil

tetraidrofurfuril etere è costituito da metil tetra

idrofurfuril etere.

20. Procedimento secondo la rivendicazione

16, in cui il solvente organico inerte è esano.

Roma, - 5 APR. 1993

p.p. THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

TA/cc/ec 13865

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Talierno  
(N° d'iscr. 171)

*Talierno*

*Ing. Barzano' & Zanardo  
Roma s.p.a.*

