

C.C.I.A.
MILANO

REPUBBLICA ITALIANA

29
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 429446

MINISTERO
DELL' INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni Modelli e Marchi

— classe 443 XXIV

Istituto per lo Studio della Gomma Sintetica a Milano
che ha designato quali autori dell'invenzione i sigg. Giulio Natta
e Francesco Russo

Ddp: 14 novembre 1944; Dcs: 27 gennaio 1948

**Procedimento per la produzione di copolimeri di olefine e diolefine
a 4 e/o 5 atomi di carbonio aventi proprietà simili alla vaselina
ed all'olio di vaselina**

5 E' noto che per polimerizzazione delle olefine si ottengono polimeri, il cui peso molecolare varia a seconda della temperatura e delle altre condizioni in cui si opera, simili agli olii lubrificanti, quando si opera a temperatura bassa, e simili a benzine, se si opera a temperatura alta.

10 E' noto inoltre che le diolefine possono fornire polimerizzando in adatte condizioni, sia da sole che in miscela con altri composti non saturi, dei prodotti di proprietà simili al caucciù.

15 La polimerizzazione di olefine alifatiche, in presenza di piccole percentuali di diolefine, fornisce, se condotta coi metodi finora noti, dei prodotti di qualità più scadente come lubrificanti, perchè presentano un indice di viscosità più basso ed una stabilità minore di quelli ottenuti con olefine esenti da diolefine. D'altra parte, polimerizzando con alogenuri metallici delle miscele di olefine con diolefine con un elevato tenore di queste ultime, si ottengono delle resine solide e fragili.

25 Si è ora trovato che, operando la copolimerizzazione di una miscela di olefine e diolefine a 4 e/o 5 atomi di carbonio, nella quale il tenore di quest'ultime va da 15% al 35%, in condizioni ben determinate ed a temperature tanto più alte quanto più elevato è il tenore di diolefine, per esempio variabili entro il campo da 0°C a 100°C qualora si usi come catalizzatore il cloruro di alluminio, si ottengono dei copolimeri i quali,

35 dopo depurazione per distillazione e decolorazione mediante opportune terre, presentano proprietà analoghe a quelle della vaselina.

40 A tale scopo, si tratta ad esempio una miscela di butileni normali e di butadiene, nella quale il tenore di quest'ultimo sia del 20% e la quale sia secca od esente da composti ossigenati, con piccole quantità di cloruro di alluminio (ad esempio 1-3%) in autoclave munito di agitatore a temperatura di 50°C; l'agitazione viene prolungata sino a che la pressione nell'interno dell'autoclave si abbassa notevolmente in modo da denotare che praticamente tutta la miscela è polimerizzata. 45 50

55 Durante l'operazione il calore di reazione deve venire sottratto, ad esempio mediante un refrigerante ad acqua che può essere immerso nella fase gassosa della miscela, per recuperare e far ritornare in fase liquida nell'autoclave la miscela polimerizzabile che si vaporizza a spese del calore di reazione. In questo modo, a seconda della quantità e temperatura dell'acqua di raffreddamento, si può regolare la pressione e quindi la temperatura del liquido nell'interno dell'autoclave. 60

65 Quando la polimerizzazione è quasi terminata, come si rileva dall'abbassamento di pressione nell'interno dell'autoclave, conviene aumentare la temperatura dell'autoclave in modo da favorire la polimerizzazione delle ultime tracce della miscela inalterata.

Questo modo di operare risulta importante, perchè polimerizzando per breve tempo ed in modo parziale, oppure a temperature diverse, si ottengono prodotti aventi proprietà ben diverse da quelle della vaselina.

Il prodotto di reazione, scaricato a caldo, perchè si presenta in queste condizioni più fluido, viene trattato con terre decoloranti a caldo (in presenza o no di solventi) e viene poi distillato preferibilmente nel vuoto ed in corrente di vapore acqueo per eliminare il solvente eventualmente aggiunto e le piccole quantità di polimerizzazione leggeri (distillabili sino a 200-250°C) eventualmente formati durante la reazione.

Il prodotto ottenuto presenta una viscosità di 20-50 Engler a 100°C, mentre a temperatura ordinaria conserva un carattere filante grazie alle sue proprietà fisiche analoghe a quelle della vaselina.

Tale prodotto emulsiona facilmente l'acqua e altre sostanze e risulta vantaggiosamente applicabile per molti degli usi per i quali si impiega normalmente la vaselina ottenuta dalla raffinazione dei residui petroliferi.

Risultati analoghi possono venire ottenuti operando con miscele contenenti proporzioni maggiori di diolefina (ad esempio con una miscela del 70% di butileni normali e 30% di butadiene) qualora si operi a temperatura più alta (ad esempio 90°C) ed in condizioni per il resto perfettamente identiche a quelle considerate nel caso precedente.

In particolare nel caso di miscele con elevato tenore in butadiene, conviene polimerizzare completamente la miscela elevando la temperatura alla fine della reazione (ad esempio sino a 100°C). Nel caso invece di miscele con basso tenore in butadiene (ad esempio 15%) è preferibile abbassare la temperatura di polimerizzazione (operando ad esempio a temperatura ordinaria) e polimerizzare in modo incompleto. I gas residui ottenuti per degasazione del prodotto polimerizzato sono molto più poveri in diolefine che la miscela di partenza.

Il prodotto di reazione comunque ottenuto ed in particolare quello ottenuto operando con basso tenore di diolefina, dopo essere stato depurato dai polimerizzati leggeri, fornisce per distillazione sotto vuoto (10-15 mm.) una frazione distillabile a 200°C-280°C che ha proprietà simili all'olio di vaselina e un residuo semisolido simile alla vaselina.

I prodotti ottenuti secondo il procedimento che forma oggetto del presente trovato presentano un colore giallo-rossiccio che si schiarisce notevolmente qualora si elimini il cloruro di alluminio.

Oltre che come sostituti delle vaseline naturali, tali prodotti possono essere usati anche come correttivi delle vaseline naturali

dotate di scarso potere filante, poichè lo conferiscono ad esse se aggiunti in proporzioni ad esempio del 20-60%, aumentandone la brillantezza.

Come catalizzatore si può usare, oltre il cloruro di alluminio, il fluoruro di boro, oppure altri catalizzatori aventi una azione polimerizzante, come altri alogenuri di metalli facilmente idrolizzabili (come il cloruro stannico, di zinco, e simili) sebbene con questi ultimi la polimerizzazione avvenga meno rapidamente ed in diverse condizioni di temperatura.

Prodotti analoghi si ottengono facendo reagire il butilene con pentadiene, o con miscele di butadiene e pentadiene.

Non è necessario usare butileni puri ma risultati analoghi si ottengono usando invece del butilene miscele di olefine, ad esempio butilene contenente pentene.

RIVENDICAZIONI

1^a Procedimento per la fabbricazione di idrocarburi aventi proprietà simili alle vaseline, caratterizzato dal fatto che si fa copolimerizzare per opera di un agente catalitico, quale gli alogenuri facilmente idrolizzabili (quale il cloruro di alluminio, il fluoruro di boro ecc.), una miscela di olefine e di diolefine a 4 e/o 5 atomi di carbonio, il tenore di ffuest'ultime variando dal 15 al 35%.

2^a Procedimento secondo la rivendicazione 1^a, caratterizzato dal fatto che si fa polimerizzare una miscela di butileni normali con diolefine.

3^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si fa polimerizzare una miscela di butileni normali con butadiene.

3^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si fa polimerizzare una miscela di butileni normali con butadiene.

4^a Procedimento secondo la rivendicazione 1^a, caratterizzato dal fatto che si fa polimerizzare una miscela di butileni normali con pentadiene.

5^a Procedimento secondo la rivendicazione 1^a, caratterizzato dal fatto che si fa polimerizzare una miscela di butileni normali con butadiene e con pentadiene tale che il tenore in diolefine non superi il 35%.

6^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti usando come catalizzatore cloruro di alluminio, caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra 0°C e 120°C e preferibilmente tra 20°C e 100°C operando a temperature basse quando si polimerizzano miscele povere in diolefine ed a temperature alte quando si polimerizzano miscele ricche in diolefine.

7^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la temperatura viene mantenuta costante durante la massima parte della polimerizzazione asportando il calore di reazione.

8^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la temperatura viene elevata al termine della polimerizzazione di 20°C-50°C al di sopra della temperatura in cui è avvenuta la precedente fase di polimerizzazione.

9^a Procedimento secondo le rivendicazioni 7^a ed 8^a, caratterizzato dal fatto che operando con miscele contenenti dal 20 al 30% di diolefine si opera a temperatura di 50°C-90°C ed a polimerizzazione quasi terminata si eleva la temperatura a 100°C.

10^a Impiego dei prodotti di copolimerizzazione di olefine e di diolefine ottenuti secondo le rivendicazioni precedenti, quali sostituti delle vaseline o come correttivi delle vaseline naturali.