

63



REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. 545333

2° completivo del brevetto n. 526101

- classe

XXIV

u73/B

MONTECATINI Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

Inventori designati: Giulio Natta - Piero Pino - Lido Porri

Data di deposito: 18 marzo 1955

Data di concessione: 30 giugno 1956

Procedimento per la produzione di copolimeri a struttura preferenziale delle α-olefine con diolefine

Nella domanda di brevetto italiano numero 10037 del 27 luglio 1954 è stato descritto un procedimento per polarizzazione di α-olefine e si è accennato al fatto che operando in presenza di piccole quantità di diolefine si ottengono dei prodotti di polimerizzazione che posseggono ancora una certa cristallinità. In un esempio in tale brevetto è citata la polimerizzazione del propilene in presenza di piccole quantità di isoprene con ottenimento di prodotti ancora cristallini.

Nella domanda di brevetto italiana numero 15927 del 3 dicembre 1954 sono stati descritti dei particolari metodi per la preparazione di catalizzatori, che consentono di ottenere dei polimeri delle α-olefine prevalentemente non isotattici e quindi amorfi (non cristallizzabili) che presentano una struttura sostanzialmente lineare.

E' stato ora trovato che gli stessi catalizzatori permettono di ottenere copolimeri delle olefine del tipo CH₂ = CHR con le diolefine, che risultano amorfi anche nel caso in cui si usino piccole quantità di diolefine.

Nel caso della copolimerizzazione di olefine con diolefine si ottengono in genere con uno stesso catalizzatore prodotti assai più amorfi dei corrispondenti copolimeri, sia delle olefine che delle diolefine.

Certi catalizzatori, quali quelli ottenuti per reazione del tetra-cloruro di titanio con alluminio trietile, che nel caso della polimerizzazione di olefine forniscono polimeri che pre-

sentano percentuali notevoli di prodotto cristallino, forniscono invece copolimeri per la quasi totalità amorfi, nel caso che le olefine vengano copolimerizzate con diolefine.

Ciò si verifica in modo più accentuato qualora si copolimerizzino delle olefine a numero di atomi di carbonio maggiore di 3.

La categoria dei catalizzatori più elettivi per la produzione dei prodotti amorfi risulta perciò più ampia qualora si consideri la copolimerizzazione invece della omeopolimerizzazione.

Tale ritrovato presenta un notevole interesse, perchè permette di ottenere dei copolimeri ad alto peso molecolare, contenenti numerosi doppi legami, partendo da α-olefine del tipo CH₂ = CHR (come il propilene, l'alfa butene, ecc.) ossia da olefine che con gli altri procedimenti di polimerizzazione precedentemente noti forniscono soltanto dei copolimeri a basso peso molecolare, per lo più molto ramificati, e comunque non adatti per la produzione di elastomeri di alta qualità.

E' da tener presente che i noti copolimeri dell'isobutilene con diolefine appartengono ad una diversa categoria di copolimeri. Infatti l'isobutilene, olefina del tipo CH₂ = CR₂, possiede un doppio legame vinilidenico, molto più reattivo del doppio legame vinilico, CH₂ = CHR, nella polimerizzazione in presenza dei catalizzatori, da tempo impiegati, che agiscono con meccanismo cationico.

Anche rispetto ai catalizzatori usati nel pre-

40

46

50

56

60

65

70

sente ritrovato l'isobutilene si comporta in modo notevolmente diverso dalle α -olefine viniliche, perchè non reagisce o reagisce lentamente, ma comunque senza fornire polimeri a peso mole-

5 colare elevato.
Un risultato sorprendente ed impreveduto della copolimerizzazione di α -olefine con diolefine con i catalizzatori indicati nelle domande di brevetto 15927 (class.) e 27587 (verb.) per la produzione di polimeri amorfi o nella domanda di brevetto 10037 (class.) è che si può operare a temperatura compresa fra quella ambiente e 100°, ottenendo dei prodotti nei quali il numero dei doppi legami nel copolimero corrisponde o risulta all'analisi poco inferiore a quello prevedibile per un copolimero lineare in base alla quantità di diolefine copolimerizzata. Il presente ritrovato differisce perciò fondamentalmente dai procedimenti di copolimerizzazione precedentemente noti che operano con meccanismo cationico ad es. con catalizzatori tipo Friedal e Grafts. Infatti questi ultimi procedimenti forniscono a temperatura ambiente, o superiore, bassi polimeri molto ramificati o ciclici, in cui il numero dei doppi legami residui risulta molto più basso di quello che si prevederebbe nel caso che ogni unità strutturale del copolimero corrispondente ad una molecola di dietilfina copolimerizzata, contenesse un doppio legame.

E' da tener presente che i procedimenti precedentemente noti per la polimerizzazione delle diolefine che agiscono con meccanismo a radicali liberi non copolimerizzano in modo apprezzabile le α -olefine del tipo vinilico con le diolefine.

L'impiego nel caso presente di catalizzatori del tipo di quelli indicati nella domanda di brevetto italiano n. 15927 per la produzione di polimeri non isotattici amorfi delle α -olefine, presenta rispetto all'impiego di certi catalizzatori indicati nella domanda di brevetto italiano n. 10037, il vantaggio di fornire dei copolimeri più omogenei.

Si è infatti osservato che in generale la ripartizione dei singoli monomeri nel polimero isotattico è diversa da quella che si ha nel non isotattico prodotto simultaneamente.

Le diolefine utilizzabili secondo il presente trovato sono soltanto quelle contenenti almeno un doppio legame vinilico, ossia del tipo $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, dove R può essere un gruppo alifatico, aliciclico, alchilarilico o analogo, contenente almeno un doppio legame.

Nel caso che si impieghi una diolefina alifatica coniugata avente un doppio legame vinilico, è risultato che la copolimerizzazione con

le olefine può interessare soltanto le posizioni 1-2 ed 1-4. Nel caso particolare che si impieghi una diolefina del tipo $\text{CH}_2 = \text{HCH-CR} = \text{CH}_2$, dove R è diverso dall'idrogeno si è osservata che non interessa, almeno in modo apprezzabile, la posizione 1-2.

La polimerizzazione 1-2 ed 1-4 avviene in generale contemporaneamente e perciò una parte dei doppi legami si ritrova nella catena principale.

Come diolefine coniugate si possono usare convenientemente il butadiene 1-3, i diversi pentadieni (l'isoprene, i due isomeri cis o trans del pentadiene 1-3) ed altre diolefine a maggior numero di atomi di carbonio, purchè contengono almeno un doppio legame vinilico.

Nel caso che si impieghino diolefine non coniugate (quali ad es. il pentadiene 1-4, il diallile, ecc.) e si operi in modo da evitare la loro isomerizzazione, il copolimero non presenta doppi legami nella catena principale (a meno di eventuali doppi legami terminali). I doppi legami in tali casi sono contenuti totalmente o quasi nelle catene laterali.

Naturalmente la copolimerizzazione può essere fatta con più olefine o più diolefine. Particolare interesse presenta la copolimerizzazione delle miscele di olefine con diolefine contenute nelle frazioni che comprendono idrocarburi da 2 a 5 atomi di carbonio provenienti dal cracking del petrolio o di gas naturali.

La presenza di paraffine, anche in concentrazione elevata, non impedisce la polimerizzazione delle α -olefine e delle diolefine, che può avvenire anche in questi casi, con rese elevate. Nel caso che si impieghi la frazione C_4 da sola, si forma un copolimero del butadiene e dell'1-butene.

Nella realizzazione pratica del presente ritrovato è da tener presente che per ottenere copolimeri aventi le caratteristiche precitate, è per lo più necessario operare in condizioni particolari e non sempre del tutto corrispondenti a quelle indicate nei brevetti sulla polimerizzazione delle α -olefine.

Infatti, nella domanda di brevetto italiano n. 15927 sono indicati per la preparazione del catalizzatore dei metodi consistenti nel far reagire un alogenuro a valenza massima di un metallo dal 1° sottogruppo dei gruppi 4-6 del sistema periodico con un composto metallo alchilico, ed è indicato che i catalizzatori risultano più attivi se si preparano in presenza dell'olefina che si vuol polimerizzare. Tali alogenuri metallici a valenza massima presentano però la proprietà di polimerizzare le diolefine assai rapidamente anche prima dell'aggiunta del me-

5 tallo-alcile con meccanismo di tipo cationico. che porta alla formazione di basi polimeri delle diolefine. Tali polimeri, nel caso in cui la miscela di monomeri resti a contatto con l'alogeno a valenza massima prima che tutto questo ultimo abbia reagito con il composto metallo-alcilico, possono inquinare il prodotto della successiva copolimerizzazione tra olefine e diolefine.

10 Per ovviare a questo inconveniente si può ad esempio preparare il catalizzatore in assenza di diolefina e preferibilmente in presenza soltanto di poca olefina ed introducendo la miscela di diolefina e di α -olefina subito dopo
15 ultimata la formazione del catalizzatore. Un altro metodo pure efficace consiste nel sostituire per la preparazione del catalizzatore, gli alogenuri a valenza massima usati nel brevetto succitato, con altri composti degli stessi metalli, che non si comportano affatto, o soltanto in misura notevolmente ridotta, come catalizzatori tipo Friedel e Crafts. Ad es., nel caso dei catalizzatori contenenti titanio, è conveniente a tale
20 scopo partire da un composto del titanio derivante da un tetraalogenuro, per sostituzione di una parte degli atomi di alogeno con gruppi alcossilici.

30 Un esempio di un composto di tale tipo è il titanio-dicloro-di-butilato.

E' da tener presente, nella preparazione dei copolimeri, che alcune diolefine presentano una reattività molto più elevata delle α -olefine.

35 Questa maggiore reattività può causare, anche nel modo che si parta da miscele di monomeri non molto ricche in diolefine, un'alterazione della composizione durante la polimerizzazione, col risultato che la composizione dei copolimeri ottenuti varia col procedere
40 della polimerizzazione. Tale variabilità di composizione, che risulta d'altronde ben frequente nei processi di copolimerizzazione, si può ridurre od eliminare mediante correzioni della
45 composizione durante la polimerizzazione, oppure mediante l'impiego di sistemi continui di copolimerizzazione.

Le condizioni di polimerizzazione possono variare a seconda del tipo di diolefina impiegata e
50 del tipo di catalizzatore. In generale con buoni catalizzatori, del tipo di quelli descritti nella domanda di brevetto n. 10037 per la produzione di polimeri non isotattici, si può operare a temperatura inferiori a 120°, preferibilmente
55 tra 20° ed 80°. Si può operare con soluzioni dei monomeri in solventi, ma nel caso di monomeri liquidi a pressione ordinaria od a pressione di poche atmosfere può convenire operare
60 in assenza di solventi.

La depurazione dei prodotti di reazione può essere fatta secondo i metodi usati nel caso dei polimeri delle α -olefine, usando opportune cautele per evitare la possibile ossidazione, nel caso in cui i copolimeri presentano doppi legami molto reattivi. 65

Le proprietà dei copolimeri possono essere notevolmente variate variando la composizione delle miscele di monomeri impiegate. I copolimeri ottenuti in opportune condizioni possono essere vulcanizzati con i metodi tradizionali impiegati per le gomme naturali o sintetiche formando dei prodotti che hanno proprietà di elastomeri, le cui caratteristiche dipendono dal peso molecolare, dal numero e dal tipo di doppi legami presenti nel copolimero, e dal grado di vulcanizzazione. 70 75

Si possono ottenere senza difficoltà prodotti aventi allungamenti elastici completamente reversibili di diverse centinaia per cento delle dimensioni iniziali, le cui caratteristiche meccaniche, in modo analogo a quanto avviene per le gomme sintetiche non cristallizzabili, risentono notevolmente dell'effetto delle cariche di nero fumo e di altri solidi finemente dispersi. 80 85

Per esempio la frazione solubile in eptano ed insolubile in etere del copolimero ottenuto come descritto nell'esempio 1 è stata vulcanizzata impiegando una miscela della composizione

	100 parti	
copolimero		
ZnO	5 »	
S	2 »	
benzotiazoldisolfuro	2 »	95

e con un tempo di vulcanizzazione 60 a 150° \pm 5°. E' stato ottenuto un elastomero che, per un allungamento elastico del 200%, ha una deformazione permanente praticamente nulla. 100

ESEMPIO 1

In autoclave a scosse della capacità di l. 2, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, vengono introdotti g 9 di Al(Et)₃ sciolti in cm³ 400 di n-eptano e g 310 di una miscela di α e β butene (55% α butene). 105

L'autoclave viene messa in agitazione e riscaldata; quando la temperatura ha raggiunto 50° circa vengono introdotti da una bomboletta g 8.5 di TiCl₂(BuO)₂ sciolti in 50 cm³ di n-eptano. Mantenendo l'autoclave in agitazione alla temperatura di 50°, vengono aggiunti successivamente, nel corso di 1 ora circa, g 79 complessivi di butadiene tecnico (\approx 90%). 110 115

Dopo quattro ore dalla fine dell'aggiunta del butadiene la reazione viene arrestata mediante introduzione di cm³ 50 di CH₃ OH; dall'auto- 120

clave ancora calda vengono recuperati i gas non reagiti. Dopo raffreddamento viene scariata una massa gelatinosa che viene coagulata con CH_3OH acido per HCl , filtrata e lavata sul filtro ancora con metanolo.

Dal liquido filtrato si separano g 3 di polimero liquido vischioso. Sul filtro rimangono g 50 di polimero solido, che risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X e che ha un numero di iodio 350.

ESEMPIO 2

In un autoclave a scosse della capacità di l 0,45 da cui è stata accuratamente allontanata l'aria vengono introdotti g. 3,8 di $\text{Al}(\text{Et})_3$ sciolti in 100 cm^3 di benzolo e g 18 di pentene-1.

L'autoclave viene riscaldata e messa in agitazione, a 50° circa viene introdotta da una bomboletta una soluzione contenente 1 cm^3 di TiCl_4 in cm^3 30 di benzolo e, subito dopo una miscela omogenea costituita da g 17 di pentene-1 e g 34 di pentadiene 1-3.

La reazione viene continuata per 6-7 ore a 50° , dopodichè il catalizzatore viene decomposto con metanolo e l'autoclave raffreddata. Il prodotto di reazione viene trattato come descritto nell'es. 1. Si ottengono g 10 di polimero liquido vischioso e g 23 di polimero solido.

Di quest'ultimo la frazione solubile in acetone (41% del totale) ha numero di iodio 331; la frazione solubile in etere (rimanente 59%) ha un numero di iodio 233.

Operando nelle condizioni indicate sopra, ma impiegando il solo pentadiene 1-3 invece della miscela pentadiene-pentene, si ottengono solo polimeri liquidi che risultano per il 95% solubile in acetone.

ESEMPIO 3

In un'autoclave a scosse della capacità di l 0,45, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, vengono introdotti g. 3.25 di $\text{Al}(\text{Et})_3$ sciolti in 100 cm^3 di n-eptano e g 35 di pentene 1.

La temperatura dell'autoclave viene portata a $40-50^\circ$, dopodichè vengono introdotti, mentre l'autoclave è tenuta in agitazione, cm^3 1,5 di TiCl_4 sciolti in 30 cm^3 di n-eptano e subito g 55 di butadiene tecnico.

La reazione continua per 5 ore, mantenendo la temperatura a $40-50^\circ$. Si decompone il catalizzatore, e si tratta il prodotto di reazione come descritto negli esempi precedenti. Si ot-

tengono g 2 di prodotti oleosi e g 30 di polimero solido. Quest'ultimo viene frazionato mediante estrazione successiva con acetone, etere eptano.

La frazione estratta con acetone (27% del totale) ha numero di iodio 290; la frazione estratta con etere (48% del totale) ha numero di iodio 193, la frazione estratta con eptano (rimanente 24%) ha numero di iodio 241.

Tutte e tre le frazioni sono vulcanizzabili con i metodi ordinariamente usati.

ESEMPIO 4

In un'autoclave a scosse della capacità di l. 2, in cui è stato fatto pervenire il vuoto, vengono introdotti g 20 di alluminio trietile sciolti in cm^3 300 di eptano e g 278 di una miscela di α - β butene ($\sim 55\%$ α -butene)

L'autoclave viene messa in agitazione e riscaldata; quando la temperatura ha raggiunto $40-50^\circ$ vengono introdotti da una bomboletta g 3,5 di TiCl_4 sciolti in 50 cm^3 di eptano e subito dopo, g 20 di butadiene tecnico.

La temperatura viene mantenuta a 50°C per 6 ore, dopodichè si introducono nell'autoclave cm^3 50 di metanolo per decomporre i composti metalloorganici presenti; dall'autoclave ancora calda si recuperano i gas reagiti.

Il prodotto di reazione viene trattato come descritto precedentemente. Si ottengono g 3 di polimero liquido vischioso e g 39 di polimero solido.

Estratto acetonic	50%	numero di iodio	218
estratto etereo	24%	numero di iodio	53
estratto eptanico	20%	numero di iodio	46

ESEMPIO 5

In un pallone di vetro della capacità di l 0,1 munito di agitatore con valvola a tenuta refrigerante a ricadere e imbuto separatore, si pongono in atmosfera di gas inerte, g 6 di alluminio triesile, g 13 di pentene-1 e g. 2,4 di diallile.

Mantenendo il liquido in agitazione si aggiungono dall'imbuto separatore in 1-2', g 1,55 di TiCl_4 sciolti in una miscela costituita da g 1,2 di diallile e g 6,5 di pentene-1. Durante l'aggiunta del TiCl_4 e per 20-30' dopo l'aggiunta il pallone viene raffreddato in modo da mantenere la temperatura a $30-40^\circ$. Dopo 2 ore circa dall'inizio della reazione si introducono dall'imbuto separatore cm^3 20 di metanolo per decomporre i composti metallo-organici presenti; si distillano quindi dal pallone (preferibilmente a pressione ridotta) il pentene e il

di allile che non hanno reagito. La massa densa di polimero che rimane nel pallone viene coagulata con metanolo acido per HCl, lavata più volte con metanolo per decantazione e quindi essiccata a 40° a pressione ridotta. Si ottengono g 9 di polimero solido, che risulta avere un numero di iodio 40,5.

Nel metanolo di coagulo rimangono sospesi g 1 di polimero oleoso, a basso peso molecolare. Il polimero solido ottenuto è completamente amorfo.

ESEMPIO 6

Si usa la stessa apparecchiatura in vetro impiegata nell'es. 4. Nel pallone vengono posti g 4 di alluminio triesile, g 7 di pentene e g. 1,03 di diallile; dall'imbuto separatore vengono introdotti g 1 di $TiCl_4$ sciolti in una miscela costituita da g 7 di pentene-1 e g 1,03 di diallile.

La temperatura viene mantenuta a 30-40°C per 2 ore circa, dopodichè si arresta la reazione mediante aggiunta di metanolo e si recuperano per distillazione i monomeri non reagiti.

La massa di polimero che rimane nel pallone viene trattata come descritto nell'esempio precedente.

Si ottengono g 0,6 di olii e g 7 di polimero solido che all'esame mediante i raggi X risulta completamente amorfo.

Il polimero solido ottenuto ha numero di iodio 21,5.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per ottenere, da diolefine aventi almeno un legame vinilico, e da una o più olefine del tipo $CH_2=CHR$, dove R può essere H o un gruppo alchilico o arilico, copolimeri solidi amorfi, sostanzialmente lineari ad elevato peso molecolare, consistente nel polimerizzare la miscela dei monomeri a temperature inferiori a 120°, preferibilmente comprese fra 20 e 80°, in presenza di un catalizzatore di tipo adatto per polimerizzare le olefine in modo più elettivo a polimeri amorfi, e compreso fra quelli rivendicati nel brevetto principale (domanda di brevetto italiana depositata il 3/12/54, n. classifica 15.927).

2. Procedimento come da rivendicazione 1,

in cui la diolefina impiegata contiene 2 doppi legami coniugati, almeno uno dei quali di tipo vinilico.

3. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la diolefina impiegata contiene almeno un doppio legame vinilico, ma non contiene doppi legami coniugati.

4. Procedimento come da rivendicazione 2, in cui la diolefina impiegata è scelta fra butadiene-1,3, isoprene e pentadiene-1,3, e l'olefina alifatica del tipo $CH_2=CHR$ contenente almeno 3 atomi di carbonio.

5. Procedimento come da rivendicazione 3, in cui la diolefina impiegata è il diallile (1,5-esadiene).

6. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la miscela di olefine e diolefine può contenere anche paraffine.

7. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la miscela di olefine e diolefine da polimerizzare può essere formata da frazioni del gas di cracking del petrolio contenenti idrocarburi con 4 e 5 atomi di carbonio, eventualmente addizionate di olefine a 2 e 3 atomi di carbonio.

8. Copolimeri solidi amorfi, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare di diolefine coniugate contenenti un doppio legame vinilico, con α -olefine aventi un gruppo $CH_2=CHR$, in cui R può essere H o un gruppo alchilico o arilico.

9. Copolimeri solidi amorfi, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, contenenti doppi legami nelle corte catene laterali, di diolefine non coniugate ed aventi almeno un doppio legame vinilico, con α -olefine aventi un gruppo $CH_2=CHR$, in cui R può essere H o un gruppo alchilico o arilico.

10. Copolimeri come da rivendicazione 8, ottenuti da una diolefina scelta fra butadiene-1,3, isoprene e pentadiene-1,3, e da un'olefina scelta fra butene-1 e pentene-1.

11. Copolimeri come da rivendicazione 9, ottenuti dal diallile, usando come α -olefina il pentene-1.

12. Impiego dei copolimeri come da rivendicazioni precedenti per la preparazione di elastomeri.