

REPUBBLICA ITALIANA

BREVETTO PER INVENZIONE

Ministero
dell'Industria e del Commercio

INDUSTRIALE

565323

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

Classe

C 08 d

u 114

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

*Inventori designati: Natta Giulio, Mazzanti Giorgio e Boschi Giorgio**Data di deposito: 27 giugno 1956**Data di concessione: 16 luglio 1957***Polimeri lineari insaturi ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione**

Il presente brevetto si riferisce a copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, ad almeno tre componenti, dell'acetilene o di idrocarburi acetilenici superiori con etilene e con una o più alfa-olefine.

Nel brevetto italiano 536.899 della richiedente è stato descritto come si possono preparare copolimeri sostanzialmente, ad alto peso molecolare, dell'acetilene e di idrocarburi acetilenici superiori con alfa-olefine della formula generale $RCH=CH_2$, in cui R è diverso da idrogeno. Questi copolimeri sono ottenuti impiegando certi catalizzatori contenenti legami metallo alchilici preparati, per esempio, a partire da alogenuri di metalli di transizione e da alluminio alchili, in particolare da alogenuri del Ti, V e Mo, a valenza inferiore alla massima, insolubili nel solvente usato nella polimerizzazione.

Il prodotto greggio ottenuto nella polimerizzazione secondo il suddetto brevetto consiste generalmente di miscele di omeo-polimeri dell'idrocarburo acetilenico e dell'alfa-olefina e di copolimeri dei due. Per separare i copolimeri da queste miscele è necessario ricorrere a operazioni piuttosto laboriose di estrazioni con solventi.

In un successivo brevetto della richiedente (domanda depositata in Italia il 23.12.55) è stato d'altra parte descritto come, mediante impiego di particolari tipi di catalizzatori della classe anzi detta, ottenuti per esempio da composti di metalli di transizione del 4°, 5° e 6° gruppo del sistema

periodico, solubili nel solvente usato durante la polimerizzazione, e da composti alluminio alchilici, sia possibile ottenere copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, dell'etilene con alfa-olefine, e di più alfa-olefine fra loro, sostanzialmente esenti da omopolimeri dei vari monomeri impiegati.

Detti copolimeri presentano un certo interesse come intermedi per la preparazione di elastomeri, ove vengano assoggettati a processi chimici, come p. es. la clorosolfonazione, atti a introdurre nelle catene polimeriche raggruppamenti reattivi che diano luogo, per vulcanizzazione, a formazione di ponti fra le catene stesse.

Si è ora trovato che, usando catalizzatori del tipo di quelli indicati nel secondo brevetto succitato per la preparazione di copolimeri delle olefine, è possibile, partendo da miscele di monomeri contenenti etilene, idrocarburi acetilenici e alfa-olefine, ottenere prodotti di polimerizzazione costituiti essenzialmente da copolimeri a più componenti, contenenti doppi legami nelle catene principali, che possono essere soggetti a vulcanizzazione con formazione di corpi aventi interessanti proprietà elastometriche. E' sorprendente che, mentre nel caso della polimerizzazione di miscele di acetilene con una α -olefina secondo il brevetto italiano 536.899 succitato si ottengono sempre prodotti eterogenei, contenuti accanto ai copolimeri miscele di omeo-polimeri, la presenza, nella miscela dei monomeri,

di etilene in opportune concentrazioni, favorisce la formazione di copolimeri, così che è possibile in pratica ottenere prodotti privi, o contenenti soltanto quantità assai ridotte, di omeo-polimero dell'idrocarburo acetilenico che, in assenza di etilene, a causa della maggiore reattività in tali condizioni dell'idrocarburo acetilenico stesso, relativamente a quella delle α -olefine, costituisce in certi casi la maggior parte del prodotto di polimerizzazione. Se infatti si polimerizza, con i catalizzatori di cui al secondo brevetto italiano succitato, in continuo, con alta velocità di circolazione della fase gassosa, una miscela di acetilene e propilene contenente più di due moli per cento di acetilene, si ha sostanzialmente soltanto formazione di omeo-polimero dell'acetilene; se la percentuale di acetilene nella miscela di monomeri viene ridotta al di sotto del 2% molare, l'omeo-polimero dell'acetilene è accompagnato da una certa quantità di copolimero acetilene-propilene, avente però un tenore molto basso di acetilene, dell'ordine del 2%.

Si è invece trovato che se, in condizioni analoghe, si polimerizzano miscele contenenti etilene, propilene e acetilene, questo ultimo in tenori anche superiori al 2% molare, è possibile evitare completamente o ridurre al minimo la formazione di omeo-polimero dell'acetilene.

La formazione di copolimeri omogenei è particolarmente favorita usando nella preparazione dei catalizzatori composti metallorganici, specie dell'alluminio, contenenti alchili a catena piuttosto lunga, e composti liquidi dei metalli di transizione, solubili nel solvente impiegato nel processo di polimerizzazione, i quali reagendo con i composti metallorganici danno prodotti di reazione altamente dispersi nel solvente stesso. Risultati ottimi si ottengono p. es. usando in combinazione alluminio triesile e ossicloruro di vanadio.

I copolimeri a più di due componenti così ottenuti, come abbiamo accennato e come vedremo meglio più avanti, possono essere vulcanizzati, ciò che può costituire una dimostrazione del fatto che si tratta di veri e propri copolimeri contententi doppi legami nelle catene principali.

Questo fatto può essere stabilito anche in base a determinazione di solubilità e ad esami chimici o chimico-fisici diversi

Nel caso della polimerizzazione dell'acetilene puro con i catalizzatori sopradescritti si ottiene come indicato in precedenti brevetti un omopolimero che è in parte estraibile con acetone a caldo. Il residuo all'e-

strazione acetonica è completamente insolubile in etere, eptano, tetracloruro di carbonio, benzolo, toluolo e in tutti i principali solventi organici ed è costituito da un solido nero pulverulento cristallino all'esame con i raggi X. La parte del prodotto che risulta solubile in acetone è costituita da polimero a basso peso molecolare di aspetto oleoso che all'esame con la spettrografia I. R. risulta contenere anche nuclei aromatici.

Se invece si sottopone a frazionamento in atmosfera di azoto con solventi bollenti un prodotto ottenuto per polimerizzazione, secondo il presente brevetto, di una miscela etilene, propilene o acetilene, usando in successione acetone, etere, eptano o tetracloruro di carbonio, si trova che la maggior parte del prodotto viene disciolto dai solventi indicati.

L'estratto acetonico è formato da un prodotto solido, appiccicoso che, se esaminato all'infrarosso, risulta privo di nuclei aromatici, mentre sono presenti nello spettro bande attribuibili a sequenze di gruppi metilenici, quella dei gruppi metilici singoli non terminali e quella dei doppi legami a doppi legami 6 μ .

Gli estratti con etere ed eptano o con tetracloruro di carbonio, sono costituiti da sali di amorfi aventi l'aspetto di elastomeri non vulcanizzati. In queste frazioni si può stabilire, sia mediante determinazione del numero di iodio, effettuata secondo Gallo, Wiese e Nelson (Ind. Eng. Chem. 40, 1277 (1948)), sia mediante analisi nell'infrarosso, la presenza di doppi legami nella catena principale. Dato che, come già detto, l'omeo-polimero dell'acetilene ottenibile con catalizzatori di questo tipo è insolubile nei solventi anzi detti, la presenza di questa insaturazione non può essere spiegata che ammettendo la presenza nel prodotto di unità monomeriche dell'acetilene, copolimerizzate con l'etilene ed il propilene. Nello spettro infrarosso delle frazioni ottenute dai prodotti di polimerizzazione di miscele di etilene, propilene e acetilene secondo il presente brevetto, accanto alla banda a 6 μ , dovuta alla presenza di doppi legami non trans, è nettamente rilevabile anche la banda corrispondente a doppi legami trans a 10,35 μ . Nella stessa posizione di quest'ultima è presente un assorbimento imputabile alle unità monomeriche del propilene. Negli spettri dei copolimeri contenenti acetilene la banda a 10,35 μ ha però una intensità relativa maggiore rispetto alla banda a 8,6 μ , dovuta ai gruppi metilici, contrariamente a quanto si verifica in assenza di

doppi legami trans.

Si rilevano poi bande a 8,63-8,69 μ dovute a gruppi metilici interni isolati e bande tra 13,6 e 13,9 μ dovute a sequenze di gruppi metilenici.

La presenza di unità monomeriche di acetilene, combinato sotto forma di copolimero, nelle frazioni estraibili con solventi del prodotto di polimerizzazione delle miscele acetilene, etilene, propilene, è stata determinata anche impiegando nella polimerizzazione acetilene segnato con carbonio C_{14} , e misurando poi la radioattività delle frazioni mediante un contatore Geiger a finestra sottile.

Un altro indizio della presenza di doppi legami coniugati nella catena dei polimeri ottenuti, è dato dalla colorazione generalmente gialla, anche in soluzione, dell'estratto etero del prodotto di polimerizzazione delle miscele etilene-propilene-acetilene, e dalla colorazione violaceo presentata generalmente dall'estratto eptanico.

I prodotti di polimerizzazione in questione contengono generalmente soltanto piccole quantità di residuo all'estrazione con eptano o con tetracloruro di carbonio. Questo residuo è un prodotto solido plastico, nero violaceo, amorfo all'esame con i raggi X. Esso si differenzia pertanto dal residuo che si ottiene in simili condizioni nell'estrazione degli omeo polimeri dei tre monomeri impiegati, il quale risulta nettamente cristallino all'esame con i raggi X. E' pertanto da ritenere che anch'esso sia costituito da un copolimero.

Esaminando questo residuo all'infrarosso, si ottengono le bande dovute alle insaturazioni e quelle dovute alle sequenze di gruppi metilenici ed ai gruppi metilici.

Non si rilevano però bande che denotino la presenza di copolimeri cristallini.

Se si esamina il prodotto ottenuto per po-

limerizzazione di miscele di fenilacetilene con etilene e propilene, si hanno risultati analoghi.

Mentre infatti un omeo-polimero del fenilacetilene, ottenuto sempre con catalizzatori preparati da composti di metalli di transizione e alchili metallici, sottoposto alla serie di estrazioni, acetone, etere, tetracloruro di carbonio, benzolo, risulta estraibile soltanto con acetone e benzolo, i prodotti della polimerizzazione di miscele fenilacetilene-etilene-propilene danno frazioni estraibili con etere e con eptano o tetracloruro di carbonio che sono colorate e risultano amorfe all'esame con i raggi X. Nello spettro infrarosso di queste frazioni si rilevano, oltre alle bande dei gruppi metilici o quelle dovute a sequenze di gruppi metilenici, anche bande tra 13,2 μ e 14,35 μ dovute ai gruppi fenilici, e la banda dell'insaturazione a 6 μ .

Come già abbiamo indicato, i prodotti di polimerizzazione ottenuti secondo il presente brevetto sono vulcanizzabili, per esempio con zolfo, con formazione di gomme che non sono più solubili in solventi.

E' possibile vulcanizzare sia le singole frazioni che i prodotti grezzi, ottenendo in entrambi i casi prodotti insolubili in tetracloruro di carbonio e in benzolo a 50°C, che presentano proprietà di gomme elastiche.

E' così possibile, impiegando i copolimeri così preparati, ottenere delle gomme sintetiche a basso grado di insaturazione, le quali hanno sorprendentemente elevate rese elastiche, a differenza di quanto si nota nelle gomme idrocarburiche a bassa insaturazione sinora noto.

Se si confronta infatti una gomma butile con i prodotti ottenuti per vulcanizzazione di alcuni prodotti di polimerizzazione preparati secondo il presente brevetto, si hanno i risultati esposti nella tabella:

Elastomero	Resa elastica determinata a 25°C con apparecchio Pirelli	Durezza Shore A	105
50			110
55	17	46	115
Gomma butile Prodotto di vulcanizzazione del copolimero secondo l'esempio 3	50	58	
Prodotto di vulcanizzazione del copolimero secondo l'esempio 7	65	56	120
60			

Questi elevati valori della resa elastica possono essere attribuiti al fatto che le macromolecole dei copolimeri in questione posseggono una forte mobilità, dovuta alla presenza di sequenze di gruppi metilenici, non sufficientemente lunghi per impartire al prodotto cristallinità allo stato non stirato, e favorita dalla presenza di legami tra gruppi CH e CH₂ (del tipo —CH=CH—CH₂—).

Si osserva che il nerofumo agisce da carica attiva nella vulcanizzazione dei prodotti, fornendo elastomeri a più elevato carico di rottura (vedi esempio 7). E' interessante rilevare che gli elastomeri così ottenuti presentano bassi moduli elastici iniziali, accompagnati da un relativamente elevato carico di rottura. In tali condizioni il diagramma sforzo allungamento presenta un andamento analogo a quello degli elastomeri cristallizzabili sotto stiro.

Negli esempi che seguono si illustra la preparazione di alcuni dei copolimeri in questione e la loro vulcanizzazione.

25 Esempio 1

L'apparecchiatura impiegata per effettuare prove di copolimerizzazione in continuo ossia facendo circolare attraverso l'apparecchiatura stessa la miscela dei monomeri, è costituita da un autoclave a scosse della capacità di 2 litri, nel quale viene preparata la miscela e da un autoclave verticale a doppia testata, con camicia di riscaldamento a circolazione di fluido, munito di agitatore meccanico, avente una capacità di 1000 cm³ e diametro interno di 50 mm. Nel primo autoclave, che funge da serbatoio, viene introdotta la miscela dei monomeri nelle quantità desiderate. Tale autoclave viene poi scaldato, agitando, ad una temperatura tale che tutti i monomeri si trovino allo stato gassoso, e collegato, attraverso una valvola di espansione e un serpentino di acciaio, alla testata inferiore dell'autoclave di reazione. La valvola di espansione è opportunamente riscaldata con resistenza elettrica per evitare liquefazione dei monomeri.

La testata inferiore del reattore è munita di una piastra forata, per ottenere una suddivisione fine della corrente gassosa dei monomeri nel solvente contenente il catalizzatore.

I gas che non hanno reagito vengono scaricati dalla testata superiore del reattore, misurandone la portata mediante un contatore ad acqua.

Prima dell'introduzione del catalizzatore il solvente di polimerizzazione viene in generale saturato con la miscela dei mono-

meri alla temperatura e pressione alle quali viene effettuata la reazione.

Nell'autoclave serbatoio viene preparata una miscela così costituita.

etilene % in Vol. 10
Propilene % in Vol. 80
Acetilene % in Vol. 2.7
Propano % in Vol. 7.3

Si scalda il serbatoio, agitando, sino alla temperatura di 160°C, e si alimenta poi il reattore di polimerizzazione con la miscela dei monomeri, mantenendo una pressione costante di 6 ata e una portata all'uscita di 80 Nl/n.

Nel reattore era stato precedentemente introdotta in atmosfera di azoto una soluzione di 0,018 moli di alluminio triessile in 250 cm³ di eptano.

Quando la soluzione di alluminio alchile ha raggiunto l'equilibrio di saturazione rispetto alla miscela di monomeri circolanti, si inietta nell'autoclave una soluzione di 0,006 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di eptano.

Mantenendo in funzione l'agitatore, si continua a far passare la corrente di monomeri per 3 ore, mentre, facendo circolare olio a 25°C nella camicia esterna del reattore, la temperatura nell'interno dell'autoclave si mantiene tra 25 e 30°C.

Dopo il tempo suddetto si cessa l'alimentazione dei monomeri e si scarica poi il prodotto di reazione, che si presenta come una soluzione vischiosa di colore nero-viola. Il prodotto viene depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento, in atmosfera di azoto, con acido cloridrico acquoso, e separazione delle due fasi che così si formano.

La fase eptanica viene successivamente lavata con acqua, e il polimero ottenuto coagulato per trattamento con eccesso di acetone e metanolo.

Si isolano così g 22 di prodotto solido, nero-violaceo.

Il prodotto solido ottenuto viene sottoposto ad estrazione in estrattore Kumagawa, mantenuto in atmosfera di azoto, con la seguente serie di solventi: acetone, etere, tetracloruro di carbonio.

L'estrato acetoneo corrisponde al 10%, ed è costituito da un copolimero, semisolido, appiccicoso, di colore giallo-rosso che all'esame mediante la spettrografia infrarossa non mostra le bande dovute a gruppi aromatici. Sono invece rilevabili nello spettro la banda dei gruppi metilici, quelle dovute a sequenze di gruppi metilenici e quelle dovute a insaturazioni.

Dall'esame dello spettro I. R. si può calcolare la seguente composizione ponderale: etilene 44%, propilene 40%, acetilene 16%.

L'estratto etero corrisponde al 63% ed è costituito da un solido, di aspetto gommoso, di colore giallo. Nello spettro I. R. di tale frazione sono nettamente rilevabili le bande dovute alla presenza di gruppi metilici, le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici e la banca dei doppi legami a 6 μ .

Dall'esame dello spettro I. R. è possibile calcolare la seguente composizione in peso: propilene 70%, etilene 24%, acetilene 6%.

Questa frazione presenta, in soluzione di toluolo a 30°C una viscosità intrinseca di 1,1.

L'estratto optanico corrisponde al 14,5% ed è costituito da copolimero solido di colore violaceo, avente viscosità intrinseca 2,7. Lo spettro I. R. di questa frazione è analogo a quello presentato dalla frazione precedente.

Il residuo all'estrazione (12,5%) è costituito da un prodotto solido, nero, amorfo all'esame con i raggi X, che mostra all'esame I. R. di essere costituito da copolimeri ricchi di acetilene. Sia il prodotto grezzo ottenuto, che i diversi estratti sono risultati vulcanizzabili.

Un provino ottenuto dal prodotto grezzo, mescolato con 3% di zolfo, 5% di ossido di zinco, 0,5% di Vulcafor MET, e l'1% di Vulcafor TMT e vulcanizzato in pressa a 160°C per 30 minuti, se allungato del 100% con una velocità di 25 mm/minuto, ritorna alle dimensioni iniziali, qualora venga cessata la sollecitazione. La resa elastica misurata con un micro apparecchio a pendolo tipo Goodyear-Healoy, con velocità di urto di 5 cm/secondo è del 48% alla temperatura di 25°C, e la durezza, misurata con microdurometro Pirelli, equivale ad una durezza Shore, scala A, pari a 55.

Un provino dell'estrato eptanico, mescolato col 3% di zolfo, 5% di ossido di zinco, 0,5% di Vulcafor MBT e 1% di Vulcafor TRT e vulcanizzato in pressa a piatti paralleli a 160° per 30 minuti, sottoposto a trazione con una velocità di allontanamento dei morsetti di 25 mm/secondo presenta un carico di rottura di circa 2 kg/mm² e un allungamento a rottura del 700%.

La resa elastica è 58% a 25°C, e la durezza è di 83 Shore, scala A.

Il saggio di rigonfiamento effettuato in benzolo a 50°C, per 24 ore, ha mostrato che dopo vulcanizzazione, la frazione solubile è del 6%, e che il rapporto di rigonfiamento è pari al 3%.

Sottoponendo il polimero grezzo ad estrazione a caldo con tetracloruro di carbonio, si estrae una frazione solida nero-viola, corrispondente all'87% del polimero sottoposto ad estrazione, avente viscosità intrinseca 1,6, e numero di iodio 28.

Tale frazione può essere vulcanizzata operando in modo analogo a quanto sopra descritto; si ottiene una gomma che, allungata del 300%, è capace di ritornare poi completamente alle dimensioni iniziali. Il rapporto di rigonfiamento in benzolo a 50°C è di circa l'8% e raggiunge un valore costante in circa 24 ore.

Esempio 2

Viene impiegata l'apparecchiatura descritta nell'esempio precedente.

Nell'autoclave serbatoio viene preparata la miscela dei monomeri, corrispondente alla seguente composizione, espressa in volumi:

Propilene 77%, in Vol.

Etilene 13%,

acetilene 2%

propano 8%

Nell'autoclave di reazione previamente deareato, viene introdotta, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,012 moli di alluminio triesile in 250 cm³ di n-eptano. Dopo aver saturato questa soluzione con la miscela dei monomeri alla temperatura di 25°C e alla pressione di 6 ata, si introduce una soluzione di 0,004 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di n-eptano. Si procede poi all'alimentazione e scarico continuo della miscela dei monomeri con una portata di 80 Nl/h, per due ore e trenta minuti, mantenendo nel reattore una pressione costante di 6 atm. e temperature tra 25 e 35°C.

Dopo il tempo suddetto si scarica il prodotto della polimerizzazione che viene poi depurato analogamente a quanto già descritto, per trattamento con acqua acida per acido cloridrico.

Il copolimero ottenuto viene coagulato completamente per trattamento con acetone e metanolo. Si ottengono in tal modo g. 21,5 di prodotto solido, nero-violaceo.

Se il prodotto viene vulcanizzato in candelro con il 4% in peso di zolfo, 5% di ossido di zinco, 1% Vulcafor Z DC e 0,5% di Vulcafor MBT, alla temperatura di 50°C per circa 5', o stampato in pressa a piatti paralleli, alla temperatura di 160°C per 30' si ottiene una lastra, che, sottoposta a trazione, con una velocità di 25 mm/minuto,

presenta un allungamento a rottura del 300% e una deformazione a rottura, determinata secondo le norme A.S.T.N., del 12%. Il prodotto vulcanizzato mostra un rigonfiamento in benzolo a 50°C del 9%. La resa elastica è del 49% alla temperatura ambiente. Il copolimero grezzo viene stratto a caldo con la seguente serie di solventi: acetone, etere, eptano.

L'estratto acetone ammonta al 10%, ed è costituito da un prodotto semisolido, che in base allo spettro I. R. appare costituito da copolimero ternario etilene-propilene-acetilene, data la presenza di bande di insaturazione, di quelle dei metili isolati, e di quelle dovute alla presenza di sequenze di metileni.

L'estrato etero, costituito dal 74% del copolimero, è un prodotto solido, di colore giallo-bruno, con numero di iodio 35 e viscosità intrinseca 1,2, in soluzione di toluolo a 30°C. La frazione solubile in eptano è il 7,9% ed è un copolimero solido di color viola, con viscosità intrinseca 2,5 e numero di iodio 41.

Il residuo all'estrazione eptanica ammonta al 7,9% del totale, ed è costituito da un prodotto solido, fibroso, solubile in parte in toluolo bollente, di colore nero-viola, costituito da un copolimero molto ricco di acetilene etilene. All'esame mediante la spettrografia infrarossa sono nettamente rilevabili le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici, le bande dei gruppi metilici e quelle delle insaturazioni a 6 μ.

All'esame con i raggi X non risulta presente la cristallinità del poliacetilene puro o comunque quelle dei polipropilene o polietene. Tenuto conto che le frazioni degli omopolimeri dell'etilene, del propilene e dell'acetilene insolubili in eptano bollente risultano cristallino all'esame con i raggi X, risulta evidente che anche il residuo all'estrazione del prodotto ottenuto secondo il presente esempio è costituito da copolimero.

Esempio 3

Viene impiegata l'apparecchiatura già descritta nei precedenti esempi.

Nell'autoclave serbatoio si prepara una miscela dei monomeri contenente:

- propilene % in vol. 74
- etilene % in vol. 16.5
- acetilene % in vol. 2
- propano 7.5

Nell'autoclave di reazione, in ambiente

anidro e privo di ossigeno, viene introdotta una soluzione di 0,018 moli di alluminio triesile in 250 cm³ di n-eptano. Si satura questa soluzione con la miscela di monomeri alla temperatura di 25°C e alla pressione di 6 ata, o si inietta quindi nell'autoclave una soluzione di 0,006 moli di VoCl₃ in 50 cm³ di n-eptano.

La miscela dei monomeri viene alimentata in continuo dall'autoclave serbatoio e scaricata pure in continuo dell'autoclave di reazione, mantenendo una pressione costante di 6 ata per circa 4 ore.

Durante questo tempo la temperatura in autoclave si è mantenuta tra 25 e 30°C.

Si scarica poi l'autoclave e, procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio precedente, si isolano 26,5 di copolimero solido avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

Un campione del prodotto ottenuto viene sottoposto ad estrazione a caldo con solventi impiegando successivamente acetone e tetracloruro di carbonio.

L'estratto acetone corrisponde al 6%, e all'esame mediante la spettrografia infrarossa risulta costituito da un copolimero avente la seguente composizione ponderale:

- propilene 30%,
- etilene 60%
- acetilene 10%

L'estratto di tetracloruro di carbonio corrisponde all'80,5% ed è costituito da un solido avente aspetto gommoso, viscosità intrinseca 1,1 e numero di iodio 26.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa sono nettamente rilevabili le bande dei doppi legami, delle sequenze di gruppi metilenici e dei gruppi metilici e si può calcolare che abbia approssimativamente la seguente composizione:

- Propilene 72%
- etilene 24%
- acetilene 4%

Il residuo all'estrazione, che ammonta al 13,5%, esaminato ai raggi X e alla spettrografia infrarossa, appare costituito da copolimero molto ricco in acetilene ed etilene.

Il copolimero grezzo viene vulcanizzato in pressa a stampi paralleli, a 160°C, per 60' dopo essere stato miscelato in calandra a 50°C per 10' con il 4% in peso di zolfo, il 5% di ossido di zinco, l'1% di Vulcafor ZDC e lo 0,5% di Vulcafor MBT.

Un provino ricavato dal copolimero vul-

canizzato, sottoposto a trazione con una velocità di 25 mm/minuto, presenta un allungamento a rottura del 200%, un carico di rottura di 0,4 kg/mm² e una deformazione a rottura, determinata secondo le norme ASTM, del 10%.

La resa elastica è del 50% a temperatura ambiente, e la durezza Shore, scala A, è eguale a 58.

Esempio 4

In questo esempio si impiega acetilene radioattivo, ottenuto da carburo di bario. L'acetilene così ottenuto è diluito successivamente fino ad avere una attività specifica 1 millicurie/2,7 moli. L'attività specifica di questo acetilene è misurata su di un polimero ottenuto con catalizzatori a base di alluminio trietile e alcolato di titanio, secondo il brevetto italiano 530753.

L'attività del poliacetilene solido, pulverulento così ottenuto viene misurata in strato spesso, con un contatore a finestra sottile in mica, di spessore corrispondente a 2,4 mg/cm².

L'area del campione circolare è di 1,33 cm². Tutti i campioni di copolimero sono esaminati nelle stesse condizioni geometriche. La riproducibilità è migliore del 3%.

Nell'autoclave serbatoio si prepara la seguente miscela di monomeri:

etilene 18,4%
propilene 73%
acetilene (avente attività specifica suddetta) 1,7%
propano 6,9%

e quindi si scalda agitando sino a 150°C.

Con la miscela dei monomeri viene saturata a 6 ata e 25°C una soluzione di 0,018 moli di alluminio triesile in 150 cm³ di eptano, previamente introdotta, in atmosfera di azoto, nell'autoclave di reazione. Si inietta poi una soluzione di 0,006 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di eptano, e si continua l'alimentazione e scarico dei monomeri, con una portata di 40 Nl/h per 2 ore.

Procedendo poi in modo analogo a quanto già descritto, si isolano g 18 di copolimero solido, di aspetto gommoso, che, analizzato per la radioattività dovuta all'acetilene presente, dà un contenuto in acetilene del 3,8%.

L'estratto acetico è costituito dall'11% del copolimero, e contiene, in base alle misure della sua radioattività, il 7,4% di acetilene.

La frazione solubile in etere rappresenta

il 72% del prodotto, ha una viscosità intrinseca misurata in toluolo a 30°C di 1,1, e un contenuto di acetilene del 2,5%.

L'estrato in tetracloruro di carbonio effettuato successivamente, ammonta all'11,9%, ha una viscosità intrinseca 1,9 e contiene 2% di acetilene.

Il residuo all'estrazione, pari al 4,9%, ha un contenuto in acetilene del 20,5%.

Esempio 5

Nell'autoclave serbatoio viene preparata una miscela di monomeri avente la seguente composizione:

etilene % in vol. 19
propilene % in vol. 76,5
acetilene % in vol. 4,5

Nell'autoclave di reazione viene introdotta, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,3 moli di alluminio triesile in 250 cm³ di n-eptano. Si satura questa soluzione alla pressione di 6 ata e a 25°C con la miscela dei monomeri e si inietta poi in autoclave una soluzione di 0,01 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di n-eptano.

Si procede poi all'alimentazione e scarico continuo dei monomeri con una portata 60 Nl ora per due ore.

Il prodotto si presenta sotto forma di soluzione sciropposa, che viene depurata per trattamento con acido cloridrico acquoso. Il prodotto ottenuto viene poi completamente coagulato, filtrato e seccato in vuoto.

Si ottengono in tal modo g 21 di prodotto solido, nero-viola, che, sottoposto a rapide sollecitazioni, mostra comportamento elastico.

L'estratto in tetracloruro di carbonio, che ammonta all'81% del totale, di viscosità intrinseca 1,4, è stato vulcanizzato miscelandolo con 2% di zolfo, 5% di ossido di zinco, 1,5% di Vulcafor MBT, e scaldandolo in pressa a 150°C per 60 minuti. Un provino di tale prodotto vulcanizzato presenta un allungamento a rottura del 400% e un carico di rottura di 0,45 kg/mm².

Esempio 6

Nell'autoclave serbatoio viene preparata la seguente miscela di monomeri:

etilene % in vol. 18
butene-1 % in vol. 80
acetilene % in vol. 2

quindi si riscalda agitando, sino alla tem-

peratura di 170°C. Nell'autoclave di polimerizzazione viene saturata con la miscela dei monomeri, a 6 ata e 25°C una soluzione di 0,012 moli di alluminio triesile in 200 cm³ di n-eptano. Vi si inietta quindi una soluzione di 0,004 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di eptano.

Si procede all'alimentazione e scarico continuo dei monomeri, con una portata di 60 Nl/h, per circa due ore, mantenendo nel reattore una temperatura compresa tra 25 e 35°C. Procedendo poi in modo analogo a quanto descritto, si isolano g 18 di prodotto solido, di aspetto gommoso.

Il copolimero ottenuto risulta per il 70% estraibile con tetracloruro di carbonio a caldo.

La frazione estratta, avente viscosità intrinseca 1,2, mostra all'esame mediante la spettrografia infrarossa la presenza di gruppi metilenici e di insaturazioni.

Il numero di iodio di questa frazione è pari a 41.

La frazione solubile in tetracloruro di carbonio viene vulcanizzata, miscelandola in calandra a 55°C per 15' con il 3, in peso di zolfo, 5% di ossido di zinco (1,3% di Vulcafor ZDC, 1% di Vulcafor MDP, 1% di acido stearico e successivamente mantenendola a 150°C per 60' in pressa a piatti paralleli.

La prova di trazione eseguita su un provino ricavato dal prodotto vulcanizzato, fornisce un carico di rottura di 0,5 kg/mm², un allungamento del 350%.

Il rapporto di rigonfiamento determinato in benzolo a 50°C risulta costante dopo 24 ore ed è pari a 4,1.

40 Esempio 7

Nell'autoclave serbatoio si introduce una miscela di monomeri avente la seguente composizione:

45 etilene % in vol. 18,8
propilene % in vol. 7,4
propano % in vol. 7,2

50 e quindi si scalda a 150°C.

Nell'autoclave di reazione è stata introdotta una soluzione di 0,018 moli di alluminio triesile in 250 cm³ di eptano e circa g 5 di fenilacetilene, che viene saturato a 6 ata a 25°C con la miscela di etilene e propilene. Si inietta quindi una soluzione di 0,006 moli di VOCl₃ di n-eptano.

Si continua ad alimentare e scaricare in continuo la miscela di etilene e propilene con una portata di 100 Nl/h, mentre si ali-

menta in continuo a mezzo di una pompa a soffietto una soluzione eptanica di fenilacetilene, introducendo in totale 0,5 moli di fenilacetilene in 3 ore.

Dopo il tempo suddetto si scarica il prodotto della reazione, che si presenta come una soluzione vischiosa, di colore giallo-arancio.

Il prodotto viene depurato per trattamento con acido cloridrico e coagulazione completa con acetone e metanolo, in atmosfera di azoto. Si isolano così g 33 di copolimero, solido, giallo ocra, avente le caratteristiche di un elastomero non vulcanizzato.

Il prodotto ottenuto viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, in atmosfera di azoto.

L'estratto acetoneico corrisponde al 5,5%; all'esame mediante la spettrografia infrarossa sono nettamente rilevabili in questa frazione bande dovute ai gruppi fenilici, a insaturazione, a gruppi metilici non terminali e a sequenze di gruppi metilenici.

L'estratto in tetracloruro di carbonio corrisponde al 91,8% e presenta viscosità intrinseca 3,9 (in soluzione di tetralina a 135°C). Nello spettro infrarosso sono rilevabili le bande tra 13,2 e 14,35 μ dovute a gruppi fenilici, quella delle insaturazioni a μ, le bande a 8,63 e 8,69 μ dovute ai gruppi metilenici e quella tra 13,6 e 13,9 μ dovute a sequenze di gruppi metilenici.

Il prodotto grezzo viene vulcanizzato miscelandolo in calandra a 50°C per 10' con 4% in peso di zolfo, 5% di ossido di zinco, 1% di Vulcafer ZDC, 0,5% di Vulcafer MBT, e scaldandolo in pressa a piatti paralleli a 160°C per 30'. Le prove di trazione, eseguite su provini standard ASTM D412-51T alla velocità di prova di 25 mm/minuto e alla temperatura di 20°C, forniscono un carico di rottura di 0,2 kg/mm² e un allungamento a rottura del 660%.

La resa elastica a temperatura ambiente è pari al 65% e la durezza (Shore A) è di 56.

La frazione estraibile con tetracloruro di carbonio è stata mescolata in calandra a 40°C, per 15 minuti, con il 3% di zolfo, 5% di ossido di zinco, 1% di acido stearico, 1,5% di Vulcafer MBT e successivamente vulcanizzata in pressa a 150°C per 90 minuti. Un provino sottoposto a trazione, con velocità di 25 mm/minuto, ha presentato le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 0,2 kg/mm²
allungamento a rottura 550%
deformazione residua, determinata secondo le norme ASTM, 30%.

Il rapporto di rigonfiamento, in benzolo a 50°C, raggiunge dopo 24 ore il valore costante di 5.

Effettuando lo stesso tipo di vulcanizzazione ma aggiungendo il 10% di nerofumo MPC si sono ottenute le seguenti caratteristiche:

- deformazione residua % 50
- carico di rottura kg/mm^2 0,75
- allungamento a rottura % 750
- module secante al 200% di allungamento kg/mm^2 0,15

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di copolimeri sostanzialmente lineari ad alto peso molecolare contenenti doppi legami nella catena principale, caratterizzato dal fatto che si sottopone a polimerizzazione, in presenza di un solvente idrocarburico, una miscela almeno ternaria di idrocarburi comprendente etilene, uno o più idrocarburi acetilenici e una o più alfa-olefine, in presenza di catalizzatori, ottenuti da un composto, solubile nel solvente usato nella polimerizzazione, di un metallo di transizione del 4°, 5° e 6° gruppo del sistema periodico e da un composto metallorganico di un metallo del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico stesso.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperatura inferiore a 50°C.

3. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a pressione compresa fra la pressione normale e 20 atm.

4. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore preparato da ossicloruro di vanadio e alluminio triesile.

5. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si sottopone a polimerizzazione una miscela di idrocarburi costituita da etilene, un idrocarburo acetilenico $\text{CH} = \text{CHR}$, dove R è un alchile.

6. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si sottopone a polimerizzazione una miscela di idrocarburi costituita da etilene, un idrocarburo acetilenico $\text{CH} = \text{CR}$ dove R è un arile, e un'alfa-olefina $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, dove R è un alchile.

7. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si sottopone a polimerizzazione una miscela di idrocarburi contenente etilene, acetilene e propilene.

8. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si sottopone a polime-

rizzazione una miscela di idrocarburi contenente etilene, acetilene e butene-1.

9. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si sottopone a polimerizzazione una miscela di idrocarburi contenente etilene, fenilacetilene e propilene.

10. Procedimento come da riv. precedenti caratterizzato dal fatto che gli idrocarburi sottoposti a polimerizzazione sono mescolati con idrocarburi saturi non polimerizzabili.

11. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, contenenti doppi legami nella catena principale, di almeno tre idrocarburi, comprendenti etilene, uno o più idrocarburi acetilenici ed una o più alfa-olefine.

12. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, contenenti doppi legami nella catena principale dell'etilene, di un idrocarburo acetilenico $\text{CH} = \text{CR}$, dove R può essere H o un alchile o di un'alfa-olefina $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, dove R è un alchile.

13. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, contenenti doppi legami nella catena principale, dell'etilene, di un idrocarburo acetilenico $\text{CH} = \text{CR}$ dove R è un arile e di un'alfa-olefina $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, dove R è un alchile.

14. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, contenenti doppi legami nella catena principale, dell'etilene, acetilene e propilene.

15. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, contenenti doppi legami nella catena principale, dell'etilene, acetilene e butene-1.

16. Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare contenenti doppi legami nella catena principale, dell'etilene, fenilacetilene e propilene.

17. Copolimeri dell'etilene, acetilene e propilene, come da riv. 14, aventi, in toluolo a 30°C, viscosità intrinseca maggiore di 1.

18. Copolimeri dell'etilene, fenilacetilene e propilene, come da riv. 16, aventi, in tetralina a 135°C, viscosità intrinseca maggiore di 2.

19. Elastomeri vulcanizzati ottenuti dai copolimeri della rivendicazione 11.

20. Elastomeri vulcanizzati, aventi resa elastica superiore al 50% ottenuti dai copolimeri della riv. 14.

21. Elastomeri vulcanizzati, aventi resa elastica superiore al 50% ottenuti dai copolimeri della riv. 16.

22. Articoli formati, come fili, fogli, tubi ecc. costituiti da o contenenti gli elastomeri vulcanizzati di cui alle riv. precedenti.

Prezzo L. 400