

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero

dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI

Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE N. 566913

- classe

C08f1

u 117

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

Inventori designati: Natta Giulio, Mazzanti Giorgio, Boschi Giorgio

Data di deposito: 11 luglio 1956

Data di concessione: 21 settembre 1957

Copolimeri lineari insaturi ad alto peso molecolare e procedi-
mento per la loro preparazione

In un precedente brevetto della richiedente (dom. brev. ital. 4006 del 18.3.55) è stata descritta la preparazione di copolimeri di diolefine con alfa-olefine alifatiche, particolarmente con butene e pentene.

5 In detto procedimento si faceva uso di catalizzatori a base di composti clorurati del titanio, specie tetracloruro di titanio, e alluminio-alchili, in particolare alluminio trietilene e alluminio triesile.

10 I catalizzatori ottenuti da questi composti risultano eterogenei, contenendo parti aventi diversa stereospecificità.

Ciò portava alla conseguenza che il prodotto della polimerizzazione era costituito da miscele di omeo-polimeri con copolimeri, in molti casi con gran prevalenza dei primi, che erano generalmente cristallini.

20 I copolimeri presenti erano di solito costituiti da miscele aventi composizioni molto diverse e pertanto risultavano spesso inadatti alla produzione di elastomeri aventi buone caratteristiche, soprattutto appariva insoddisfacente la resa elastica.

25 Il procedimento era applicato in modo particolare e miscele di monomeri costituite da butene o pentene come monoolefine, e da butadiene pentadiene 1,3 o esadiene 1,5, come diolefine.

30 In nessun caso si erano ottenuti copolimeri con etilene.

35 Si è ora trovato che risultati molto più soddisfacenti nella polimerizzazione delle monoolefine con diolefine possono essere ottenuti usando catalizzatori preparati da certi altri composti di metalli di transizione e da alluminio-

alchili, particolarmente i catalizzatori del tipo di quelli descritti in un altro brevetto della richiedente (dom. di brev. ital. 18.119 del 23-12-55) per la preparazione di copolimeri di più mono-olefine fra loro.

40 E' da mettere in evidenza che l'ottenimento di copolimeri di mono-olefine con diolefine è cosa assai più ardua che non l'ottenimento di copolimeri delle mono-olefine fra loro, e che particolarmente difficile è l'ottenimento di copolimeri a partire da miscele contenenti anche 45 etilene, specialmente nel caso che le miscele medesime contengono più di due componenti.

50 Con i catalizzatori sopra indicati risulta invece possibile ottenere, per esempio copolimeri, di etilene con una o più olefine del tipo RCH-CH₂ e con diolefine, copolimeri che non sarebbe assolutamente possibile ottenere con rendimenti pratici operando secondo il primo brevetto citato.

55 Operando secondo questo brevetto si otterrebbero infatti, con dette miscele, essenzialmente miscele di polimeri, contenenti solo piccole quantità di copolimeri.

60 I catalizzatori usati di preferenza nel secondo brevetto citato, per la preparazione di copolimeri delle mono-olefine fra loro, erano ottenuti da composti di metalli di transizione solubili nel solvente idrocarburico usato nella polimerizzazione, particolarmente da ossicloruro di 65 vanadio e da alluminio alchili, particolarmente da alluminio triesile; questi sono i catalizzatori che si prestano in modo particolare anche per la preparazione di copolimeri con diolefine 70 contenenti quantità variabili, entro certi limiti

a piacere, di diolefine combinate.

Fra le diolefine che possono essere copolimerizzate per mezzo dei catalizzatori detti si distinguono in modo particolare le diolefine coniugate aventi un doppio legame vinilico, e fra di esse in specie l'isoprene.

La polimerizzazione delle miscele di monomeri può essere condotta a temperatura relativamente bassa, anche inferiore ai 50°, e preferibilmente in presenza di un solvente idrocarburico anidro inerte.

I prodotti vengono isolati dalla massa di reazione e purificati con metodi analoghi a quelli già descritti in precedenti brevetti. I risultati ottenibili saranno esposti negli esempi.

E' qui interessante rilevare come, attraverso determinazioni di solubilità accompagnate da esami chimico-fisici, si possa stabilire il fatto che i prodotti ottenuti siano realmente dei copolimeri e determinarne la composizione.

Se per esempio si fraziona a caldo in atmosfera di azoto il prodotto ottenuto dalla polimerizzazione di miscele del propilene con isoprene, come nell'esempio 1, impiegando nell'ordine acetone, etere eptano o tetracloruro di carbonio, si estraggono successivamente il 7, il 53 e 40% del podotto, nessun residuo restando dopo il trattamento con eptano. Se si tratta in modo analogo un polimero ottenuto in condizioni analoghe da solo propilene, si ha un residuo all'estrazione eptanica dell'11%, questo residuo è altamente cristallino all'esame con raggi X, ed una rilevante cristallinità (dell'ordine del 50%) presenta anche l'estratto con eptano.

L'estratto eptanico del prodotto di polimerizzazione della miscela propilene-etilene risulta invece soltanto debolmente cristallino (circa il 15%); si può concludere che operando nelle condizioni descritte nell'esempio 1 non si ottiene polimero altamente cristallino del propilene, e che il prodotto di reazione è effettivamente costituito da un copolimero.

Nel caso del prodotto ottenuto per polimerizzazione di miscele ternarie contenenti etilene come per esempio la miscela etilene-propilene-isoprene, tutte le frazioni ottenibili per estrazione con solventi risultano amorfe ai raggi X.

In tutti i prodotti di polimerizzazione, secondo il presente brevetto, di miscele contenenti isoprene si possono rilevare mediante esame nell'infra-rosso le bande dovute a insaturazione a 6μ, le bande dovute a doppi legami di tipo vinilidenico a 11,25μ (attribuibili a unità monomeriche dell'isoprene polimerizzate con concatenamento 3,4) e le bande dovute alla presenza di doppi legami interni (attribuibili a unità monomeriche dell'isoprene polimerizzate con

concatenamneto 1,4).

Ad un esame nell'infra-rosso dei prodotti ottenuti per polimerizzazione di miscele ternarie etilene-propilene-isoprene, si possono inoltre rilevare bande, dovute a gruppi metilici isolati, non terminali a 8,63 e 8,69μ e quelle dovute a sequenze di gruppi metilenici, tra 13,6 e 13,9μ.

Un'altra indicazione del fatto che i prodotti ottenuti secondo il presente brevetto sono effettivamente dei copolimeri è data dal confronto delle caratteristiche meccaniche di provini con essi ottenuti, con quello di provini preparati da miscele artificiali di polimeri.

Nella tabella 1 si riportano, ad esempio, i risultati di una prova di trazione eseguita sui due tipi di prodotti usando provini preparati secondo le norme ASTM ed un apparecchio tipo AMSLER, con una velocità di allontanamento dei morsetti di 25 mm al min. Provini ottenuti dal copolimero etilene-propilene-isoprene, secondo l'esempio 2, sono confrontati con provini ottenuti da una miscela preparata per coprecipitazione di un copolimero etilene propilene e di un poliisoprene; il tenore di poliisoprene nella miscela era eguale a quello delle unità monomeriche derivanti da isoprene nel copolimero su indicato.

Il confronto con una miscela di omeo-polimeri dell'etilene, propilene e isoprene non è possibile, in quanto i componenti di una simile miscela non risultano compatibili fra loro.

Prodotto	Carico di rottura a trazione $\frac{kg}{mm^2}$	Allungamento a rottura
Copolimero etilene-propilene-isoprene	0,22	940%
Miscela copolimero etilene-propilene e poliisoprene	0,05	1620%

I dati della tabella dimostrano come il prodotto ottenuto dalla miscela di polimeri abbia praticamente delle caratteristiche meccaniche di gran lunga inferiore a quelle del copolimero.

Una ulteriore dimostrazione del fatto che i prodotti ottenuti secondo il presente brevetto sono realmente dei copolimeri contenenti doppi legami nelle monomolecole è data dal fatto che è possibile vulcanizzarli con i metodi noti per gli elastomeri insaturi, come sarà illustrato negli esempi.

E' interessante rilevare che si sono potuti vulcanizzare anche i prodotti grezzi, non frazionati.

I prodotti di vulcanizzazione sono elastico-

meri dotati di buone proprietà; ciò vale particolarmente per i copolimeri contenenti etilene i quali presentano in particolare delle rese elastiche che sono più alte di quelle dei prodotti ottenuti da copolimeri non contenenti etilene, e più alti, in generale, di quelle degli elastomeri sintetici a bassa insaturazione, già largamente noti, come per esempio la gomma butile.

10 I valori della resa elastica determinati a 25° con un apparecchio Pirelli del tipo Goodyear-Haley risultano:

copolimero etilene-propilene isoprene (es. 2)	60-65%
15 copolimero propilene-isoprene (es. 1)	20%
gomma butile	17%

Si ha così la possibilità di ottenere prodotti con proprietà elastomeriche anche da copolimeri contenenti modeste percentuali di diolefine (meno del 20%) e costituito per il resto da olefine di basso costo.

Esempio 1

25 In un autoclave a coasse della capacità di 2 100 cm³, previamente deareato si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,024 moli di alluminio triesile in 350 cm³ di n-eptano. Si aggiungono poi 0,4 moli di isoprene (Phillips, pure grado) e una miscela di propilene e propano contenente 5,8 moli di propilene e 0,7 moli di propano. Si scalda, agitando sino a 50°C e si inietta, sotto pressione di azoto, una soluzione di 0,004 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di eptano. Dopo circa 1 ora e 30 minuti si iniettano altre 0,3 moli di isoprene. Dopo circa 3 ore dall'inizio della prova, si scarica il prodotto della reazione, che si presenta come una soluzione vischiosa. Il prodotto viene depurato dalle sostanze inorganiche presenti per trattamento in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso.

40 Si ha separazione di due fasi e la fase eptanica viene nuovamente trattata con acido cloridrico e poi più volte con acqua.

45 Infine il prodotto viene completamente coagulato, per trattamento con eccesso di una miscela di acetone e metanolo. Il prodotto seccato nel vuoto a caldo ammonta a g. 30 di solito, bianco, di aspetto gommoso.

50 Esso viene frazionato per estrazione in estrattore Kumagawa in atmosfera di azoto, impiegando nell'ordine, acetone, etere eptano.

55 L'estratto acetoneo corrisponde al 6,4%, ed è costituito da prodotti oleosi, a basso peso molecolare, che all'esame mediante la spettrografia infrarossa mostrano contenere unità monomeriche di propilene e isoprene.

60 L'estratto etero, corrisponde al 53,6% ed è

un solido di aspetto gommoso amorfo all'esame con i raggi X.

Il residuo all'estrazione etera, che risulta completamente estraibile con n-eptano a caldo è un solido, avente viscosità intrinseca 1,9 in soluzione di tetralina a 135°C. 65

Questa frazione presenta, all'esame con i raggi X, una cristallinità del 15%.

Nello spettro infrarosso dell'estratto etero e dell'estratto eptanico compaiono, oltre alle bande dovute a gruppi metilici isolati non terminali, le bande delle insaturazioni a 6μ le bande dovute a doppi legami vinilidenici e doppi legami interni. 70

In base all'esame mediante la spettrografia infrarossa si può calcolare un contenuto di isoprene nell'estratto etero di circa il 15%, e nell'estratto eptanico di circa il 10%. Il copolimero grezzo ottenuto secondo il presente esempio è stato mescolato in calandra a 50°C per 10 minuti con il 5% di zolfo, 2% di antiossidante e 2% di Vulcafer TMT e stampato poi in pressa a 160°C per 40 minuti. 75 80

Provini ottenuti dal prodotto vulcanizzato sottoposti a trazione con una velocità di 25 mm/minuto, hanno dato: 85

carico di rottura	0,5 kg/mm ²	
allungamento a rottura	625%	
modulo secante al 100% di allungamento	0,19 kg/mm ²	90
modulo secante al 200% di allungamento	0,23 kg/mm ²	
deformazione a rottura, determinata secondo le norme ASTM	65%	95

Esempio 2

In un autoclave a scosse della capacità di circa 2 litri, impiegato quale serbatoio, viene introdotta una miscela avente la seguente composizione in volume: 100

propilene	83,5%
etilene	8%
propano	8,5%

Questo autoclave viene poi riscaldato, agitando, sino ad una temperatura tale da avere tutti i componenti allo stato gassoso. 105

In un altro autoclave a scosse, della capacità di 2100 cm³ previamente deareato, si introduce, in atmosfera di azoto una soluzione di 0,018 moli di alluminio triesile in 400 cm³ di n-eptano e g 27 di isoprene.

Si fa passare poi nell'autoclave di reazione, mantenendolo in agitazione, una parte dei gas contenuti nel serbatoio, sino ad una pressione dopo saturazione, di 7 ata. 115

Nell'autoclave di polimerizzazione si inietta poi una soluzione di 0,003 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di n-eptano. Si mantiene l'autoclave in agi- 120

tazione, a temperatura ambiente, per circa 30 minuti; si introduce quindi, sotto pressione di azoto, una soluzione di 13 g di isoprene in 50 cm³ di eptano e si aggiunge ancora della miscela etilene-propilene sino a riportare la pressione a 7 ata.

Dopo circa 1 ora dall'inizio della prova si scarica il prodotto della reazione, che si presenta come una soluzione vischiosa. Il prodotto viene depurato e isolato in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1.

Si ottengono così g 35 di polimero solido, bianco, avente le caratteristiche di un elastomero non vulcanizzato. Il prodotto ottenuto presenta in soluzione di tetralina a 135°C, una viscosità intrinseca di 4,2 corrispondente ad un peso molecolare di circa 300.000, e un numero di iodio, determinato secondo Gallo, Wiese e Nelson, eguale a 40, corrispondente ad un tenore di isoprene del 10,7%.

All'esame nell'infrarosso non sono rilevabili le bande a 10,03 e 11,90 μ dovute a cristallinità di polipropilene.

E' anche assente l'assorbimento a 13,70 dovuto a cristallinità di polietilene.

A 11,25 è rilevabile la presenza di un assorbimento dovuto a doppi legami vinilidenici, al quale corrisponde una banda di insaturazione a circa 6 μ.

Il copolimero ternario ottenuto è frazionato per estrazione a caldo con solventi, in atmosfera di azoto, impiegando successivamente etere ed eptano.

La frazione solubile in etere corrisponde al 36% ed è costituita da un prodotto solido, gommoso, amorfo all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 1,7.

Il residuo all'estrazione eterea è completamente estraibile con eptano ed è solido, amorfo all'esame con i raggi X.

Questa frazione è stata vulcanizzata mescolandola in calandra per 10 minuti a 50°C con 3% di zolfo, 2% di Vulcafor ZDC, 2% di Vulcafor MBT e 2% di Vulcafor TMT e stampandola poi in pressa a 180°C per 15 minuti. I provini ottenuti hanno dato in prove di trazione, eseguite con le modalità indicate:

- carico di rottura 0,3 kg/mm²
- allungamento a rottura 480%
- deformazione a rottura 60%

Esempio 3

In un autoclave a scosse che funge da serbatoio si introduce una miscela avente la seguente composizione, in volume:

- propilene 78%
- propano 10%
- etilene 12%

Si scalda poi, agitando, sino a una temperatura tale che tutti i componenti si trovino allo stato gassoso.

Nell'autoclave di polimerizzazione si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,025 moli di alluminio trietile in 400 cm³ di eptano e g 14 di isoprene. Si aggiungono poi g 220 di propilene, g 6 di etilene e g 31 di propano. Dopo agitazione si ha in tal modo una pressione di 6 ata a 30°C, e l'etilene e il propilene sono presenti nella fase gassosa in un rapporto molare propilene/etilene di circa 10/1.

Si inietta allora nell'autoclave, mantenendolo in agitazione, una soluzione di 0,006 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di n-eptano.

Allo scopo di mantenere praticamente costante la concentrazione dei monomeri si introduce in modo continuo la miscela di etilene e propilene contenuta nel serbatoio, mantenendo la pressione tra 6 e 7 ata. In tal modo il rapporto molare tra propilene ed etilene presenti nella fase gassosa dell'autoclave di reazione varia tra 10/1 e 12/1. Inoltre, dopo circa 15 minuti dall'inizio della polimerizzazione, si inietta una soluzione di 23 g di isoprene in 50 cm³ di eptano.

Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa un'ora a temperature comprese tra 30 e 45°C e si scarica poi il prodotto della reazione, dal quale, procedendo in modo analogo a quanto già descritto, si isolano g 35 di polimero solido, di aspetto gommoso che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde all'8% ed è costituito da copolimeri a basso peso molecolare.

L'estratto etereo corrisponde al 56% ed è un solido, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione presenta, in soluzione di toluolo a 30°C, una viscosità intrinseca di 1,85.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa sono nettamente rilevabili la banda dei doppi legami vinilidenici a 11,25 μ e la corrispondente banda delle insaturazioni a circa 6 μ. E' pure rilevabile la presenza di unità monomeriche di isoprene, polimerizzate con concatenamento 1,4. Sono pure presenti le bande dei gruppi metilici e quelle corrispondenti a sequenze di gruppi metilenici.

In base all'esame dello spettro infrarosso si può calcolare approssimativamente la seguente composizione:

- isoprene 8%
- propilene 65%
- etilene 27%

Il residuo all'estrazione eterea risulta completamente estraibile con eptano a caldo e presenta uno spettro infrarosso analogo a quello sopra descritto. Questa frazione ha però un contenuto

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

di is
prece
Esem
5 In
2100
una
in 2
10 aggi
e suc
clave
li di
minu
15 isopr
ne ri
Do
ranter
da 2
20 meri
dotto
Al
si ril
riche
ment
25 non
grup
Il
ro to
30 prece
tenor
seca
Il
per l
35 di zi
for Z
zato
minu
40 Da
cità
prod
dati:
ca
all
de
Su
il rap
anal
Eng.
50 come
50°C
brio,
a 7.
55
I.
limer
lecol
60

di isoprene e propilene inferiore a quello della precedente.

Esempio 4

5 In un autoclave a scosse della capacità di 2100 cm³ si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 200 cm³ di n-eptano, e g 14 di isoprene. Si
10 aggiungono g 150 di propilene e g 10 di etilene, e successivamente si inietta, mantenendo l'autoclave in agitazione, una soluzione di 0,007 moli di VOCl₃ in 50 cm³ di eptano. Dopo circa 40 minuti dall'inizio, si introducono altri 14 g di
15 isoprene e g 4 di etilene. Questa operazione viene ripetuta dopo circa 2 ore dall'inizio.

Dopo circa 4 ore dall'inizio della prova, durante la quale la temperatura in autoclave varia da 25 a 35°C, si scarica il prodotto della polimerizzazione, dal quale si isolano g 52 di prodotto solido, bianco, di aspetto gommoso.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa si rilevano bande attribuibili a unità monomeriche di isoprene polimerizzate con concatenamento 3,4, la banda dei gruppi metilici isolati, non terminali e quelle dovute a sequenze di gruppi metilenici.

Il numero di iodio, determinato sul copolimero totale, secondo il metodo citato negli esempi precedenti, è uguale a 19, corrispondente ad un tenore di isoprene del 5,1%, e la viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C è 3,9.

Il copolimero grezzo, miscelato in calandra per 10' a 50°C con il 2% di zolfo, 5% di ossido di zinco, 1% di acido stearico, 1,5% di Vulcafor ZDC, 1% di Vulcafor MET, è stato vulcanizzato mantenendolo in pressa a 150°C per 80 minuti.

40 Dalle prove di trazione eseguite con una velocità di 50 mm/minuto su provini ricavati dal prodotto vulcanizzato si ottengono i seguenti dati:

carico di rottura 0,5 kg/mm²
45 allungamento a rottura 740%
deformazione a rottura 70%

Sul prodotto vulcanizzato è stato determinato il rapporto di rigonfiamento, operando in modo analogo a quanto descritto da J. P. Flory (Ind. Eng. Chem., 38, 417 (1946)), ma impiegando
50 come solvente il benzolo a una temperatura di 50°C. Dopo circa 30 ore si raggiunge l'equilibrio, con un rapporto di rigonfiamento eguale a 7.

55 RIVENDICAZIONI

60 1. Procedimento per la preparazione di copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, sostanzialmente esenti da omeopolime-

ri, di una o più olefine CH₂ = CHR, dove R è idrogeno o un radicale alchilico, con diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, consistente nel mettere a contatto la miscela dei monomeri, in presenza di un solvente inerte, con un catalizzatore ottenuto da un composto, solubile nel solvente stesso, di un metallo di transizione del 4°, 5° o 6° gruppo del sistema periodico, e da un composto metallorganico di un metallo del 2° e 3° gruppo del sistema periodico stesso.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui si impiega un catalizzatore ottenuto da un ossicloruro di un metallo di transizione del 4°, 5° o 6° Gruppo del sistema periodico e da un composto metallorganico di un metallo del 2° e 3° gruppo del sistema periodico stesso.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui si impiega un catalizzatore ottenuto da ossicloruro di vanadio VOCl₃, e da un composto alluminio-alchilico.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, in cui il composto alluminio-alchilico impiegato nella preparazione del catalizzatore è alluminio triesile.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la polimerizzazione è condotta a temperature comprese fra 20 e 80°.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore usato è preparato per aggiunta del composto del metallo di transizione sciolto nel solvente al composto metalloalchilico sciolto nel solvente, in presenza della miscela dei monomeri da polimerizzare.

7. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la miscela dei monomeri è costituita da propilene e isoprene.

8. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la miscela dei monomeri è costituita da etilene, propilene e isoprene.

9. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la miscela dei monomeri contiene anche paraffina.

10. Copolimeri solidi, amorfi, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, di una o più olefine CH₂ = CHR, in cui R è idrogeno o un gruppo alchilico, con diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 6.

11. Copolimeri solidi, amorfi, sostanzialmente lineari del propilene con isoprene.

12. Copolimeri solidi, amorfi, sostanzialmente lineari, dell'etilene, propilene e isoprene.

13. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione

65

70

75

80

85

90

95

110

105

110

115

120

dei copolimeri delle rivendicazioni 11 e 12. costituiti da o contenenti gli elastomeri di cui
14. Articoli formati, come fili, fogli, tubi, ecc. alla rivendicazione precedente.

Prezzo L. 280