

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

638656

Classe

U 334 C 08 d

**Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano***Inventori designati: Giulio Natta e Giorgio Mazzanti**Data di deposito: 24 ottobre 1960**Data di concessione: 18 aprile 1962***Perfezionamenti nei procedimenti di preparazione di copolimeri olefinici**

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento perfezionato per la preparazione di copolimeri elastomerici dell'etilene con le alfa olefine superiori, specie con propilene e butene-1, in presenza di catalizzatori a base di composti del vanadio solubili in idrocarburi e composti alluminio alchilici.

La possibilità di ottenere copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, dell'etilene con le alfa-olefine superiori, in particolare con il propilene e con il butene-1, per polimerizzazione in presenza di particolari sistemi catalitici metallorganici è nota.

Nel brevetto italiano N. 554.803 della richiedente sono stati indicati per questo scopo catalizzatori preparati da composti metallorganici, particolarmente composti alluminio alchilici, e da composti di metalli di transizione, particolarmente da composti di vanadio, solubili nel mezzo in cui avviene la copolimerizzazione.

I catalizzatori impiegabili secondo il brevetto citato, possono essere raggruppati in due tipi fondamentali. Al primo tipo appartengono, ad esempio, i catalizzatori preparati da composti alluminio alchilici e da composti alogenati di vanadio, solubili in idrocarburi, come il tetracloruro o l'ossitricloruro.

Nel secondo tipo sono inclusi i sistemi catalitici preparati da composti metallorganici, come gli alluminio-dialchilmonoalogenuri, e da composti di vanadio nei quali almeno una parte delle valenze del metallo è saturata da gruppi organici, come gruppi alcossilici, o gruppi acetilacetonicici.

I catalizzatori del primo presentano un'atti-

vità molto elevata che, pur diminuendo con il tempo, si mantiene ancora soddisfacente anche dopo tempi relativamente lunghi della preparazione. Di conseguenza, impiegando questi sistemi catalitici, è possibile produrre copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, dell'etilene con le alfa-olefine superiori con rese molto elevate rispetto al catalizzatore impiegato. Particolarmente, nel caso che si effettui la polimerizzazione in assenza di un solvente organico inerte, è possibile, impiegando i catalizzatori preparati da  $VCl_4$  o  $VOCl_3$ , ottenere in breve tempo produzioni di copolimero dell'ordine di 1000 parti in peso per parte in peso di catalizzatore usato.

Se per la copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche, si impiegano catalizzatori del secondo tipo, preparati ad esempio da un alluminio dietilmonoalogenuro e da acetilacetoni di vanadile o da ortovanadati d'alchile, si ottengono copolimeri grezzi dai quali, mediante frazionamento per estrazione con solventi bollenti, usando in successione per esempio acetone, etere etilico, n-esano, n-eptano, è possibile ottenere frazioni aventi fra di loro composizioni più prossime che nel caso delle frazioni ottenibili dai copolimeri grezzi preparati con i catalizzatori del primo tipo.

L'impiego di sistemi catalitici preparati da ortovanadati o acetilacetoni appare però poco conveniente, perchè le quantità di copolimero ottenibili per unità di peso di catalizzatore sono molto inferiori a quelle che si ottengono impiegando i catalizzatori del primo tipo.

Infatti i catalizzatori preparati da acoolati o

acetilacetoni di vanadile presentano, quando impiegati a temperature intorno a quella ambiente o superiori, un'attività iniziale molto inferiore e inoltre la loro attività decresce col tempo più rapidamente di quello che si verifica con sistemi catalitici preparati da  $VCl_4$  o da  $VOCl_3$ .

Noi abbiamo ora trovato che, nella copolimerizzazione dell'etilene con le alfe-olefine superiori, in presenza di certi catalizzatori ottenuti da composti del vanadio del secondo tipo suaccennato, a temperatura ambiente o superiore, è possibile ottenere risultati notevolmente migliori, per quanto riguarda la quantità di copolimero ottenibili per unità di peso di catalizzatore, se si opera in presenza di particolari sostanze complessabili.

La presente invenzione riguarda appunto un procedimento migliorato per la copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche a temperature intorno all'ambiente, in presenza di catalizzatori preparati da triacetilacetoni di vanadio, triaccolati di vanadile,  $VO(OR)_3$ , o alogeno alcolati di vanadile,  $VO(OR)_2X$  o  $VOORX_2$ , in cui R è un gruppo alchilico e X è un alogeno, F, Cl, Br o I, e da alluminiodialchil monoalogenuri, addizionati di particolari composti complessibili, capaci di associarsi con legami di tipo dativo ai composti metallorganici di alluminio. Questi particolari composti complessabili possono essere scelti fra gli eteri o tioeteri contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

Tra i composti complessabili impiegabili nel procedimento oggetto del presente trovato risultano particolarmente convenienti il diisopropiletere, il diisoamiletere, l'anisolo, il difeniletere, il dibenziletere, il difenilsolfuro e il diisopropilsolfuro.

L'aggiunta dei composti complessabili aumenta l'attività del catalizzatore e soprattutto fa sì che questa attività diminuisca con il tempo in modo molto meno pronunciato di quello che si verifica in assenza di agenti complessabili: ne risulta un sensibile aumento del rendimento in copolimero rispetto al catalizzatore.

Nella tabella 1 vengono confrontate a titolo di esempio le quantità di copolimero etilene-propilene che si ottengono in 18 minuti di polimerizzazione, con eguali quantità di catalizzatori diversamente invecchiati, preparati da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetoni di vanadio, in presenza e in assenza di un agente complessabile costituito da diisopropiletere o anisolo. Come risulta dalla Tabella, le quantità di copolimero ottenibili con un catalizzatore non invecchiato contenente l'agente complessabile sono un poco più elevate di quelle ottenibili con lo stesso catalizzatore non contenente l'agente complessabile. Risulta evidente che i catalizzatori preparati in assenza di agenti complessabili perdono molto più rapidamente attività con il tempo.

A parità di tempo di invecchiamento del catalizzatore le quantità di copolimero ottenute sono più che doppie quando si impiegano catalizzatori contenenti tali agenti complessabili. L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra dialchilmonoalogenuro di alluminio e composto del vanadio impiegati nella preparazione del catalizzatore. Noi abbiamo trovato che impiegando per esempio alluminio dietil monocloruro e triacetilacetoni di vanadio o un triaccolato di vanadile, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di  $AlR_2Cl$  e le moli di composto del vanadio è compreso tra 2 e 10, preferibilmente tra 4 e 6.

TABELLA 1

45	Confronto fra le quantità di copolimero etilene-propilene ottenute con catalizzatori preparati da $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $VAc_3$ (triacetilacetoni divanadio) con e senza l'aggiunta agenti complessabili.	105
50	Condizioni di polimerizzazione: moli $C_3H_6$ /moli $C_2H_4$ nella miscela gassosa di alimentazione = 4; $C_2C_4$ , moli per cento nel copolimero = $53 \pm 2$ ; temperatura = $25^\circ C$ ; pressione = 1 ata; moli $Al(C_2H_5)_2Cl$ = 0,007; rapporto moli $Al(C_2H_5)_2$ /moli $VAc_3$ = 5	110
55	Solvente di polimerizzazione: 350 cc di n-eptano.	115
60	Tempo in minuti intercorrente tra la preparazione del catalizzatore e il suo impiego	g copolimero prodotti g $VAc_3$ in 18 minuti 120

	Catalizzatore preparato da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{VAc}_3$	Catalizzatore preparato da : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{VAc}_3 +$ etere isopropilico	Catalizzatore preparato da : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{VAc}_3 +$ anisolo	
5				65
	0	22	23	
	5	4,4	8,2	
	15	2,0	4,8	
10	30	1,2	3,0	70

15 Le massime attività si ottengono per catalizzatori nei quali il rapporto moli  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ /moli composto di vanadio è molto vicino a 5.

20 L'effetto favorevole dovuto alla presenza di composti complessabili è notevole e si rileva già per tenori molto bassi. Un notevole aumento della quantità di copolimero prodotto si ha già per aggiunta di agenti complessabili, come il di-isopropil-etere, in quantità comprese tra 0,01 e 0,1 moli per mole di alluminio dialchil monoalogenuro.

25 Però la quantità di agente complessabile può variare entro limiti abbastanza ampi, ad esempio tra 0,01 e 2 moli per mole di alluminio dialchil monoalogenuro.

30 I migliori risultati si ottengono per quantitativi di agente complessabile compresi tra 0,05 e 1,0 mole per mole di  $\text{AlR}_2\text{X}$ . Il procedimento può essere realizzato in vari modi, per es. mescolando il composto complessabile con l'alogenuro di alluminio alchile in un solvente, ag-  
35 giungendo quindi la miscela ad una soluzione del composto di vanadio, ed infine mettendo a contatto il tutto con i monomeri; oppure, e preferibilmente, si mescola la sostanza complessabile con l'alogenuro di alluminio alchile e poi  
40 si mescola il tutto col composto di vanadio in presenza dei monomeri.

45 Quest'ultimo modo di procedere risulta particolarmente conveniente per l'ottenimento di copolimeri aventi una più ristretta distribuzione di pesi molecolari.

50 La polimerizzazione può essere condotta in continuo, fornendo periodicamente o in continuo nuovo agente catalitico al sistema, e mantenendo costante il rapporto fra le concentrazioni dei monomeri nella fase liquida in cui avviene la polimerizzazione. Questo risultato può essere raggiunto alimentando in continuo una miscela di monomeri a composizione costante. Nel caso si operi in assenza di solvente,  
55 si può anche alimentare in continuo etilene in un eccesso di propilene, mantenendo costante la pressione e le temperature.

60 Il fatto che per aggiunta di eteri o tioeteri si potessero realizzare notevoli incrementi della produzione nella copolimerizzazione dell'etile-

ne con le alfe-olefine, effettuata in presenza di catalizzatori preparati da monoalogenuri di dialchilalluminio e acetilacetato di vanadio o trialcolati o alogeno-alcolati di vanadile, non era noto fino ad ora e non poteva essere prevedibile in base a quanto fino ad ora noto. Ciò appare evidente particolarmente se si tiene conto del fatto che l'aggiunta, ai sistemi catalitici sopra indicati, di altre basi organiche secondo Lewis, come ad es. piridina (che attiva i sistemi catalitici a base di alogenuri di metalli di transizione e alchili metallici), anziché aumentarne l'attività, provoca una diminuzione nella produzione di copolimero o addirittura inibisce completamente la copolimerizzazione.

La copolimerizzazione secondo il procedimento oggetto del presente trovato, può essere effettuata in presenza di solventi inerti, costituiti da idrocarburi alifatici, come ad es. n-eptano, siottano o idrocarburi aromatici, come ad es. benzolo, toluolo.

La copolimerizzazione può anche essere effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella alfa-olefina superiore da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Il processo in oggetto viene condotto convenientemente intorno alla temperatura ambiente. Si può tuttavia operare, con risultati non molto diversi entro limiti abbastanza vasti, fra  $0^\circ$  e  $125^\circ$ , preferibilmente fra  $20^\circ$  e  $80^\circ$ .

Copolimeri completamente amorfi dell'etilene con le alfe-olefine superiori, particolarmente con propilene o con butene-1, sono in genere ottenuti con un contenuto di etilene nel grezzo non superiore al 70% in peso.

Per ottenere questo risultato è necessario mantenere determinati rapporti di composizione della miscela dei monomeri durante la copolimerizzazione. Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con il propilene, è conveniente che durante la copolimerizzazione, il rapporto tra le moli di propilene e le moli di etilene nella fase liquida reagendo sia uguale o superiore a 4. Qualora si operi in presenza di un solvente idrocarburico, ciò corrisponde

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

ad avere, in condizioni di equilibrio, nel preferito intervallo di temperatura sopraindicato, un rapporto tra le moli di propilene e quelle di etilene, nella fase gassosa presenta nell'apparecchio di reazione, uguale o superiore a 1.

5 Nel caso che si vogliono preparare copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare dell'etilene con il butene-1, è necessario che durante durante la copolimerizzazione il rapporto tra 10 le moli di butene e le moli di etilene presenti nella fase liquida reagente, sia uguale o superiore a 25. Qualora si operi in presenza di solventi idrocarburi, ciò corrisponde ad avere in condizioni di equilibrio, nel preferito intervallo di temperatura sopraindicato, un rapporto 15 tra le moli di butene-1 e quelle di etilene nella fase gassosa, uguale o superiore a 1,8.

Operando secondo le condizioni che sono stati genericamente indicate più sopra e secondo 20 quando dettagliatamente riportato negli esempi, è possibile ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con le alfe-olefine superiori, specie propilene e butene-1, i quali se frazionati mediante estrazione successiva con liquidi bollenti aventi 25 crescente capacità solvente, forniscono frazioni aventi composizione molto prossima.

Così ad esempio effettuando la copolimerizzazione dell'etilene con il propilene con un catalizzatore preparato da triacetilacetato di vanadio, alluminio dietil monocloruro ed etere diisopropilico alla temperatura di 25°, in presenza di benzolo come solvente e mantenendo 30 nella fase gassosa un rapporto moli propilene/moli etilene=3, si ottiene un copolimero lineare ad alto peso molecolare, amorfo 35 all'esame con i raggi X, che contiene 51% in moli di etilene.

Il copolimero grezzo è completamente estraibile con n-esano bollente e dal frazionamento di 40 questo copolimero, effettuato ad esempio mediante estrazione con solventi bollenti ed impiegando nell'ordine acetone, etere e n-pentano, si rileva che le frazioni prevalenti sono quelle estraibili con etere etilico e n-pentano, solventi 45 bollenti circa alla stessa temperatura.

La composizione delle diverse frazioni determinata per via rimorchimica, differisce soltanto di poche unità % da quelle del copolimero grezzo.

50 In particolare l'estratto etereo contiene il 46% in moli di etilene, l'estratto pentanico il 50% ed il residuo solubile in esano il 57% in moli di etilene.

Effettuando la copolimerizzazione etilene-propilene con lo stesso catalizzatore e nelle stesse 55 condizioni sopra indicate, ma alimentato una miscela gassosa avente un rapporto moli propilene/moli etilene = 4, si ottiene un copolimero contenente il 47% in moli di etilene, totalmente estraibile con n-esano bollente. In particolare l'e-

stratto etereo contiene il 42% in moli di etilene, l'estratto pentanico il 46% e il residuo solubile in n-esano il 49% in moli di etilene.

Se si opera con un catalizzatore preparato da tiacelacetato di vanadio, alluminio dietilmonocloruro e anisolo e alimentato una miscela gassosa avente un rapporto moli propilene/moli etilene = 4, nelle stesse condizioni sperimentali sopra indicate, si ottiene un copolimero etilene-propilene contenente il 70 46,2% in moli di etilene. Tale copolimero, sottoposto ad estrazione con solventi bollenti, fornisce un estratto etereo contenente il 42% in moli di etilene e un estratto esanico contenente il 50% in moli di etilene. 75

I copolimeri ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione presentano spettri ai raggi X e spettri di assorbimento nell'infrarosso perfettamente analoghi a quelli dei copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare precedentemente descritti. Essi possono anche presentare una distribuzione ristretta di pesi molecolari, particolarmente quando il catalizzatore venga preparato in presenza dei monomeri. Così ad esempio, un copolimero etilene-propilene prodotto alla temperatura di 25°C un catalizzatore, preparato in presenza della miscela dei monomeri da copolimerizzare, da triacetilacetato di vanadio, alluminio dietilmonocloruro ed etere diisopropilico (rapporto molare Al/etere/V = 90 1:1:0.2) e con una miscela gassosa di alimentazione avente un rapporto in moli C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/moli C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4, presenta una viscosità intrinseca misurata a 135°C in tetralina uguale a 2,0.100 cc/g.

La frazione del copolimero ottenuta per estrazione con etere bollente corrisponde a 72% e presenta una viscosità intrinseca misurata a 135° in tetralina uguale a 1,88.100 cc/g, e la frazione residua, totalmente solubile con n-esano bollente, presenta una viscosità intrinseca uguale a 2,4.100 100 cc/g.

Il peso molecolare dei copolimeri prodotti secondo il procedimento della presente invenzione può essere regolato impiegando i metodi già descritti per la regolazione del peso molecolare 105 nelle polimerizzazioni anioniche coordinate.

Ad esempio si può effettuare la copolimerizzazione in presenza di particolari composti metalorganici come ad esempio: zinco dialchili, oppure si può aggiungere alla miscela dei monomeri piccole quantità di idrogeno. 110

Operando con i catalizzatori indicati, e secondo le modalità descritte è anche possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare contenenti doppi legami, vulcanizzabili con procedimenti noti le gomme insature, o 115 copolimerizzando piccole quantità di dieni coniugati a insaturazione terminale o di idrocarburi acetilenici insieme con l'etilene e l'alfa-olefina superiore.

I copolimeri amorfi ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione sono molto adatti per molteplici impieghi nel campo delle gomme sintetiche: particolari vantaggi dal punto di vista della lavorabilità e delle proprietà meccaniche dei vulcanizzati si riscontrano per copolimeri aventi una più ristretta distribuzione dei pesi molecolari.

Mantenendo adatti rapporti fra i monomeri, rapporti diversi da quelli indicati, è anche possibile ovviamente ottenere copolimeri dell'etilene con le alfa-olefine superiori che presentano cristallinità ai raggi X, crescente col crescere del tenore in etilene, e che possono trovare impiego nel campo dei plastici e dei films.

Esempio 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro della capacità di 750 cm<sup>3</sup>, avente diametro di 5,5 cm, munito di tubo per la adduzione e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas arriva sino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). L'apparecchio di reazione è immerso in un bagno termostattizzato alla temperatura di 25°C.

Nell'apparecchiatura suddetta, previamente deareata, si introducono in atmosfera di azoto cm<sup>3</sup> 350 di n-eptano anidro, e quindi si satura questo solvente facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene radioattivo in un rapporto in moli di 4:1, con una portata di 200 Hl/h.

Si introduce quindi una soluzione di 7 millimoli di alluminio dietilmonocloruro e di 1,4 millimoli di etere diisopropilico in 25 di cc di benzolo anidro. Dopo circa un minuto si introduce una soluzione di 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 25 cm<sup>3</sup> di benzolo.

Si continua ad alimentare la miscela dei due monomeri con una portata di 200 Nl/h per un tempo di 18 minuti, mantenendo la massa in agitazione. Durante questo tempo si nota che la fase reagente diviene via via più vischiosa.

Si interrompe poi la prova introducendo 50 cm<sup>3</sup> di metanolo e si depura il copolimero ottenuto, disciolto nel n-eptano, per successivi trattamenti con acido cloridrico acquoso.

La fase eptanica viene poi sbattuta ripetutamente con acqua e infine si coagula completamente con acetone e metanolo. Si ottengono così g 12 di copolimero etilene-propilene contenente il 53,5% in moli di etilene, come risulta dalla determinazione per via radiochimica.

I risultati di questa prova sono riportati in Tabella 2, Prova 1.

Operando in modo del tutto analogo, ma preparando il catalizzatore in assenza dei monomeri (per miscelazione di una soluzione di 7 millimoli

di alluminio dietilmonocloruro e di 1,4 millimoli di etere diisopropilico in cm<sup>3</sup> di benzolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 25 cm<sup>3</sup> di benzolo e introducendo il catalizzatore così preformato e mantenuto a 25° nell'apparecchio di reazione dopo tempi diversi dalla sua preparazione, si ottengono i risultati riportati in tabella 2, prove 2 a 4.

TABELLA 2

Prova	Tempo in minuti intercorrente tra la preparazione del catalizzatore ed il suo impiego	g copolimero ottenuti	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli
1	0	12	53,5
2	5	4,8	5,55
3	15	2,4	55,0
4	30	1,6	51,0

Operando nelle stesse condizioni riportate nella tabella 2, ma senza l'aggiunta di etere diisopropilico nella preparazione del catalizzatore, si ottengono i risultati riportati in tabella 3.

TABELLA 3

Tempo in minuti intercorrente tra la preparazione del catalizzatore ed il suo impiego	g copolimero ottenuti	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli
0	11	54,5
5	2,2	53,5
15	1,0	53,0
30	0,6	51,2

I prodotti ottenuti nelle prove 1-4 risultano amorfi all'esame con i raggi X e non lasciano residuo non estraibile con n-esano bollente.

Il copolimero prodotto nella prova 2 è stato frazionato per estrazione con solventi bollenti, impiegando nell'ordine: acetone, etere e n-esano. L'estratto acetoneo ammonta all'1% del prodotto totale. L'estratto eterico, corrispondente al 30%, è costituito da un prodotto solido elastico, contenente il 52,1% in moli di etilene come determinato per via radiochimica. L'estratto esanico, corrispondente al 69%, è costituito da un solido, amorfo all'esame con i raggi X, contenente il 58% in moli di etilene. Il copolimero prodotto secondo la prova 3 è stato frazionato in maniera analoga.

L'estratto acetoneo ammonta all'1% del prodotto totale. L'estratto eterico, corrispondente al 64,30%, è costituito da un prodotto solido elastico, contenente il 48,5% in moli di etilene, come determinato per via radiochimica. L'estrat-

to esanico, corrispondente al 34,7%, è costituito da un solido amorfo all'esame con i raggi X e contenente il 62% in moli di etilene.

Non è presente residuo all'estrazione esanica.

Esempio 2

Operando in modo del tutto analogo a quello descritto nelle prove 2-4 dell'esempio 1, ma usando nella preparazione del catalizzatore l'anisolo, anziché l'etere diisopropilico, si ottengono i risultati riportati in Tabella 4.

TABELLA 4

Prova	Tempo in minuti intercorrente tra la preparazione del catalizzatore ed il suo impiego	g copolimero ottenuto	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli
5	5	4,1	50
6	15	2,4	49
7	30	1,5	52

Dal confronto di questi risultati con quelli riportati in Tabella 3 appare evidente l'aumento di attività del sistema catalitico dovuto alla aggiunta di anisolo.

I copolimeri ottenuti secondo le prove 5-7 risultano amorfi all'esame con i raggi X e non lasciano residuo non estraibile con n-esano.

Il copolimero prodotto operando secondo la prova 5 è stato frazionato per estrazione con solventi bollenti. L'estratto acetone ammonta allo 0,5%.

L'estratto eterico, corrispondente al 30,5% contiene il 43% in moli di etilene. L'estratto esanico, corrispondente al 69%, contiene il 52% in moli di etilene.

Esempio 3

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nello esempio 1, prova 2 impiegando nella preparazione del catalizzatore diversi rapporti molari Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl/VAc<sub>3</sub>.

Il catalizzatore è sempre preparato usando millimoli 1,4 di triacetilacetato di vanadio. Il rapporto molare etere diisopropilico/alluminio dietilmonocloruro è mantenuto uguale a 0,2.

I risultati di queste prove sono riportati in Tabella 5.

TABELLA 5

moli Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	g polimero ottenuto	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli
moli VAc <sub>3</sub>		
4	1,9	50
5	4,5	54

Esempio 4

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, prova 2, impiegando nella preparazione del catalizzatore diversi rapporti molari etere diisopropilico/alluminiodietilmonocloruro.

Il catalizzatore è preparato usando millimoli 1,4 di triacetilacetato di vanadio e un rapporto molare Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl/VAc<sub>3</sub> uguale a 5.

I risultati di queste prove sono riportati in Tabella 6.

TABELLA 6

Prova	moli (iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O moli Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	g copolimero ottenuto	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> moli
9	0,025	2,55	46,5
10	0,05	5	47
11	0,1	4,7	46,2
12	0,2	4,5	49,5
13	1	4,6	50,0
14	7	0,2	—

I copolimeri prodotti operano secondo le prove 10, 11 e 12, sono stati frazionati per estrazione con solventi bollenti, impiegando nell'ordine: acetone, etere e n-esano. Nessuno dei copolimeri presenta residuo non estraibile con n-esano. Il copolimero prodotto secondo la prova 10 presenta un estratto acetone corrispondente all'1% del prodotto totale, un estratto eterico corrispondente al 29,7% e contenente il 40% in moli di etilene, e un estratto esanico corrispondente al 76,3% e contenete il 48,5% in moli di etilene.

Il copolimero prodotto secondo la prova 11 presenta un estratto acetone corrispondente allo 0,8% del prodotto totale, un estratto eterico corrispondente al 32,3% e contenente il 41% in moli di etilene e un estratto esanico corrispondente al 66,9% e contenete il 51% in moli di etilene.

Il copolimero prodotto secondo la prova 12 presenta un estratto acetone corrispondente all'1% del prodotto totale, un estratto eterico corrispondente al 30% e contenente il 45% in moli di etilene e un estratto esanico corrispondente al 69% e contenete il 51% in moli di etilene.

Esempio 5

Operando in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, prova 2, ma usando nella preparazione del catalizzatore il difenil-etero, anziché di isopropil-etero, si ottengono in 18 minuti g 3,6 di copolimero etilene-propilene, contenente il 45 in moli di etilene.

Esempio 6

Operando in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, prova 2, ma usando nella preparazione del catalizzatore l'alluminio dietilmonioduro, anzichè l'alluminio dietilmonocloruro, si ottengono in 18 minuti g 4 di copolimero etilene-propilene, contenente il 48% in moli di etilene. Operando nelle stesse condizioni ma senza l'aggiunta di etere diisopropilico nella preparazione del catalizzatore, si ottengono in 18 minuti g 1,1 di copolimero etilene-propilene.

Esempio 7

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1. Il catalizzatore è preparato in assenza dei monomeri per miscelazione di una soluzione di 7 millimoli di alluminio dietilmonocloruro e di 1,4 millimoli di etere difenilico in 25 cm<sup>3</sup> di benzolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli di ortovanadato d'etile (o trietilato di vanadile) in 25 cm<sup>3</sup> di benzolo.

Dopo 15 minuti dalla preparazione il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione. In 10 minuti si ottengono g 4,7 di copolimero etilene-propilene, contenete il 49,5% in moli di etilene.

Operando nelle stesse condizioni, ma senza l'aggiunta di difenilettere nella preparazione del catalizzatore, si ottengono in 10 minuti g 3 di copolimero etileno-propilene.

Esempio 8

Viene impiegata l'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 e si introducono cm<sup>3</sup> 350 di n-ep-tano anidro, che vengono poi saturati, alla temperatura di 25°C, facendovi passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4:1 con una portata di 200 Nl/h.

A porto viene preparato il catalizzatore, ag-giungendo, in atmosfera di azoto e sotto agita-zione, una soluzione contenente 21 millimoli di alluminio dietilmonofluoruro e 2,1 millimoli di disopropil etere in 25 cm<sup>3</sup> di benzolo ad una soluzione di 1,4 millimoli di triacetilacetionato di vanadio in 25 cm<sup>3</sup> di benzolo.

La miscela catalitica così formata viene man-tenuta a 25°C, in atmosfera di azoto, per 5 mi-nuti e quindi introdotta nel reattore.

Dopo l'introduzione del catalizzatore si con-tinua ad alimentare e scaricare in modo conti-nuo la miscela di etilene e propilene nel reatto-re per un tempo di 18 minuti.

Dopo questo tempo si interrompe la polime-rizzazione e, procedendo in modo analogo a quanto precedentemente indicato, si isolano 5,8

g di copolimero, amorfo all'esame con i raggi X, contenente 45 moli % di etilene.

Operando in modo del tutto analogo ma in assenza di diisopropil-etero si sono ottenuti g 1,2 di copolimero.

Si vede pertanto che operando in presenza dell'agente complessabile si ottiene una quanti-tà di copolimero superiore di 4,8 volte a quel-la che si ottiene in assenza di agenti comples-sabili.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di co-polimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecola-re dell'etilene con alfa-olefine superiori, parti-colarmente propilene e butene-1, con impiego di catalizzatori ottenuti da composti del vana-dio solubili in idrocarburi e da alogenuri di al-luminio dialchile, a temperature comprese fra 0° e 125°C, caratterizzato dal fatto che i compo-sti del vanadio sono scelti nel gruppo consisten-te di triacetilacetionato di vanadio, triacetolati di vanadile (VO(OR)<sub>3</sub>) e alogeno-alcolati di va-nadile (VO(OR)<sub>2</sub>X o VOORX<sub>2</sub>), in cui R è un gruppo alchilico e X è alogeno, e che si aggiun-ge al sistema catalitico una sostanza complessa-bile scelta fra gli eteri ed tioeteri contenenti al-meno un gruppo alchilico ramificato o un nu-cleo aromatico, la scelta dei rapporti fra i mo-neri e le altre condizioni di operazione es-sendo tali da condurre alla formazione di copo-imeri amorfi sostanzialmente solubili in n-esa-no bollente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è preparato in presenza dei monomeri da poli-merizzare.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il siste-ma catalitico è preparato mettendo a contatto soluzioni della sostanza complessabile e dell'a-logenuro di alluminio dialchile e quindi mesco-lando il tutto col composto di vanadio in pre-senza dei monomeri.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la poli-merizzazione è condotta in continuo, con ag-giunta periodica o continua degli agenti catali-tici al sistema e mantenendo costante il rappor-to delle concentrazioni dei monomeri nella fa-se liquida.

5. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la poli-merizzazione viene condotta a temperature com-prese fra 20° e 80°C.

6. Procedimento come da rivendicazioni pre-cedenti, caratterizzato dal fatto che la sostanza complessabile è usata in quantità corrisponden-ti a 0,01 sino a 2 moli per mole di monoaloge-nuro di alluminio dialchile.

7. Procedimento come da rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare fra sostanza complessabile e monoalogenuro di alluminio dialchile è compreso fra 0.05 e 1.
- 5 8. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore ottenuto da monocloruro di alluminio dietile e triacetilacetato di vanadio o un triacolato di vanadile, in presenza di una
- 10 sostanza complessabile come indicata, con un rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio compreso fra 2 e 10, preferibilmente fra 4 e 6. 15
9. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in assenza di solvente per i monomeri, usando i monomeri in fase liquida.
10. Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con propilene e/o butene-1 ottenuti secondo il procedimento di cui alle precedenti rivendicazioni. 20
11. Impiego dei copolimeri di cui alla rivendicazione 10 nel campo degli elastomeri. 25

Prezzo L. 200