

N. 691945

N.

DI DOMANDA

20478/60

189

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

U-334/A

Va
AA

VANNICINI

| CODICE CAMERA COMMISSIONE | CAMERA COMMISSIONE | 17 SET. 1964 | | N. VERBALE | CATEGORIA | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------|--------------|----|------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | A | B | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | |
| 49 | MILANO | A | 25 | 8413 | 25 | N | 6 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 |
| 20 | 49 | | | | | | | | | | | | | |

TITOLARE: MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO: LARGO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO: PERFEZIONAMENTO NEI PROCEDIMENTI DI PREPARAZIONE DI COPOLIMERI OLEFINICI

COMPLETIVO: PRIMO AL BREVETTO N. 638656 RI CHIESTO IL 24.10.60 E CONCESSO IL 18.4.62

1) COMPILAZIONE AL BRE. N. 638656
 24.10.60
 18.4.62
 alla data del 25.10.60
 IL BREV. PRINCIPALE
[Signature]

Particolari designati: Nella parte del L. P. Morzanti Goglio.

domanda 18320 del 638656

Disseminazione visione pubblica e stampa

Data di concessione

16 LUG. 1965

F.to BRIGANTI

Descrizione del trovato avente per titolo:

"PERFEZIONAMENTO NEI PROCEDIMENTI DI PREPARAZIONE DI COPOLIMERI OLEFINICI"

(1° complementivo alla dom. di brevetto principale dep. il 24/10/60 n° dep. verbale 7617)

a nome: MONTECATINI società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

Nel brevetto principale si è descritto un procedimento perfezionato per la preparazione di copolimeri elastomerici dell'etilene con le alfa-olefine superiori, particolarmente con propilene e butene-1, in presenza di catalizzatori a base di composti del vanadio solubili in idrocarburi e composti alluminio-alchilici.

Più precisamente, nel brevetto principale era descritto un procedimento migliorato per la copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche, a temperature intorno all'ambiente, in presenza di catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, $VO(OR)_3$, o alogenato 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 complessabili, capaci di associarsi con legami di tipo dativo ai composti metallorganici di alluminio. Questi particolari composti complessabili erano scelti fra

gli eteri o tieteri contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

L'aggiunta dei composti complessabili aumentava l'attività del catalizzatore e soprattutto faceva sì che questa attività diminuisse con il tempo in modo molto meno pronunciato di quello che si verificava in assenza di agenti complessabili: ne risultava un sensibile aumento del rendimento in copolimero rispetto al catalizzatore.

È stato ora trovato che, impiegando catalizzatori preparati da alogenuri di alluminio alchile e dai composti di vanadio sopra indicati o da diacetilacetato di vanadile, i rendimenti in copolimero riferiti alla quantità di catalizzatore impiegata possono essere aumentati, rispetto a quelli che si ottengono operando in assenza di agenti complessabili, anche addizionando ai sistemi catalitici particolari composti complessabili, contenenti azoto, o fosforo, e capaci di associarsi, con legami di tipo dativo, ai composti metallorganici di alluminio, in particolari amine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un nucleo aromatico.

Tra i composti complessabili anzidetti sono impiegabili con particolare vantaggio nel procedimento oggetto del presente brevetto la difenil metil amina, la trifenil amina, la trifenil amina, la metil fenil benzil amina e la trifenil fosfina.

L'effetto favorevole dovuto alla presenza di composti com-

plenessibili e notevole e si verifica già per tenori molto bassi. I migliori risultati si ottengono per quantitativi di agente complessabile compresi tra 0,05 e 1 mole per mole di composto di alluminio alchilico impiegato. Il fatto che, per aggiunta di amine terziarie o fosfine trisostituite del tipo sopra indicato, si potessero realizzare notevoli incrementi della produzione nella copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine, effettuata in presenza di catalizzatori preparati da acetilacetato di vanadio o trialcolati o alogeno alcolati di vanadile o diacetilacetato di vanadile, non era noto fino ad ora e non poteva essere prevedibile in base a quanto finora 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 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, isottano o idrocarburi aromatici, come ad es. benzolo, toluolo.

La copolimerizzazione può anche essere effettuata in assen-

za di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nell'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° e 125°, preferibilmente fra 20° e 80°.

Copolimeri completamente amorfi dell'etilene con le alfa-olefine superiori, particolarmente con propilene e 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 reagente sia uguale o superiore a 4. Qualora si operi in presenza di un solvente idrocarburico, ciò corrisponde ad avere, in condizioni di equilibrio, nel preferito intervallo di temperatura sopra indicato, un rapporto tra moli di propilene e quelle di etilene, nella fase gassosa presente nell'apparecchio di reazione, uguale o superiore a 1.

Nel caso che si vogliano preparare copolimeri lineari amorfi

ad alto peso molecolare dell'etilene con il butene-1, è necessario che durante la copolimerizzazione il rapporto tra 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 idrocarburici, ciò corrisponde ad avere in condizioni di equilibrio, nel preferito intervallo di temperatura sopra indicato, un rapporto 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 state genericamente indicate più sopra e secondo quanto dettagliatamente riportato negli esempi, è possibile ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con le alfa-olefine superiori, specie propilene e butene-1, i quali, se frazionati mediante estrazione successiva con liquidi bollenti avente crescente capacità solvente, forniscono frazioni aventi composizione molto prossima, analogamente a quanto è stato già osservato per i copolimeri ottenuti operando secondo il processo che è oggetto del brevetto principale.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro della capacità di 750 cm³, avente diametro di 5,5 cm, munito di tubo per le adduzioni 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 termi-

na 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 cm³ 350 di n-eptano anidro, e quindi si satura questo solvente facendo passare una miscela contenente propilene e etilene radioattivo in un rapporto in moli di 4:1, con una portata di 200 ml/h.

Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di 25°C, per miscelazione di una soluzione di 7 millimoli di alluminio dietilmonocloruro e 1,4 millimoli di difenilmetilamina in 20 cm³ di benzolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 20 cm³ di benzolo.

Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo 5 minuti dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela dei due monomeri con una portata di 250 ml/h per un tempo di 18 minuti, mantenendo la massa in agitazione.

S'interrompe poi la prova introducendo 50 cm³ di metanolo e si depura il copolimero ottenuto, disciolto nel n-eptano, per successivi trattamenti con acido cloridrico acquoso.

La fase eptanica viene poi sbattata ripetutamente con acqua e infine si coagula completamente con acetone e metanolo.

Si ottengono così g 4,9 di copolimero etilene-propilene

contenente il 47% in moli di etilene, come risulta dalla determinazione per via radiochimica.

Il prodotto risulta amorfo all'esame con i raggi X e non lascia residuo non estraibile con n-esano bollente. Esso 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 35%, è costituito da un prodotto solido, elastico, contenente il 43,50% in moli di etilene, come determinato per via radiochimica.

L'estratto esanico, corrispondente al 64%, è costituito da un solido amorfo all'esame con i raggi X, contenente il 51% in moli di etilene.

Operando in modo del tutto analogo, ma preparando il catalizzatore senza la aggiunta della difenilmetilamina, si ottengono in 18 minuti g 2,2 di copolimero etilene-propilene.

ESEMPIO 2

Viene impiegata l'apparecchiatura descritta nell'esempio 1.

S'introducono cm³ 350 di n-eptano 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 NI/h.

A parte viene preparato il catalizzatore, aggiungendo, in atmosfera di azoto e sotto agitazione, una soluzione contenente 7 millimoli di alluminio dietilmonocloruro e 1,4 mil-

millimoli di trifenilamina in 25 cm³ di benzolo ad una soluzione di 1,4 millimoli di diacetilacetato di vanadile in 25 cm³ di benzolo.

Il catalizzatore così preparato viene mantenuto a 25°C, in atmosfera di azoto, per 5 minuti e quindi introdotto nell'apparecchio di reazione. Si continua ad alimentare e scaricare in modo continuo la miscela etilene-propilene con una portata di 250 Nl/h.

Dopo 18 minuti s'interrompe la reazione per aggiunta di 50 cm³ di metanolo. Procedendo secondo quanto indicato nell'esempio 1, si isolano g. 6,1 di copolimero etilene-propilene, amorfo all'esame con i raggi X, contenente il 45% in moli di etilene e completamente estraibile con n-esano bollente.

Operando in modo del tutto analogo, ma, in assenza di trifenilamina, si sono ottenuti g. 3,1 di copolimero.

ESEMPIO 3

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del catalizzatore la trifenilamina, anziché la difenilmetilamina.

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 trifenilamina in 25 cm³ di benzolo anidro con una soluzione di 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 25 cm³ di benzolo.

Dopo 5 minuti dalla preparazione, il catalizzatore viene

introdotta nell'apparecchio di reazione. In 18 minuti si ottengono g.4,5 di copolimero etilene-propilene, contenenti il 49% in moli di etilene, amorfo all'esame con i raggi X e completamente estraibile con n-esano bollente.

Operando nelle stesse condizioni, ma senza l'aggiunta di trifetilammina, nella preparazione del catalizzatore, si ottengono in 18 minuti, g. 2,2 di copolimero etilene-propilene.

ESEMPIO 4

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del catalizzatore la trifetilfosfina, anziché la difetilmetilammina.

Il catalizzatore è preparato in assenza dei monomeri aggiungendo, in atmosfera di azoto e sotto agitazione, una soluzione contenente 7 millimoli di alluminio dietilmonocloruro e 1,4 millimoli di trifetilfosfina in 25 cm³ di benzolo ad una soluzione di 1,4 millimoli di trisacetilacetato di vanadio in 25 cm³ di benzolo.

Il catalizzatore così preparato viene mantenuto a 25°C, in atmosfera di azoto, per 5 minuti, e quindi viene introdotto nell'apparecchio di reazione. In 18 minuti si ottengono g. 4,2 di copolimero etilene-propilene, contenente il 50,5% in moli di etilene, amorfo all'esame con i raggi X e completamente estraibile con n-esano bollente.

Operando nelle stesse condizioni, ma senza l'aggiunta di trifetilfosfina nella preparazione del catalizzatore, si otten-

gono in 18 minuti g.2,2 di copolimero etilene-propilene.

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con alfa-olefine superiori, particolarmente propilene e butene-1, secondo il brevetto principale, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è preparato da un composto del vanadio scelto fra triacetilacetato, diacetilacetato di vanadile, trialcolati di vanadile e alogeno alcolati di vanadile, e da un alogenuro di alluminio alchile, e che si aggiunge al sistema catalitico una sostanza complessabile contenente azoto o fosforo, e capace di associarsi con legami dativi all'alogenuro di alluminio alchile.
- 2) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la sostanza complessabile è un'amina terziaria o una fosfina trisostituita contenente almeno un nucleo aromatico.
- 3) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la sostanza complessabile è scelta fra: difenilmetilamina, trifenilamina, tribenzilamina, metilfenil-benzilamina e trifenilfosfina.
- 4) Copolimeri, lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene col propilene e/o butene-1 ottenuti secondo il procedimento di cui alle precedenti rivendicazioni.

5) Impiego dei copolimeri di cui alla rivendicazione 4 nel
campo degli elastomeri.

RP/fg

Milano,