

691975

21998/60196



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

u 340/A

INVENZIONE INDUSTRIALE

Va
A A

17 SET. 1960

MONTECATINI

SEDE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	CATEGORIA																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
49 20	49 MILANO	A26	9181	23	D	6	0	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

2199860

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

PERFEZIONAMENTO NEI PROCEDIMENTI
DI PREPARAZIONE DI COPOLIMERI OLE-
FINICI

ANNOT. SPEC.

PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO
N. 638375 RICHIESTO IL 26 OTTO-
BRE 1960 E CONCESSO IL 11. Aprile 1962

1)
63
26.
11.
93.
11.39
P.U.
CUB
(firma)

Inventori designati: Natta Giulio e Mazzanti Giorgio

Speciali

Differimento visione pubblica e m

16 LUG. 1965

F.to BRICANTI

691975



U. 340/A

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Perfezionamento nei procedimenti di preparazione di copolimeri olefinici"

a nome : MONTecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

(I° complementivo al ~~brevetto~~ di brevetto) *no 638375 richiesta il* ~~26/10/1960~~)

~~N° del verbale (662)~~

.....

Nel brevetto principale si è descritto un procedimento perfezionato per la preparazione di copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, amorfi, dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche, mediante catalizzatori preparati da alcuni particolari composti di vanadio solubili in idrocarburi e da alluminio dialchilmonocologeneruri. La temperatura veniva mantenuta sia per la preparazione del catalizzatore, che nella polimerizzazione tra 0° e +80°C, preferibilmente tra -10° e 50°C. Operando in queste condizioni si ottengono catalizzatori aventi un'attività molto più elevata di quella dei catalizzatori preparati a più alta temperatura, e che si mantengono costante nel tempo. Operando secondo il processo che è oggetto del brevetto principale, è possibile così ottenere elevatissime rese di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato.

Noi abbiamo ora trovate che, operando alle basse temperature sopra indicate, è possibile preparare copolimeri lineari,

amorfi, ad alto peso molecolare, aventi buone proprietà elastomeriche, dell'etilene con le alfa-olefine superiori anche impiegando nella preparazione del catalizzatore un alluminio alchildialogenuro, anziché un alluminio dialchilmonodialogenuro. Più precisamente abbiamo trovato che è possibile preparare copolimeri dell'etilene con le alfa-olefine superiori, aventi buone proprietà elastomeriche, impiegando catalizzatori preparati da alluminio alchildialogenuri e da composti di vanadio scelti tra: triacetilacetato di vanadio, acetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile e alogenacetati di vanadile, ed effettuando la polimerizzazione a temperature comprese tra 0° e -30°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

I dialogenuri di alluminio alchile preferiti sono i dicloruri, con alchili aventi da 2 a 6 atomi di carbonio: dicloruro di alluminio monostile, monoisobutile, monoesile ecc.

È naturalmente possibile impiegare miscele, in tutte le proporzioni, di mono- e dialogenuri.

Impiegando catalizzatori preparati da dialogenuri di alluminio alchile e dai composti di vanadio sopra indicati ed effettuando la copolimerizzazione a temperatura ambiente o superiore, si ha ancora la formazione di copolimero, tuttavia il prodotto ottenuto non presenta buone proprietà elastomeriche, ma bensì si presenta come un prodotto semi-solido appiccicoso, ad alta viscosità. Ciò è probabilmente

dovuto al basso peso molecolare medio o alla presenza di elevate percentuali di frazioni oleose a basso peso molecolare.

Operando nelle condizioni che sono oggetto del presente trovato, ossia effettuando la copolimerizzazione alle basse temperature, si ottengono invece prodotti grezzi di copolimerizzazione che possiedono un peso molecolare medio sufficientemente elevato ed una omogeneità di composizioni e di pesi molecolari tali da impartire ai prodotti buone proprietà elastiche.

Così ad esempio, effettuando la copolimerizzazione di una miscela di propilene ed etilene (rapporto molare 4:1) fatta circolare con elevate velocità spaziali in una soluzione eptanica del catalizzatore preparato da alluminio-etil-di-cloruro e triacetilacetato di vanadio, si ottiene, operando alla temperatura di 25°C, un prodotto di copolimerizzazione che si presenta come una massa semisolida, oleosa, avente una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C di circa 0,5. Dal copolimero così prodotto non si possono ottenere lamine per stampaggio e non si possono quindi determinare le proprietà meccaniche. Per estrazione con acetone bollente, si isola da questo prodotto una frazione corrispondente a circa il 25%, costituita da prodotti oleosi a molto basso peso molecolare.

Operando in condizioni del tutto analoghe a quelle sopra indicate, ma effettuando la copolimerizzazione alla tempe-

ratura di -30°C , si ottiene un copolimero dell'etilene con il propilene, amorfo all'esame con i raggi X, che mostra una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C di 3,5.

Le lamine ottenute per stampaggio da questo prodotto posseggono proprietà meccaniche simili a quelle di un elastomero non vulcanizzato. Esse mostrano, ad esempio, allungamenti a rottura superiori al 900%, bassi moduli iniziali e carichi di rottura inferiori a 20 Kg/cm^2 . Per estrazione con acetone bollente, viene solubilizzata una frazione corrispondente soltanto al 2% del polimero totale.

Questo risultato è probabilmente da attribuire al fatto che, alle basse temperature adottate, l'attività cationica dell'alluminio-alchilidialogenuro presente nel sistema catalitico è molto ridotta. Alle basse temperature il catalizzatore possiede soltanto un'attività di tipo anionico e promuove soltanto la formazione di copolimeri lineari, ad alto peso molecolare.

Copolimeri completamente amorfi dell'etilene con le alfa-olefine superiori, particolarmente con propilene e 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 nella miscela dei monomeri durante la copolimerizzazione. Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con il propilene, è

MONTEDISONI
Società Anonima per Azioni
Alessandro Ferrari

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. Nel caso che si vogliono 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.

La copolimerizzazione secondo il procedimento oggetto del presente trovato, può essere effettuata in presenza di solventi inerti, costituiti preferibilmente da idrocarburi alifatici, come ad esempio, butano, n-eptano, isocottano. L'uso di solventi aromatici, come toluolo, non è molto conveniente perchè essi possono, nelle condizioni di polimerizzazione, venire alchilati, se pure in minima parte, dal propilene.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate possono essere ottenute effettuando la copolimerizzazione in assenza di solventi inerti, ossia operando in presenza di una soluzione di etilene nella alfa-olefina superiore mantenuta allo stato liquido.

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 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 è termostattizzato alla temperatura di -20°C . Si introducono cm^3 350 di n-eptano anidro e quindi si satura questo solvente alla temperatura di -20°C , facendovi passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare da 4:1, con una portata di 200 ml/h .

Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di -20°C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dicloromonocetile in 20 cm^3 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 20 cm^3 di toluolo.

Il catalizzatore così preparato viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela dei due monomeri con una portata di 300 ml/h per un tempo di 10 minuti.

Si interrompe poi la prova introducendo 50 cm^3 di metanolo e si depura il copolimero ottenuto, disciolto in n-eptano, con ripetuti 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 6,5 di copolimero etilene-propilene, solido, bianco, dall'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Tale prodotto risulta amorfo all'osame con i raggi X, con-

tiene circa il 50% in moli di etilene, determinato mediante l'analisi I.R., e mostra una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 3,5.

Frazionando il copolimero mediante estrazione con solventi bollenti, impiegando nell'ordine acetone, etere e n-esano, si ottiene un estratto acetoneico pari al 2% del prodotto totale. Non si ha residuo all'estrazione con n-esano bollente.

Esempio 2.

Si opera in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del catalizzatore il diacetilacetato di vanadilo, anziché il triacetilacetato di vanadio.

Il catalizzatore è preparato in assenza dei monomeri, per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dicloromonocetile in 25 cm³ di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di diacetilacetato di vanadilo in 25 cm³ di toluolo.

Dopo 1 minuto circa dalla preparazione, il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione.

In 10 minuti si ottengono g 7,2 di copolimero etilene-propilene, solido, dall'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, amorfo all'esame con i raggi X e completamente estraibile con n-esano bollente. L'estrazione con acetone bollente solubilizza il 2,5% del prodotto totale.

RIVENDICAZIONI

1) Nel procedimento di preparazione di copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con alfa olefine superiori, particolarmente propilene e butene-1, con impiego di catalizzatori ottenuti da composti di vanadio, solubili in idrocarburi e alogenuri di alluminio-alchile, il perfezionamento che consiste nell'impiego di dialogenuri di alluminio monoalchile o miscele di essi con monoalogenuri di alluminio dialchile.

2) Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con propilene e/o butene-1, ottenuti secondo il procedimento perfezionato di cui alla precedente rivendicazione.

Milano,

23 DIC. 1960

RP/mi



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Montecatini

Alberto Montecatini



l'Ufficiale Regente