

199

^{4.363}
N. 862502



U 363

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

SETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI
SERVIZIO BREVETTI

ITALIA

Argomento:

0.363

Copolimeri idrocarburi -

Eventuale rif. licenziante

/88

Titolare

MONTECATINI EDISON S.p.A.

Inventori

Prof. Giulio Natta, Dr. Lido Porri, Dr. Antonio Carbonaro, Prof. Italo Pasquon.

Titolo

"Copolimeri idrocarburi e procedimento per ottenerli"

Data deposito

20/1/1961

N. di dep. provv.

9771

N. di classifica

948/61

Priorità

Data rilascio

15.4.1970

Data visione pubblica

15.10.1970

N. di rilascio

862.502

Durata anni

15

dal

20.1.1961

al

20.1.1976

Termine attuazione

Messa in opera formale
ogni anni

Termine pagamento tasse

con multa

Inviato a: **pett.le S E I D - ESER - Sede**
" **S E I D - RICE - "**
avviso " **I.R.I. - Ferropa**
deposito **c.p.s. Prof. Giulio Natta**
a: " **D O T E C - Sede**

N. testi allegati

2
2
1
1

Inviato avviso rilascio a:

il 23/1/1961

Corrispondente

A debito

Brev/diversi
SEID-Sede

Competenza

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri idrocarburici e procedimento per ottenerli"

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano

Inventori *G. Natta, L. Pozzi, A. Carbonaro, T. Pasquon*

La presente invenzione si riferisce a nuovi copolimeri lineari, ad alto peso molecolare del butadiene con 1,3-pentadiene, in cui le unità monomeriche hanno prevalentemente struttura 1,4-trans, e che possono essere amorfi o cristallini in dipendenza del loro contenuto in unità pentadieniche, quelli cristallini potendo presentare punto di fusione variabile col variare del tenore in unità pentadieniche.

La composizione di questi copolimeri può variare entro limiti molto vasti; è possibile infatti ottenere copolimeri con p.es. 0,1 sino a 99,9% di pentadiene. Le proprietà e gli usi dei copolimeri in questione variano in relazione alla composizione. Di particolare interesse in pratica sono quei copolimeri aventi un tenore di unità pentadieniche compreso fra il 20 e il 40% circa in moli, i quali risultano amorfi o debolmente cristallini ai raggi X a temperatura ambiente.

Detti copolimeri si prestano ad essere vulcanizzati: i prodotti della vulcanizzazione cristallizzano sotto stirco a temperatura ambiente.

Elastomeri pregiati, aventi, allo stato vulcanizzato ed a temperatura ambiente, proprietà dinamiche e meccaniche vi-

cine a quelle della gomma naturale, vengono attualmente ottenuti da poliisoprene e da polibutadiene aventi concatenamento sostanzialmente 1,4-cis. I vulcanizzati ottenuti da questi polimeri presentano infatti una resa elastica ed un carico di rottura superiori a quelli delle altre gomme sintetiche, per quanto inferiori a quelli della gomma naturale.

L'alta resa elastica di questi vulcanizzati dipende dalla particolare struttura delle macromolecole, mentre gli elevati carichi di rottura, anche in assenza di cariche rinforzanti, dipendono dalla proprietà che essi presentano di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente od anche superiore.

Nessun altro polimero idrocarburico sintetico finora noto possiede proprietà elastiche e meccaniche così elevate come il poliisoprene od il polibutadiene 1,4 cis.

Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che certi copolimeri del butadiene con 1,3-pentadiene, pur non presentando struttura 1,4 cis, forniscono vulcanizzati aventi caratteristiche meccaniche ed elastiche che, sotto certi aspetti, sono anche superiori a quelle del polibutadiene o poliisoprene 1,4-cis. In tali copolimeri, le unità monomeriche hanno prevalentemente struttura 1,4-trans, e più precisamente le unità butadieniche sono tutte a struttura 1,4-trans, mentre quelle pentadieniche sono in parte 1,4-trans e in parte 3,4. Essi sono ottenuti per copolimerizzazione del butadio-

ne con pentadiene 1,3, impiegando catalizzatori preparati da alogenuri di alluminio-alchili e composti di vanadio, come sarà meglio definito in seguito. E' stato trovato che con tali catalizzatori si possono ottenere, secondo il rapporto tra i monomeri durante la polimerizzazione, copolimeri di qualsiasi composizione, e che, come detto, le proprietà di tali copolimeri variano col variare del loro tenore di pentadiene.

Mentre il polibutadiene 1,4-trans puro è un prodotto altamente cristallino avente temperatura di fusione di circa 145°C, la cristallinità e la temperatura di fusione dei copolimeri oggetto della presente invenzione decrescono gradualmente per tenori crescenti di pentadiene, sino a che i copolimeri risultano amorfi anche a temperatura ambiente.

I prodotti a basso tenore in unità pentadieniche (meno del 20% in moli circa) sono cristallini a temperatura ambiente ed hanno una temperatura di fusione inferiore a 145°C. La costante reticolare normale all'asse della catena è maggiore di quella presentata dalla modificazione del polibutadiene 1,4-trans che è stabile a temperatura ambiente.

I prodotti a tenore intermedio (20% sino a 40% circa, in moli) di unità pentadieniche, sono amorfi o scarsamente cristallini a temperatura ambiente. Essi forniscono generalmente vulcanizzati che risultano amorfi allo stato non stirato, ma che sono capaci di cristallizzare sotto stiro.

Questi vulcanizzati presentano, in assenza di cariche rinforzanti, proprietà variabili col grado di reticolazione e che si aggirano intorno ai valori seguenti: allungamento a rottura 1000-1200%, carico di rottura dell'ordine di 200 kg/cm², e sono quindi paragonabili a quelle della gomma naturale, o superiori nel loro complesso a quelle sinora note per il polibutadiene 1,4-cis. La capacità di tali vulcanizzati a cristallizzare sotto stiro risulta evidente dagli spettri ai raggi X.

Un aspetto sorprendente di questi vulcanizzati è che la cristallinità che essi presentano sotto stiro a temperatura ambiente è quella caratteristica della forma del polibutadiene 1,4-trans stabile a temperatura superiore a 70°.

La loro resa elastica, misurata a temperatura ambiente, risulta dell'ordine del 75% e paragonabile quindi a quella dei migliori elastomeri.

I prodotti più ricchi in unità pentadieniche (più di 40 moli per cento circa) sono amorfi e non cristallizzabili, neanche sotto stiro dopo vulcanizzazione, e presentano minore interesse.

All'analisi dell'infrarosso tutti i copolimeri oggetto del presente trovato risultano, come accennato, costituiti da unità butadieniche a struttura 1,4-trans, mentre le unità pentadieniche sono in parte 1,4-trans, il resto essendo 3,4. Si è sorprendentemente trovato che le unità pentadie-

niche a struttura 1,4-trans sono in grado di co-cristallizzare con le unità butadieniche. Si presume che questo fenomeno sia ciò che consente il notevole abbassamento della temperatura di fusione, rispetto a quella dell'omopolimero 1,4-trans del butadiene, pur permettendo una cristallizzazione sotto stiro nei prodotti vulcanizzati a tenore intermedio di unità pentadieniche.

La composizione strutturale dei copolimeri è stata determinata mediante analisi nell'infrarosso con il metodo seguente.

Per la determinazione delle unità pentadieniche ci si basa sulla banda a $7,25 + 7,30 \mu$, attribuibile ai gruppi metilici, e per la determinazione delle unità butadieniche sulla banda a $7,38 \mu$. La banda attribuibile ai metili, a $7,25 + 7,30 \mu$, risulta in realtà composta dall'unione di due bande vicine, rispettivamente a $7,26 \mu$ ed a $7,29 \mu$, come è possibile mettere in evidenza da un esame ad alta risoluzione, con ottica di fluoruro di calcio. Operando tuttavia in condizioni di risoluzione normali, cioè con ottica a cloruro di sodio, le due bande appaiono unite ed una compare solo come flesso sul fianco dell'altra.

Per le determinazioni analitiche, la densità ottica viene letta nel punto intermedio tra il massimo assorbimento ed il flesso; il punto di lettura risulta a circa $7,27 \mu$. Tale lettura viene eseguita in posizione intermedia per non dare minimo l'eventuale errore portato da variazioni del

rapporto di intensità tra le due bande a 7,26 e 7,29 μ .

Nel caso della banda a 7,38 μ la densità ottica viene letta sul punto di massimo assorbimento. Le letture sono riferite ad una linea base tracciata tra i massimi di trasmissione a 7,10 e 7,54 μ . Le quantità di unità butadieniche e di unità pentadieniche presenti nel copolimero vengono determinate risolvendo il sistema:

$$D_{7,38} = 7,09 \cdot 10^{-3} S P_B + 3,99 \cdot 10^{-3} S P_P$$

$$D_{7,27} = 0,354 \cdot 10^{-3} S P_B + 20,6 \cdot 10^{-3} S P_P$$

dove $D_{7,38}$ e $D_{7,27}$ sono le densità ottiche a 7,38 μ e 7,27 μ rispettivamente, P_B e P_P sono rispettivamente i pesi, espressi in mg per 10 cc di soluzione, delle unità butadieniche e pentadieniche, e S è lo spessore della cella in cm.

Le analisi vengono eseguite in soluzione di tetracloruro di carbonio.

Copolimeri aventi la struttura e le caratteristiche sopra accennate sono prodotti del tutto nuovi.

Una delle loro caratteristiche più importanti dal punto di vista pratico, è che la loro temperatura di fusione, e conseguentemente l'attitudine a dare vulcanizzati aventi elevate proprietà meccaniche anche a temperature notevolmente superiori alla temperatura ambiente, possono essere regolate a piacere variando la composizione. È possibile così ottenere dei copolimeri che presentano ancora elevati carichi di rottura in un campo di temperatura (vicino ai 100°C)

nel quale, il polibutadiene 1,4 cis presenta caratteristiche meccaniche meno soddisfacenti. Il polibutadiene 1,4 cis, che ha p.f. di circa 1°C, ha infatti una resistenza alla trazione a 100° notevolmente inferiore a quella della gomma naturale, che ha una temperatura di fusione superiore.

Secondo il presente trovato è possibile invece ottenere prodotti a punto di fusione desiderato, da temperature inferiori a 0° fino a temperature superiori a 100°, semplicemente regolando la quantità di pentadiene nel copolimero.

Risulta così possibile ottenere a piacere, quando lo si desidera, prodotti aventi ottime proprietà meccaniche o dinamiche anche ad alta temperatura.

Per tenori di pentadiene molto elevati si possono ottenere prodotti completamente amorfi anche a temperatura ambiente e sotto sforzo. La resa elastica di questi prodotti permane tuttavia elevata.

La preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione viene effettuata con catalizzatori omogenei ottenuti per reazione tra un composto alluminio organico e un composto di vanadio. Come composti di alluminio organici possono essere impiegati composti del tipo AlR_1R_2X , dove R_1 ed R_2 , che possono essere uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici, arilici, ed alchilici; X può essere F, Cl, Br, I. Si possono anche impiegare composti AlR_3 , preferibilmente complessati con donatori di elettroni come acetone, piridina, ecc.

Qualsiasi composto di vanadio solubile in idrocarburi, a valenza eguale o superiore a 2, può essere usato nella preparazione del catalizzatore, indipendentemente dalla natura dei gruppi legati al vanadio. Si possono anche usare numerosi composti insolubili, che sono però in grado di reagire con il composto alluminio organico dando prodotti di reazione solubili. Citiamo tra i composti appartenenti a questa seconda classe tutti i sali di acidi organici del V, i complessi del VOCl_3 , od altri sali di V con basi amminiche, o piridiche, o con sali di queste basi, con eteri, tiocomposti, ecc. Il catalizzatore può essere preparato prima dell'aggiunta dei monomeri, od anche in presenza di questi ultimi; può essere conveniente introdurre all'inizio nel reattore tutto il monomero, il solvente e il composto alluminio organico e aggiungere poi il composto di vanadio a poco a poco nel corso della polimerizzazione. Il rapporto Al/V può essere variato entro limiti molto vasti, da 1 a più di mille; in pratica, per ragioni economiche non è conveniente superare un rapporto di 30 circa. La temperatura di polimerizzazione può variare entro limiti molto vasti, preferibilmente tra -80° e $+50^\circ$ circa. La polimerizzazione può essere condotta in solventi idrocarburi aromatici o alifatici, o anche in assenza di solventi estranei nei monomeri liquidi.

Dato le diverse velocità di polimerizzazione dei due mono-

meri è possibile ottenere dei copolimeri sufficientemente omogenei per copolimerizzazione discontinua delle loro miscele soltanto nel caso che la conversione sia limitata ad una piccola percentuale della miscela di alimentazione. (I)

Esempio 1.

In un provettone caudato da 250 cm³, operando in ambiente di azoto, si introducono successivamente:

benzolo anidro	cm ³ 150
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	cm ³ 0,5
butadiene 1,3	g 25
pentadiene 1,3	g 5,2
vanadio triacetilacetato	g 0,020

Si mantiene a 0° per 5 ore, dopodichè si coagula con metanolo. Si ottengono g 5 di copolimero che risulta amorfo ai raggi X a temperatura ambiente e che ha un valore di $[\eta]$, in toluolo a 30°, di 2,06 · 100 cm³/g.

All'analisi nell'infrarosso si determina un contenuto di pentadiene di 42 mol%.

Il copolimero, vulcanizzato usando una miscela adatta per la vulcanizzazione di gomme ad elevato grado di insaturazione, per esempio la seguente:

Copolimero	100 p. in peso
Acido laurico	2 " " "
Ossido di zinco	5 " " "
Fenil-beta-naftilammina	1 " " "

N-cicloesil-2 benzotiazol

sulfenamide

1 p.in peso

Morfolina disolfuro

1 " " "

e scaldando a 150° per 30 minuti, dà un prodotto avente le seguenti caratteristiche:

caric. di rottura	21 kg/cm ²
allungamento a rottura	720 %
modulo al 300%	10 kg/cm ²
resa elastica a 20°C	74 %
durozza Shore A	48

Il vulcanizzato non cristallizza sotto stiro.

Esempio 2.

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 si impiegano:

toluolo	cm ³	150
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	cm ³	0,5
butadiene	g	26
pentadiene	g	4,1
vanadio triacetila		
cotenate	g	0,025

Dopo 15 ore di polimerizzazione a -20° si ottengono 6 g di copolimero, che risulta amorfo ai raggi X a temperatura ambiente. Dall'analisi IR si deduce che il copolimero ha un contenuto in pentadiene del 26,3 in moli.

Il copolimero, dopo vulcanizzazione, dà un elastomero avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	110 kg/cm ²
allungamento a rottura	800 %
modulo al 300%	7,5 Kg/cm ²

Il prodotto vulcanizzato è amorfo a temperatura ambiente, ma risulta cristallino sotto stirò.

Esempio 3.

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1. si impiegano:

toluolo	cm ³ 150
$Al(C_2H_5)_2Cl$	cm ³ 0,5
butadiene	g 24
pentadiene	g 4
vanadio triisopropilato	g 0,020

Dopo 15 ore di polimerizzazione a -20°C si ottengono g 5,2 di copolimero, amorfo ai raggi X, avente il 32% in moli di pentadiene.

Il copolimero, dopo vulcanizzazione, dà un elastomero avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	180 kg/cm ²
allungamento a rottura	1350%
modulo al 300%	7,5 kg/cm ²

Il vulcanizzato è amorfo allo stato non stirato ma risulta cristallino sotto stirò, mostrando la cristallinità caratteristica della polibutadiene cristallina del polibutadiene. È stabile al di sopra di +70°C.

Esempio 4.

In 150 cm³ di toluolo vengono disciolti:

Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	cm ³	0,6
butadiene	g	30
pentadiene	g	4,2
vanadio triacetilacetato	g	0,025

Si mantiene a -20°C per 15 ore, poi si coagula

con metanolo. Si ottengono, dopo essiccamento, g 6 di copolimero, che all'analisi nell'infrarosso risulta contenere circa il 28% in moli di pentadiene, e che risulta amorfo ai raggi X. Il valore di $[\eta]$, in toluolo a 30°, è circa 2.100 cm³/g.

Il copolimero, dopo vulcanizzazione, dà un elastomero avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	180 kg/cm ²
allungamento a rottura	1100 %

L'elastomero, sotto stiro, presenta la cristallinità caratteristica della modificazione del polibutadiene stabile al di sopra di 70°C.

Esempio 5.

Si impiegano: 150 cm³ di benzolo, 0,40 cm³ di Al(C₂H₅)₂Cl, g 20 di butadiene, g 2,3 di pentadiene, g 0,016 di vanadio triacetilacetato. Dopo 4 ore di polimerizzazione a 0° si ottengono 6,5 g di copolimero, che mostrano ai raggi X, a temperatura ambiente una parziale cristallinità da polibuta-

diene 1,4 trans. Il p.f. (microscopio polarizzatore) risulta
~ 72°C.

Esempio 6.

In 50 cm³ di benzolo sono stati sciolti cm³ 0,15 di AlEt_2Cl ,
g 8 di butadiene, g 0,5 di pentadiene, g 0,004 di vanadio
triacetilacetato. Dopo 2 ore di polimerizzazione a 0° si
ottengono g 3,5 di copolimero contenente circa 9% di moli. di
pentadiene che all'esame ai raggi X presenta la cristallini-
tà caratteristica del polibutadiene 1,4 trans. Punto di fu-
sione 106°C.

Esempio 7.

Si effettuano tre polimerizzazioni operando come nell'esem-
pio 3 ma impiegando, invece di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, rispettivamente
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$; si ottiene ancora un
copolimero avente le caratteristiche di quello ottenuto
nell'esempio 3.

Esempio 8.

In una serie di polimerizzazioni si opera come nell'es. 2,
impiegando però, invece di vanadio triacetilacetato, uno
dei seguenti composti di vanadio: $\text{VO}(\text{OR})_3$ (dove R=Etile,
propilo, butile); $\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ =tetraidrofuran);
 $\text{VOCl}_3 \cdot 3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{VBr}_3 \cdot 3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; diacetila-
cetonato di vanadile; vanadio tristearato; vanadio triben-
zoino. Si ottengono copolimeri aventi le caratteristiche di
quello ottenuto nell'esempio 2.

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, del butadiene con 1,3-pentadiene, in cui le unità monomeriche hanno prevalentemente struttura 1,4-trans.
2. Copolimeri come da rivendicazione 1, in cui le unità butadieniche hanno struttura 1,4-trans e le unità pentadieniche hanno in parte struttura 1,4-trans e in parte struttura 3,4.
3. Copolimeri come da rivendicazioni precedenti, contenenti meno del 20% in moli circa di pentadiene, la cui temperatura di fusione è compresa fra la temperatura ambiente e 145°C.
4. Copolimeri come da rivendicazioni 1-2, contenenti fra il 20 e il 40% in moli di pentadiene, amorfi o debolmente cristallini a temperatura ambiente e che vulcanizzati cristallizzano sotto stiro a temperatura ambiente o superiore mostrando la cristallinità caratteristica della forma del polibutadiene 1,4-trans stabile al di sopra di 70°C.
5. Copolimeri come da rivendicazioni 1-2, contenenti più del 40% in moli di pentadiene, amorfi, non cristallizzabili a temperatura ambiente, neanche sotto stiro dopo vulcanizzazione.
6. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri di cui alle rivendicazioni precedenti.

7. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri di cui alla riv.4, che a temperatura ambiente sono amorfi ai raggi X, ma mostrano cristallinità sotto stiro.
8. Elastomeri come da rivendicazione 7, che a temperatura ambiente, sotto stiro, presentano cristallinità del tipo caratteristico per la forma del polibutadiene 1,4-trans stabile al disopra di 70°C.
9. Procedimento per ottenere i copolimeri di cui alle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri è messa a contatto con un catalizzatore omogeneo comprendente un composto di vanadio e un alogenuro di alluminio alchile in un solvente idrocarburo.
10. Procedimento come da rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore ottenuto da triacetilacetato di vanadio e da un alogenuro di alluminio dialchile.
11. Articoli o manufatti costituiti da, o contenenti i copolimeri di cui alle precedenti rivendicazioni.

(1) Alla pag.9 in continuazione tra la 4a e 5a riga inserire quanto segue: "Prodotti più omogenei vengono ottenuti per polimerizzazione continua, operando a concentrazione costante dei due monomeri nella fase liquida in cui ha luogo la polimerizzazione."