

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

206
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 650405

— classe

U 355 C 08 f

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria
e Chimica a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Adolfo Zambelli,
Italo Pasquon e Lido Porri

Data di deposito: 8 marzo 1961

Data di concessione: 13 dicembre 1962

**Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari
dell'etilene con catalizzatori a base di alluminio
alchilalogenuri e composti di vanadio**

La presente invenzione si riferisce a nuove composizioni catalitiche a base di alogenuri di alluminio alchili e composti di vanadio e al loro impiego nella preparazione di polimeri e copolimeri di monomeri insaturi, in particolare di monomeri olefinici.

Noi abbiamo trovato che un vasto numero di composti di vanadio di per sè insolubili in idrocarburi aromatici è capace di reagire con gli alogenuri di alluminio alchili dando prodotti di reazione che non sono solubili in detti solventi e che presentano proprietà catalitiche. E' nota la possibilità di ottenere catalizzatori di polimerizzazione, atti particolarmente a polimerizzare e copolimerizzare idrocarburi insaturi, da composti del vanadio di per sè solubili in idrocarburi, particolarmente in idrocarburi aromatici, oppure che possono essere resi solubili mediante formazione di complessi. Citiamo fra i composti di per sè solubili, il tetracloruro e l'ossicloruro, nonchè i complessi del vanadio con beta-dichetoni e simili composti organici; fra i sistemi complessati quelli ottenuti per reazione di composti insolubili del vanadio, come i trialogenuri o i dialogenuri di vanadio con tetraidrofurano, trifenilfosfina, trifenilarsina ecc.

Per reazione fra soluzioni di questi composti o complessi e alogenuri di alluminio dialchile si possono ottenere soluzioni catalitiche efficaci nella polimerizzazione di idrocarburi insaturi, particolarmente nel-

la preparazione di copolimeri amorfi delle olefine.

Noi abbiamo ora trovato, e ciò è oggetto della presente invenzione, che anche composti o complessi di vanadio che sono di per sè insolubili in idrocarburi alifatici od aromatici sono tuttavia capaci di reagire con soluzioni di $Al(C_2H_5)_2Cl$ dando prodotti di reazione solubili.

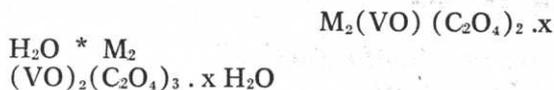
Le soluzioni così ottenute non si differenziano dal punto di vista catalitico da quelle ottenute partendo da $Al(C_2H_5)_2Cl$ e prodotti solubili di V. Citiamo tra i composti utilizzabili tutti i sali di acidi e ossiacidi organici del vanadio, per es. il triacetato, il tribenzoato, il tristearato, il glicolato, il lattato, il salicilato, il canforato di vanadio ecc. Se per es. ad una sospensione di tristearato di vanadio in benzolo viene aggiunto $Al(C_2H_5)_2Cl$ si ha una rapida scomparsa della fase solida con formazione finale di una soluzione marrone chiaro che è identica, all'aspetto e nelle proprietà catalitiche, a quella ottenuta, per es., da vanadio triacetilacetato.

Non è necessario, per preparare il catalizzatore, partire da sali di vanadio di acidi organici allo stato anidro od allo stato puro; è noto che tali composti sono difficilmente ottenibili allo stato puro e che molto spesso si ottengono secondo gli ordinari metodi di preparazione miscele di più prodotti costituiti da sali neutri e sali basici avente composizione chimica ancora non chiarita. Noi abbiamo trovato che

anche tali composizioni eterogenee possono essere utilizzate per la preparazione del catalizzatore.

A questa classe di composti appartengono anche numerosi complessi del vanadio quali per es. i sali doppi dell'acido ossalico e dell'acido malonico.

E' noto che anche questi composti esistono sotto più forme: per es. gli ossalati possono esistere in una delle due forme:



(dove M può essere NH_4^+ , Na^+ , K , ecc.);

ma l'una o l'altra danno indifferentemente il catalizzatore, per reazione con $Al_2(H_2O)_2Cl$ in sospensione idrocarburica.

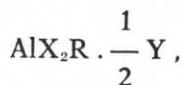
Appartengono inoltre alla stessa classe alcuni vanadati di basi organiche, alcuni complessi dei trialogenuri di V o dialogenuri di vanadile con cloridrati di basi, come per es. il composto



Tutti questi composti sono insolubili in benzolo, ma, sospesi in questo solvente od in altri idrocarburi aromatici, sono in grado di dare prodotti solubili aventi attività catalitica, per reazione con alogenuri di alluminio alchilo.

E' chiaro da quanto sopra che la preparazione del catalizzatore secondo la presente invenzione non si limita a particolari composti o classi di composti del V, un numero vastissimo di prodotti essendo adatto allo scopo. Oggetto quindi della presente invenzione è una soluzione catalitica, in solvente idrocarburico, costituita dal prodotto di reazione tra un composto o complesso di V, di per sè insolubile in idrocarburi, ed un alogenuro di alluminio alchile. Come alogenuro di alluminio alchile può essere impiegato qualsiasi composto avente la formula R_1R_2AlX , dove R_1 o R_2 sono residui idrocarburici (alifatici, cicloalifatici, aromatici) che possono essere uguali o diversi tra di loro, X può essere F, Cl, Br, I.

Possono anche essere utilizzati composti di alluminio aventi la formula generale:



ove X può essere F, Cl, Br, I; R un residuo organico e Y un composto donatore di elettroni come ad esempio ammino, piridina, esametilfosforammide, dimetilformammide, ecc., oppure un sale del tipo NR_4X ove X è un alogeno o un alogenuro di un metallo alcalino.

Il catalizzatore può essere preparato prima di essere messo in contatto con la miscela da copolimerizzare, oppure può essere preparato in situ, aggiungendo separatamente i due componenti del catalizzatore, preferibilmente in soluzione od in sospensione, alla miscela di reazione. Il catalizzatore può essere introdotto tutto all'inizio, oppure può essere introdotto parte all'inizio e parte aggiunto gradualmente nel corso della polimerizzazione. Si può anche aggiungere all'inizio tutto il composto alluminio organico e parte del composto di vanadio ed aggiungere il rimanente di quest'ultimo gradualmente nel corso della polimerizzazione. Il rapporto Al/V può variare entro limiti molto vasti, per es. tra 1 circa e valori di qualche migliaio; preferibilmente però, viene mantenuto tra 3 e 30 circa.

Non è essenziale, agli effetti della attività catalitica, che la polimerizzazione venga condotta in fase omogenea; essa può anche avvenire in fase eterogenea, come per es., nel caso in cui il polimero formato sia insolubile o nel caso che si preferisca operare con monomeri diluiti in solventi alifatici o addirittura quando si usi come solvente il monomero stesso allo stato liquido. Noi abbiamo notato che anche in questi casi i copolimeri ottenuti hanno composizione omogenea come i copolimeri ottenuti in soluzione.

I catalizzatori oggetto della presente invenzione possono essere impiegati nella copolimerizzazione di olefine (etilene, alfa-olefine, olefine contenenti insaturazione interna, tipo noborneno) oppure nella copolimerizzazione tra olefine e diolefine, includendo in quest'ultime le diolefine coniugate, le diolefine non coniugate (come pentadiene 1,4, dialille ecc.) i composti diolefinici endociclici (come dicitlopentadiene ecc.).

La polimerizzazione può essere effettuata in un intervallo molto largo di temperatura e pressione. La temperatura può essere compresa tra $+50$ a $-100^\circ C$ circa; poichè tuttavia la vita del catalizzatore diminuisce con l'aumentare della temperatura è conveniente operare a temperatura non superiore a 0° circa, preferibilmente tra $0^\circ C$ a $-50^\circ C$.

Per quanto riguarda la pressione, la polimerizzazione può essere condotta a pressione ambiente od anche a pressione inferiore o superiore, non risultando essa determinante ai fini della riuscita del processo.

Con i catalizzatori oggetto della presente invenzione possono essere ottenuti copolimeri di qualsiasi composizione, per es. da 0.1 a 99.9% di etilene e da 99.9 a 0.1% di propilene. Tali catalizzatori possono essere utilizzati per preparare copolimeri binari etilene-monolefine, oppure copolimeri comprendenti etilene e più monolefine, oppure etilene, una o più monolefine e una o più diolefine.

I copolimeri ottenuti possono avere viscosità intrinseca variante entro limiti molto vasti, per es. da 0.5 a più di 6, a seconda delle condizioni sperimentali (per es. la temperatura ed il rapporto Al/V).

I copolimeri binari etilene-monolefina, aventi un tenore in olefina sufficiente a rendere amorfo il prodotto, posseggono proprietà elastomeriche e possono essere vulcanizzate (per es. con perossidi) dando gemme aventi una elevata resistenza alla abrasione ed alla ossidazione, una resistenza alla trazione, se caricate con nero fumo, di circa 200 kg/cm² ed un allungamento di circa il 500%.

Gli esempi che seguono illustreranno il trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

Si sono eseguite prove di copolimerizzazione impiegando differenti composti di vanadio ferme restando tutte le altre con-

dizioni.

Le prove sono state eseguite in un recipiente cilindrico di vetro, munito di agitazione a tenuta, nel quale si sono introdotti, ogni volta, sotto azoto, 100 cm³ di toluene anidro e disidratato e 7 millimoli di Al(C₂H₅)₂Cl. Ciò fatto si termostatava il recipiente a -15°C e quindi si principiava a gorgogliare nel toluolo mediante un apposito tubo pescante di vetro una miscela gassosa costituita da 5 volumi di propilene e 2 volumi di etilene, scaricando contemporaneamente dal reattore i gas gorgoglianti. Raggiunte le condizioni di equilibrio tra fase liquida e fase gassosa (cioè quando il gas di scarico raggiungeva la composizione di 2 volumi di etilene e 5 volumi di proplene) si introducevano nel reattore 0,6 millimoli del composto solido di vanadio polverizzato. Dopo pochi minuti se ne poteva notare la completa dissoluzione.

Altre prove sono state anche eseguite facendo reagire a parte alla temperatura di -15°C il composto di vanadio con Al(C₂H₅)₂Cl in toluolo e versando il tutto nel recipiente di polimerizzazione contenente il toluolo saturato con i monomeri.

Operando nei due modi descritti non si hanno differenze apprezzabili.

Sia l'Al(C₂H₅)₂Cl che il composto di vanadio possono anche essere introdotti in più riprese durante la polimerizzazione ottenendo conversioni più elevate, ma noi abbiamo preferito introdurre tutto all'inizio per facilitare i confronti.

Rportiamo nella tabella 1 i risultati ottenuti nelle polimerizzazioni eseguite per il presente esempio.

TABELLA 1 (*)

Composti di V.	g copolimero ottenuto	C ₂ % (**) in peso	viscosità intrinseca deter. in tetr. a 135°C
Stearato di vanadio	14	39	0,6
Glicolato di vanadio	13	40	0,8
Lattato di vanadile	11,5	38	1
VCl ₃ · 6CH ₃ CH ₂ OH	12	36	0,58
Malonato di ammonio e vanadile	12	38	0,63
VOCl ₂ complessato con cloridrato di piridina	10	35	0,7

(*) Prove eseguite in toluolo (100 cm³) a -15°C impiegando 7 millimoli di Al(C₂H₅)₂Cl, 0,6 moli di composto di vanadio e una miscela di alimentazione costituita da 2 vol. etilene e 5 vol. propilene — durata 1 ora.
 (**) Dati radiochimici.

Vulcanizzato a 160°C per 45 minuti prima il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 200 kg/cm²
 allungamento a rottura 450%
 modulo al 300% di allungamento 90 kg/cm²

Un campione di copolimero preparato come nell'esempio 1, (prima prova della tab. 1) contenente 40% di etilene, e avente una viscosità intrinseca, determinata in toluolo, di 0,6, è stato mescolato con 6,5 parti di dicumilperossido, 0,3 parti di zolfo, e 50 parti di nero HAF.

ESEMPIO 2

Operando come nell'esempio 1, si sono eseguite prove variando il composto organometallico impiegato, a parità di tutte le altre condizioni. In tab. 2 si riportano i risultati ottenuti.

TABELLA 2 (*)

20	Composto organometallico	g cop. ott.	C ₂ % (**) in peso	viscosità intrinseca (***)	80
	Al(C ₄ H ₉) ₂ F	15	40	1,5	
25	Al(C ₃ H ₆) ₂ I	4	36	1	85
	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ . 1/2N(C ₂ H ₅) ₃	14	39	0,73	
	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ . 1/2NH(C ₂ H ₅) ₂	13	37	0,85	
30	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ . 1/2(C ₂ H ₅) ₂ O	13	39	0,6	90
	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ . 1/2N(C ₄ H ₉) ₄ Br	14	38	0,91	
	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ . 1/2S(CH ₃) ₃ I	15	38	0,88	
35	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ . 1/2NaCl	12	36	1,1	95

(*) Prove eseguite a -15°C impiegando 100 cm³ toluolo, 0,6 millimoli di vanadio stearato, 7 millimoli di composto organometallico e una miscela contenente 2 vol. C₂ per 5 vol. C₃ — durata di ciascuna prova 1 ora.

(**) Analisi eseguita per via radiochimica.

(***) Eseguita in tetralina a 135°C.

ESEMPIO 3

Nelle stesse condizioni della prova I tabella 1 si copolimerizza una miscela contenente 0,5 volumi di propilene per 99,5 di etilene.

Il polimere ottenuto è inastriabile al 100% con etere etilico bollente ed esaminato ai Raggi X presenta cristallinità per polietilene circa uguale a quella di un polietilene ad alta pressione.

Lo spettro IR presenta a 7,25μ la banda dei metili.

Un campione di politene preparato nel-

le stesse condizioni in assenza di propilene presenta ai raggi X altissima cristallinità (<90%) ed esaminato all'infrarosso non presenta la banda dei metili.

ESEMPIO 4

Nelle stesse condizioni dell'esempio 3, si copolimerizza una miscela contenente 99,5 volumi di propilene per 0,5 di etilene marcata con ¹⁴C. Il polimero ottenuto è completamente estraibile con etere etilico bollente, amorfo ai Raggi X e analizzato per via radiochimica contiene l'1% di etilene.

ESEMPIO 5

In una autoclave da 500 cm³ munita di agitazione mantenuta a -10°C si introducono 130 g propilene che viene saturato con etilene fino ad avere nell'autoclave una pressione (che viene mantenuta costante durante la prova alimentando con etilene) di 3,9 atm.

Quindi si introducono nell'autoclave 0,1 millimoli di vanadio stearato fatti previamente reagire a -20°C in 40 cm³ toluolo con 1,3 millimoli di Al(C₂H₅)₂Cl.

Dopo 1 ora si ottengono 35 g di copolimero contenente il 35% in peso di etilene, avente viscosità intrinseca in tetralina di 3,2.

Il copolimero è tutto estraibile con n-esano all'ebollizione.

ESEMPIO 6

In un reattore come quello descritto nell'esempio 1 termostato a -30°C si introducono 150 g butene-1 e quindi si satura a pressione atmosferica con etilene segnato. Quindi si introducono 0,5 millimoli di vanadio stearato fatto reagire in 40 cm³ toluolo con 5 millimoli di Al(C₂H₅)₂Cl. Dopo 30 minuti durante i quali si è tenuta costante la pressione nel reattore alimentando con etilene, si ottengono 15 g di copolimero contenente 40% in peso di etilene.

Il copolimero è tutto estraibile con etere etilico all'ebollizione.

ESEMPIO 7

In un reattore di vetro termostato a -15°C si introducono 250 cm³ di toluolo. Quindi si satura con una miscela di propilene ed etilene segnato con ¹⁴C contenente il 30% in moli di etilene. Il reattore viene mantenuto a pressione atmosferica lasciando uscire i gas gorgogliati. Il gas uscente dal reattore ha la stessa composizione di quello entrante, dopo 20 minuti di gorgogliamento. A questo punto si introducono 0,15 millimoli di stearato di vanadio e 8,5 millimoli di alluminio dietil monocloruro disciolti in 50 cm³ di toluolo. Dopo 10 minuti, durante i quali si è continuato a far gorgogliare nel mezzo di reazione etilene-propilene con velocità tale da impedire sensibili variazioni nella composizione del gas di uscita del reattore, si interrompe la polimerizzazione introducendo 100 cm³ di acqua acidulata con acido cloridrico.

Si lava ripetutamente la soluzione di polimere con acqua distillata e quindi si coagula con metanolo.

Si ottengono g 4 di copolimero contenenti il 50% in peso di etilene, completamente amorfo ai raggi X, avente una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C uguale a 3,5.

g 3 del polimero grezzo ottenuto vengono sciolti in 350 cm³ di toluolo termostato a 15°C. Alla soluzione si aggiunge lentamente, sotto agitazione, metanolo fino a intorbidamento persistente.

Si riscalda la soluzione fino a scomparsa dell'intorbidimento; quindi si riporta a 15°C e si lascia decontare fino a formazione di due strati. Si separa lo strato inferiore da cui si coagula il polimero disciolto mediante aggiunta di un volume decuplo di metanolo. Si separano 0,3 g di copolimero contenente il 52% in peso di etilene.

Lo strato superiore viene addizionato di altro metanolo, e operando come precedentemente descritto, si separa una seconda frazione di 0,9 g di copolimero contenente 49% in peso di etilene.

Secondo le modalità precedenti si separa una terza frazione di g 1,1 di copolimero contenente 47% in peso di etilene.

Il rimanente copolimero (0,7 g) viene pure coagulato. Questa quarta frazione contiene pure il 47% in peso di etilene. Le analisi riportate relative al tenore di etilene nel copolimero sono state effettuate per via radiochimica.

Gli stessi campioni all'IR non rivelano tra loro differenze di composizione degne di nota.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, amorfi ad alto peso molecolare dell'etilene con alfa-olefine superiori, in particolare propilene e butene-1, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alogenuri di alluminio alchile e da composti del vanadio insolubili negli idrocarburi ma che, per reazione con gli alogenuri di alluminio alchile, forniscono composti solubili negli idrocarburi.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio è un sale di un acido e di un ossiacido organico del vanadio trivalente o tetravalente.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il

- composto di vanadio è scelto tra il gruppo costituito da stearato di vanadio, glicolato di vanadio, lattato di vanadile, malonato di ammonio e vanadile.
- 5 4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio è il $VCl_3 \cdot 6CH_3CH_2OH$.
- 10 5. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che l'alogenuro alchilico di alluminio può essere un composto avente la formula R_1R_2AlX dove R_1 ed R_2 sono radicali alifatici, cicloalifatici o aromatici diversi o uguali tra loro ed X è F, Cl, Br o I, oppure
- 15 un composto avente la formula $AlRX_2 + 1/2Y$ dove $X = F, Cl, Br$ o I ed Y è un composto donatore di elettroni scelto tra ammine, sali di onio, alogenuri alcalini, dimetilformammide.
- 20 6. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la preparazione dei catalizzatori e la polimerizzazione sono condotte a temperatura compresa tra $+50^\circ$ e $-100^\circ C$, preferibilmente tra 0° e $-50^\circ C$, i catalizzatori non essendo esposti a temperature superiori prima del loro impiego.
- 25 7. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che i componenti del catalizzatore sono mesis a contatto tra loro in presenza dei
- monomeri da polimerizzare.
8. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di solventi idrocarburici aromatici o alifatici. 35
9. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in assenza di solventi inerti, impiegando la miscela dei monomeri allo stato liquido. 40
10. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida. 50
11. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il rapporto Al/V è maggiore di 1.
12. Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con propilene e/o butene-1, ottenuti secondo il procedimento di cui alle rivendicazioni precedenti. 55
13. Impiego dei copolimeri secondo la rivendicazione 12 nel campo degli elastomeri. 60