

REPUBBLICA ITALIANA

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

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

648817

Classe

U 364

C 08 d

MONTECATINI - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano

*Inventori designati: Natta Giulio, Mazzanti Giorgio, Valvassori Alberto e Sartori Guido**Data di deposito: 22 marzo 1961**Data di concessione: 13 novembre 1962***Copolimeri elastomerici e procedimento per la loro preparazione**

La presente invenzione riguarda copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, del ciclo-pentadiene o di alchilciclopentadieni con etilene e con alfa-olefine alifatiche di formula generale $R - CH - CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico, contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

In particolare questa invenzione riguarda i copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare contenenti in ciascuna macromolecola 3 diversi tipi di unità monomeriche, originate rispettivamente dalla copolimerizzazione del ciclo-pentadiene o di un alchilciclopentadiene, dell'etilene e di una alfa-olefina, costituita preferibilmente da propilene o butene-1.

L'invenzione riguarda anche un procedimento per la preparazione dei suddetti copolimeri mediante l'impiego di particolari catalizzatori, preparati da composti di vanadio.

In precedenti brevetti della richiedente, era stata indicata la possibilità di preparare copolimeri contenenti insaturazioni, per copolimerizzazione dell'etilene e di alfa-olefine alifatiche con dieni che erano costituiti da diolefine coniugate o non coniugate, ma che contenevano in ogni caso almeno una insaturazione terminale. Non era stata indicata invece, sino ad ora, la possibilità di preparare copolimeri dell'etilene e di alfa-olefine superiori con dieni ciclici, non contenenti alcuna insaturazione terminale, quali il ciclo-pentadiene o gli alchilciclopentadieni. D'altra parte, la possibilità di effettuare una copolimerizzazione di questo tipo non era neppure prevedibile, in quanto il ciclo-pentadiene o gli alchilciclopentadieni presentano una elevata reattività per le polimerizzazioni che avven-

gono con meccanismo cationico, mentre per la copolimerizzazione di questi monomeri con etilene e con alfa-olefine superiori è necessario impiegare catalizzatori che agiscono con meccanismo di tipo anionico coordinato.

E' stato ora trovato che, impiegando particolari sistemi catalitici, è possibile preparare copolimeri lineari amorfi, a peso molecolare medio ponderale superiore a 20.000, del ciclo-pentadiene o di alchilciclopentadieni con etilene e con alfa-olefine di formula generale $R - CH - CH_2$.

La quantità di ciclo-pentadiene contenuta nel copolimero è preferibilmente compresa tra 2 e 20 moli per cento. I copolimeri di questo tipo presentano interessanti proprietà elastometriche e possono essere vulcanizzati con i sistemi normalmente impiegati per la vulcanizzazione delle gomme insature, come ad esempio, gomma butile.

Per la preparazione dei copolimeri insaturi oggetto di questa invenzione, possono essere impiegati: ciclo-pentadiene 1-3; 5-metilciclopentadiene 1-3, 2-metil-4-etilciclopentadiene 1-3, 1-metil-3-isopropilciclopentadiene 1-3.

Preferibilmente può essere impiegato il ciclo-pentadiene che viene ottenuto per piroschissione e rettifica del suo dimero. Nel caso che il monomero così preparato debba essere conservato per lungo tempo, è preferibile che esso sia tenuto a bassa temperatura, al disotto di 0°C, per evitarne la dimerizzazione.

I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono solubili negli idrocarburi che possono essere impiegati

come mezzo di copolimerizzazione, come ad esempio n-eptano, benzolo o toluolo o loro miscele, e sono preparati da: a) mono-alogenuri di alluminio dialchile, dialogenuri di alluminio monoalchile, alogenuri di berillio alchile, o miscele di essi, e b) composti del vanadio, solubili negli idrocarburi o anche insolubili ma capaci di dare composti solubili per reazione col composto di Al o Be.

10 Come esempi di composti di vanadio solubili negli idrocarburi, particolarmente indicati come componenti del catalizzatore citiamo il triacetilacetato di vanadio, il diacetilacetato di vanadile, gli alogeno-acetil acetoni

15 (VOAc₂X, VOAcX₂ e VOAcX)
i trialcolati e gli alogeno alcolati di vanadile; altri composti impiegabili sono i complessi di vanadio con dicheoni, chetoesteri, ammino-alcoli, amminoaldeidi, ossialdeidi, complessi degli alogenuri di vanadio con basi di Lewis (eteri, ammine, fosfine, arsine, stibine ecc.).

20 Come esempio di composti insolubili ma capaci di dare catalizzatori solubili per reazione con il composto alluminio organico citiamo gli acidi o ossiacidi organici del vanadio trivalente o tetravalente.

Il processo della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra -80° e 125°C.

30 Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile o alogeno-acetilacetoni di vanadile, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra 0° e -80°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

40 Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo di temperature sopra indicato, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

45 Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetil-acetato di vanadio, trialcolati di vanadile, o alogeno-alcolati di vanadile, a temperature comprese tra 0° e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessabili, scelti tra gli eteri o tioeteri, contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

50 La quantità di agente complessabile è preferibilmente compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchil alogenuro.

60 L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del

catalizzatore. Noi abbiamo trovato che, impiegando ad esempio alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio o un trialcolato di vanadile, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di AlR₂Cl e le moli di composto del vanadio è compreso tra 2 e 10, preferibilmente tra 4 e 10.

70 Impiegando alluminio dietilmonofluoruro al posto dell'alluminio dietilmonocloruro, le massime attività si hanno in corrispondenza di rapporti molarli tra l'alluminio dietilmonofluoruro e il composto di vanadio intorno a 20.

75 La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico costituito ad esempio da butano, pentano, n-eptano, toluolo o xilolo. Produzioni di copolimero particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefina e di ciclopentadiene da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

80 Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare. 85 presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, alimentando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e scaricando una miscela pure 90 avente composizione costante, in modo da realizzare condizioni stazionarie più facilmente attuabili, operando con elevate velocità spaziali.

95 Il sistema catalitico impiegato può essere preparato in assenza dei monomeri, oppure i componenti del catalizzatore possono essere miscelati tra di loro in presenza dei monomeri da copolimerizzare. I componenti del catalizzatore possono essere alimentati continuamente durante la polimerizzazione effettuata in modo continuo. 100

105 I copolimeri che sono oggetto della presente invenzione presentano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi vengono deformati sotto bassi carichi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura. La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. 110

115 I prodotti vulcanizzati sono insolubili nei solventi organici, a differenza dei copolimeri tal quali che risultano totalmente estraibili in n-eptano bollente. Inoltre, i prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici re- 120

versibili e, particolarmente, nel caso in cui si siano impiegati nella miscela cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

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

Esempio 1.

10 L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro, della capacità di cm³ 750, avente diametro di cm. 5,5, munito di tubo per l'adduzione e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e guaina termometrica. Il tubo per
15 l'adduzione dei gas arriva sino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro cm. 3,5). L'apparecchio di reazione è immerso in un bagno termostato alla temperatura di -20°C. Nell'apparecchiatura suddetta, previamente
20 deareata, s'introducono in atmosfera di azoto cm³ 350 di n-eptano anidro, e quindi si satura questo solvente alla temperatura di -20°C, facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in un rapporto in moli di 4:1,
25 con una portata di 200 Nl/h.

Quindi si introducono moli 0,183 (cc. 15) di ciclopentadiene distillato di fresco. Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di -20°C, per miscelazione di una soluzione di
30 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in cc. 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in cc. 20 di toluolo. Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1
35 minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene con una portata di 300 Nl/h. Dopo 20 minuti si aggiunge una quantità di catalizzatore uguale a quella iniziale e preparata come sopra indicato, e successivamente
40 altre 0,122 moli (cc. 10) di ciclopentadiene di fresco distillato.

Dopo 35 minuti si interrompe la reazione per aggiunta di cc. 20 di metanolo, contenenti g 0,2 di antiossidante (fenil-naftilamina). Il prodotto
45 viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso ed acqua ed infine viene completamente coagulato versandolo in un eccesso di una miscela acetone-metanolo.

50 Il prodotto seccato nel vuoto ammonta a g 20 di solido bianco, di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto è ben rilevabile una banda di assorbimento dovuta
55 ad insaturazioni intorno a 6 micron.

100 parti in peso del copolimero etilene-propilene-ciclopentadiene vengono mescolati su un mescolatore a cilindri di laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido
60 laurinic, 5 parti di ossido di zinco, 4 parti di

zolfo, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C, ottenendo una lastrina vulcanizzata delle seguenti caratteristiche:

Carico di rottura	40 Kg/cm ²	65
Allungamento a rottura	800 %	
Modulo al 300% di allungamento	8,5 Kg/cm ²	
Durezza Shore, scala A	52	
Resa elastica	65 %	70

Esempio 2.

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Nell'apparecchio di reazione, contenente
75 cc. 350 di n-eptano saturati alla temperatura di -20°C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, si introducono moli 0,122 (cc. 10) di ciclopentadiene distillato di fresco.
80

Il catalizzatore è preparato secondo quanto indicato dettagliatamente nell'esempio 1. Dopo 7 minuti dall'introduzione del catalizzatore, si aggiungono altre 0,122 moli (cc. 10) di ciclopentadiene distillato di fresco e dopo 12 minuti
85 altre 0,061 moli (cc. 5).

Dopo 22 minuti s'interrompe la reazione per aggiunta di cc. 20 di metanolo, contenenti g 0,2 di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto, depurato ed isolato secondo quanto descritto nell'esempio
90 1, ammonta a g 15 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto è ben rilevabile una banda di assorbimento dovuta a insaturazioni intorno a 6µ.
95

100 parti in peso di tale copolimero vengono mescolate in un mescolatore a cilindri da laboratorio con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurinic, 5 parti di ossido di zinco, 4 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.
100

La miscela viene quindi vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C. Dalla lastra vulcanizzata vengono ricavati i provini secondo le norme ASTM-D412-51T, ottenendosi i seguenti valori determinati a 25°C:

Carico di rottura	70 Kg/cm ²	
Allungamento a rottura	850 %	
Modulo al 300% di allungamento	9 Kg/cm ²	110
Durezza Shore, scala A	50	
Resa elastica	67 %	

Esempio 3.

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma si usa nella preparazione del catalizzatore il diacetilacetato di vanadile, anzichè il triacetilacetato di vanadio.

Nell'apparecchio di reazione, contenente cc. 120

115

120

350 di n-eptano, saturati alla temperatura di -20°C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, s'introducono moli 0,183 (cc. 15) di ciclopentadiene di fresco distillato.

5 Il catalizzatore è preparato alla temperatura di -20°C, per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in cc. 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di diacetilacetato di vanadile in 10 cc. 20 di toluolo, ed è introdotto nell'apparecchio di reazione dopo 30 secondi dalla sua preparazione.

Dopo 25 minuti si aggiungono altre 0,122 moli (cc. 10) di ciclopentadiene e una quantità di catalizzatore uguale a quella inizialmente introdotta e preparata secondo le modalità sopra indicate.

20 Dopo 60 minuti s'interrompe la reazione per aggiunta di cc. 20 di metanolo, contenente g 0,2 di antiossidante (fenilbeta-naftilamina). Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1. Si ottengono g 15 di terpolimero etilene-propilene-ciclopentadiene, solido, di aspetto gommoso e amorfo all'esame con i raggi X.

25 Nello spettro infrarosso di tale prodotto è ben rilevabile la banda delle insaturazioni intorno a 6 μ .

30 Esempio 4.

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Nell'apparecchio di reazione, contenente cc. 350 di n-eptano saturati alla temperatura di 35 20°C con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, s'introducono moli 0,244 (cc. 20) di ciclopentadiene distillato di fresco.

40 Il catalizzatore è preparato alla temperatura di 20°C per miscelazione di una soluzione di 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro e 2,8 millimoli di diisopropiletere in cc. 20 di toluolo anidro con una soluzione di 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in cc. 20 di toluolo. Dopo 8 minuti dall'introduzione del catalizzatore si aggiungono altre 0,122 moli 45 (cc. 10) di ciclopentadiene distillato di fresco. Dopo 15 minuti si aggiunge una quantità di catalizzatore uguale a quella inizialmente introdotta e preparata secondo le modalità sopra indicate.

50 Dopo 24 e 33 minuti si aggiungono altre 0,122 moli (cc. 10) di ciclopentadiene distillato di fresco. Dopo 42 minuti s'interrompe la reazione per aggiunta di cc. 20 di metanolo, contenenti 55 g 0,2 di antiossidante (fenil-beta-naftilamina). Il prodotto viene depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1. Si ottengono g 25 di terpolimero etilene-propilene-ciclopentadiene, solido, di aspetto gommoso e amorfo all'esame con i raggi X.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto è ben rilevabile la banda delle insaturazioni intorno a 6 μ .

RIVENDICAZIONI •

65

1. Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare del ciclopentadiene e/o alchilciclopentadieni con etilene ed almeno una afa olefina alifatica di formula generale 70 $R - CH - CH_2$ in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole ciascuna delle quali contiene unità monomeriche derivanti da tutti i monomeri impiegati ed insaturazioni 75 distribuite in modo casuale lungo la macromolecola.

2. Copolimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene, ciclopentadiene. 80

3. Procedimento per la preparazione di copolimeri di cui alle precedenti rivendicazioni caratterizzata dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in fase liquida per mezzo di un catalizzatore, solubile negli idrocarburi, ottenuto partendo da alogenuri di alluminio alchile o di berillio alchile o loro miscele e da un composto di vanadio di per se solubile o insolubile nei solventi idrocarburi ma solubilizzabile nelle condizioni di impiego del catalizzatore per reazione con il composto organo-metallico su detto, la scelta dei rapporti tra i monomeri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo tale da condurre alla formazione di copolimeri amorfi. 95

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio solubile nei solventi idrocarburi è scelto tra il gruppo costituito da triacetilati di vanadile, 100 alogeno-alcolati di vanadile, diacetilacetato di vanadile, triacetilacetato di vanadio.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio insolubile negli idrocarburi è un sale di un acido o di un ossiacido organico del vanadio trivalente o tetravalente. 105

6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un monocloruro di alluminio dialchile e che il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio è compreso tra 4 e 10. 110

7. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 6, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 80° e 125° C. 115

8. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di va- 120

nadio, diacetilacetato di vanadile o alogeno-acetilacetato di vanadile e che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione sono effettuate a temperature comprese tra 0° e 5 -80°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di vanadile e che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 0° e 125°C in presenza di agenti complessabili scelti tra eteri o tioeteri contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico o cicloalifatico.

10. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 9, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta con i monomeri allo stato liquido in assenza di solventi inerti.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che si opera in modo continuo.

12. Procedimento secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in modo continuo, con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo praticamente costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.

13. Copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare, ottenuti secondo il procedimento di cui alle rivendicazioni da 3 a 12.

14. Impiego dei copolimeri di cui alle rivendicazioni precedenti nel campo degli elastomeri.

15. Impiego elastomerico dei copolimeri di cui alle rivendicazioni precedenti dopo vulcanizzazione in mescolo comprendenti zolfo.

Prezzo L. 200