

227

N. 890005



U 363/A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

---

**BREVETTO**  
**PER**  
**INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE**



<b>MONTECATINI</b>		Oggetto: <b>A V V I S O</b>	Stato ITALIA
Emittente SPEB - BREV SEZIONE BREVETTAZIONE MARCHI E CONSULENZE		<b>Deposito Domanda Brevetto in:</b>	Ns. rif.: U.363/a
Argomento Copolimeri del butadiene con diolefine aventi formula generale $CH_2=CH-CH=R$ (R = alchile, atile, alchilarile) - FC/fg			Eventuale rif. licenziante
Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.			1° Complemento al brevetto principale U.363
Titolare SOCIETA' MONTECATINI - Milano.			
Inventore G. Natta, L. Pozzi, A. Carbonero, I. Pasquon			
Titolo Copolimeri del butadiene con butadieni 1-sostituiti e procedimento per la loro preparazione			
Data deposito 20/11/61	N. di dep. provv. 19.063	N. di classifica	
Priorità Brevetto concesso il 20.01.1976 con il n. 890'005			

Distinti saluti.

SERVIZIO BREVETTI



## DESTINATARI:

CEID/ESER - Sede  
 CEID/RICE - Sede  
 IRI Ferrara  
 s. c. p. c. Prof. G. Natta  
 " " " DOPEC - Sede  
 " " " - Sede

## N. testi allegati:

2  
 1  
 1  
 1  
 1

Milano, li 9/1/1962

Descrizione del trovato avente per titolo:

"COPOLIMERI DEL BUTADIENE CON BUTADIENI 1-SOSTITUITI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE".

1° Completivo alla domanda di brevetto principale n° 948/61 depositato in Italia il 20/1/1961

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

-----

Nella precedente domanda di brevetto italiano 948/61 depositata il 20/1/1961 a nome della Richiedente sono stati descritti dei nuovi prodotti polimerici costituiti da copolimeri del butadiene con pentadiene, nei quali le unità butadieniche possiedono struttura 1,4 trans.

Nella stessa domanda di brevetto è stato inoltre descritto un procedimento per la preparazione di questi copolimeri, mediante un catalizzatore omogeneo costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio e un alogenuro di alluminio alchile.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che con un catalizzatore omogeneo del tipo sopra indicato è possibile copolimerizzare con il butadiene non solo il pentadiene, ma in generale tutte le diolefine aventi formula generale  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}$  dove R è un gruppo alchilico, arilico o alchilarilico, ottenendo in tal modo copolimeri nella cui catena, accanto a unità butadieniche sono presenti unità di

una o più delle olefine sopra indicate.

In particolare, possono essere vantaggiosamente impiegate nel processo secondo la presente invenzione, diolefine, aventi formula generale  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  in cui R è un gruppo alchilico avente da 2 a 10 atomi di carbonio o un gruppo alchilarilico avente fino a 10 atomi di carbonio, oppure un gruppo arilico.

Analogamente a quanto si è constatato accadere nella copolimerizzazione del butadiene con il pentadiene, anche nel caso delle diolefine impiegate nel procedimento della presente invenzione l'isomero trans puro copolimerizza col butadiene, mentre il cis puro non copolimerizza. Possono essere impiegate tuttavia miscele dei due isomeri poiché il cis non disturba la copolimerizzazione.

Inoltre, anche nel caso dei copolimeri oggetto della presente invenzione, le unità butadieniche risultano prevalentemente a struttura 1,4 trans, mentre le unità delle altre diolefine copolimerizzate hanno in parte struttura 1,4 trans e in parte struttura 1,2.

Le diolefine appartenenti alla classe sopra specificata, e cioè alla classe avente formula generale  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ , possono copolimerizzare con il butadiene in tutti i rapporti e si possono, pertanto, preparare copolimeri aventi, per esempio, da 0,1 a 99,9% in moli di butadiene, il rimanente a 100 essendo costituito da una o più diolefina del tipo sopra-

detto.

Variando la composizione variano le proprietà del copolimero stesso. Mentre infatti il polibutadiene 1,4-trans 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 decrescenti di unità butadieniche. Il punto di fusione si abbassa, ad esempio, fino a temperature vicine o inferiori a quelle ambiente quando il contenuto in unità butadieniche scende verso valori del 90% o più bassi.

Dei copolimeri amorfi a temperatura ambiente mostrano particolare interesse quelli a contenuto in butadiene dal 70 al 90% circa in moli, che hanno un punto di fusione compreso tra 0 e 25°C circa, poiché i vulcanizzati che se ne ottengono sono capaci di cristallizzare sotto stiro.

Il metodo seguito per le analisi all'infrarosso dei copolimeri è sostanzialmente analogo a quello descritto nella domanda di brevetto principale; di volta in volta, da analisi su campioni dei singoli copolimeri ottenuti con lo stesso catalizzatore, sono stati per esempio determinati i coefficienti di assorbimento della banda del metile a  $7,25\mu$ , nel caso in cui il sostituente R della classe di diolefine sopradetta sia un gruppo alchilico, e della banda del fenile a  $14,3\mu$  nel caso in cui R sia un arile o alchilarile non

sostituito nel nucleo.

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 organici dell'alluminio, possono essere impiegati composti aventi formula generale  $Al R^I R^{II} X$  dove  $R^I$  ed  $R^{II}$ , che possono essere uguali o diversi tra loro, sono gruppi alchilici, arilici o aliciclici e  $X$  è un alogeno. Si possono anche impiegare composti aventi formula generale  $Al R^I X_2$ , preferibilmente complessati con datori di elettroni come acetone, piridina, ecc.

Qualsiasi composto di vanadio solubile in idrocarburi, a valenza uguale o superiore a 2, può essere usato nella preparazione del catalizzatore, indipendentemente dalla natura dei gruppi legati al vanadio.

Si possono anche usare composti di vanadio insolubili, in grado tuttavia di reagire con il composto metallorganico di alluminio per dare prodotti di reazione solubili.

A questa seconda classe di composti appartengono tutti i sali di acidi organici del vanadio, i complessi del tricloruro di vanadio o di altri sali insolubili di vanadio con basi amminiche o piridiche o con sali di queste basi, con eteri, tiocomposti ecc.

Il rapporto molare tra i componenti del catalizzatore non

è un fattore critico.

Il rapporto molare tra composto metallorganico di alluminio e composto di vanadio 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.

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.

-----  
-----

La temperatura di polimerizzazione può variare entro limiti molto vasti, preferibilmente tra  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

La polimerizzazione può essere condotta in presenza di solventi inerti per esempio idrocarburi aromatici, alifatici o loro miscele. Possono pure essere impiegati come solventi i monomeri stessi allo stato liquido.

La velocità relativa con la quale le diolefine aventi la formula generale più sopra specificata entrano a far parte del copolimero col butadiene è sempre superiore a quella del butadiene stesso.

È però possibile ottenere copolimeri a composizione omogenea, introducendo nel corso della polimerizzazione il mono-

mero di cui la miscela di reazione va impoverendosi.

Gli esempi seguenti sono dati a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

Le caratteristiche meccaniche dei copolimeri vulcanizzati sono state determinate secondo le norme ASTM D 412/51T a 25°C.

#### ESEMPIO 1

In un provettone di vetro caudato da 100 cm<sup>3</sup> e in atmosfera di N<sub>2</sub> puro, vengono introdotti successivamente:

toluolo anidro	cm <sup>3</sup> 65
Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	" 0,3
butadiene	g 16
esadiene 1,3 (trans 96%)	" 0,7
diacetilacetato di vanadile (sol. toluenica)	" 0,012

La copolimerizzazione viene condotta a -20° ed interrotta dopo 5 ore con metanolo. Si ottengono g 8 di copolimero che risulta cristallino ai raggi X e che all'analisi all'infrarosso mostra un contenuto di esadiene dell'8% in moli.

Punto di fusione: 105°C (determinato al microscopio polarizzatore).

#### ESEMPIO 2

Operando come descritto nell'esempio 1, vengono impiegati:

toluolo anidro	cm <sup>3</sup> 250
Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	" 1,5

butadiene	g	50
esadiene 1,3 (94% trans)	"	4,8
vanadio triacetilacetato	"	0,040

Si è polimerizzato per 80' a 0°C, dopodiché si è coagulato il copolimero ottenuto con acetone e successivamente con metanolo. Ottenuti g 10,5 di copolimero che allo spettro Geiger mostra debole cristallinità per polibutadiene 1,4 trans e che ha un contenuto molare in unità esadieniche del 14% e un valore della viscosità intrinseca  $[\eta]$  misurata in toluolo a 30°, di  $2,5 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Il copolimero vulcanizzato a 150° per 40 minuti con gli additivi qui riportati (riferiti a 100 parti di copolimero).

Fenil-beta-naftilamina	1	parte	in	peso
Acido laurico	2	"	"	"
ZnO	5	"	"	"
N-cicloesil-2-benzotiazol sulfonamide	1	"	"	"
Morfolina disolfuro	1	"	"	"

crystallizza sotto stiro e mostra queste caratteristiche:

carico di rottura	210	Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	1050	%
modulo al 300%	10	Kg/cm <sup>2</sup>
resa elastica	70	%
durezza	52	GLD (grado internazionale di durezza)

E' stato anche esaminato il prodotto caricato ottenuto

vulcanizzando a 150° per 40' con la miscela seguente:

	100 parti in peso
copolimero	
fenil-beta-naftilamina	1 " " "
acido laurinicco	2 " " "
ossido di zinco	5 " " "
Nero HAF	50 " " "
N-cicloesil-2-benzotiazol-sulfonamide	1,6 " " "
Morfolina disolfuro	2,2 " " "

Le proprietà osservate sono le seguenti:

carico di rottura	250 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	620 %
modulo al 300%	64 Kg/cm <sup>2</sup>
resa elastica	63 %
durezza	75 GID

### ESEMPIO 3

Impiegando i medesimi reattivi, con le stesse modalità e nelle stesse condizioni dell'es. 2, ma usando g 5,4 di esadiene 1,3 (isomero trans 94%) si sono avuti in due ore g 12,1 di copolimero, amorfo all'esame coi raggi X e avente (analisi all'infrarosso) un contenuto molare in unità esadieniche del 19,5%. Il prodotto è stato vulcanizzato in condizioni simili a quelle descritte nell'esempio 2.

Usando la stessa miscela caricante sopra riportata, è stato ottenuto un vulcanizzato dalle seguenti caratteristiche:

carico di rottura	210 Kg/cm <sup>2</sup>
-------------------	------------------------

allungamento a rottura	650 %
modulo al 300%	50 Kg/cm <sup>2</sup>
resa elastica	61 %
durezza	65,5 GID

#### ESEMPIO 4

Seguendo la solita tecnica, in 60 cm<sup>3</sup> di toluolo sono stati sciolti nell'ordine:

Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	cm <sup>3</sup>	0,3
eptadiene 1,3	g	2,1
butadiene	"	14
VCl <sub>3</sub> tetraidrofurano	"	0,008

Copolimerizzando a 0° per circa 8 ore sono stati ottenuti 2 g di copolimero secco, che dall'esame ai raggi X risulta amorfo e a quello dell'infrarosso mostra un contenuto in eptadiene di circa 27% in moli.  $[\eta]$  misurata in toluolo a 30°C = 1.20 · 100 cm<sup>3</sup>/g.

#### ESEMPIO 5

Nella solita semplice apparecchiatura operando a -15° sono stati introdotti:

eptano anidro	cm <sup>3</sup>	60
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	"	0,2
butadiene	g	16
ottadiene 1,3	"	1,6
vanadio triacetilacetato	"	0,012

Dopo 10 ore di copolimerizzazione a -15° sono stati ottenu-

ti 4 g di copolimero pochissimo cristallino all'esame con i raggi X e avente un contenuto in ottadiene del 17% in moli (analisi all'infrarosso).

Il valore di  $[\eta]$  misurata in toluolo a 30°C è di 1,23 · 100 cm<sup>3</sup>/g.

#### ESEMPIO 6

Sono stati copolimerizzati butadiene-esadiene e 5 fenil-pentadiene 1,3 nelle solite condizioni con le seguenti quantità:

toluolo	cm <sup>3</sup>	80
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	"	0,5
butadiene	g	15
esadiene 1,3	"	0,8
5 fenil pentadiene 1,3	"	1,2
vanadio triacetilacetato	"	0,015

Dopo 2 ore di copolimerizzazione a -15° si interrompe la prova con metanolo e si coagula il prodotto ottenuto (g 3,5) con lo stesso solvente.

Il copolimero mostra ai raggi X debole cristallinità da polibutadiene trans e, all'esame dell'infrarosso, un contenuto relativo al butadiene, esadiene e 5-fenil-pentadiene 1,3 di circa il 75%, 15% e 10% rispettivamente.

#### ESEMPIO.7

Operando in maniera analoga all'esempio 2 è stato impiegato dell'esadiene 1,3 isomero cis (purezza 99%). Dopo 60' di

polimerizzazione a 0°, si è coagulato con metanolo il polimero insolubile formatosi. Le analisi ai raggi X e all'infrarosso confermano trattarsi di semplice polibutadiene 1,4 trans cristallino.

#### ESEMPIO 8

In 35 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro sono stati sciolti cm<sup>3</sup> 0,2 di Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, g 7 di butadiene, g 0,8 di 6 metil-eptadiene 1,3 e infine, a -15°C, cm<sup>3</sup> 0,5 di soluzione toluenica di VCl<sub>3</sub> tetraidrofuranato all'1%.

Mantenendo alla temperatura sopradetta per 10 ore, dalla soluzione molto vischiosa formatasi, per aggiunta di metanolo ed essiccamento si sono ottenuti g 2,3 di copolimero. L'esame ai raggi X dello stesso rivela una elevata cristallinità da polibutadiene 1,4 trans, mentre il contenuto in unità ottadieniche determinato con analisi all'infrarosso risulta dell'8% circa in moli.

Viscosità intrinseca  $[\eta]$  - 3,0 · 100 cm<sup>3</sup> (g misurata in toluolo a 30°C. Punto di fusione 108°C.

#### ESEMPI 9 - 11

E' stata fatta una serie di prove, seguendo le modalità descritte all'esempio 2, usando al posto del vanadio triacetilacetionato del vanadio tribenzoato, vanadio tristearato, tripropilato di vanadile.

I primi due composti risultano praticamente insolubili anche in solventi aromatici; essi reagiscono tuttavia an-

che allo stato di sospensione l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , aggiunto in assenza o in presenza del monomero, fornendo una soluzione colorata in marrone attiva cataliticamente.

Il polimero ottenuto mostra proprietà analoghe a quelle descritte all'esempio 2.

#### ESEMPIO 12

Al posto dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  viene impiegato il complesso tra  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e tiofene in rapporto molare 1:1.

Ad una soluzione di  $70 \text{ cm}^3$  di benzolo anidro contenente disciolti g 0,74 di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e g 0,48 di tiofene sono stati aggiunti:

butadiene	g 19
esadiene 1,3	" 1,4
vanadio triacetilacetato	" 0,008

Si è mantenuto il tutto a  $0^\circ$ . Interrompendo la polimerizzazione dopo 40', si sono ottenuti g 2,2 di copolimero avente le caratteristiche seguenti: amorfo all'esame coi raggi X; 15,8% di unità esadieniche (analisi all'IR);  $[\eta] = 2,7$   $100 \text{ cm}^3/\text{g}$  (in toluolo a  $30^\circ\text{C}$ ).

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

- 1) Copolimeri vulcanizzabili lineari, ad alto peso molecolare, del butadiene con una o più olefina di formula generale  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$  dove R è un gruppo alchilico avente più di un atomo di carbonio, oppure un gruppo arilico o alchilari-lico.

- 2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 in cui unità monomeriche di butadiene hanno prevalentemente struttura 1,4-trans e le unità monomeriche delle altre diolefine hanno in parte struttura 1,4-trans e in parte struttura 1,2.
- 3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 contenenti dal 70 al 90% in moli di butadiene e mostranti un punto di fusione compreso tra 0 e 25°C, detti copolimeri essendo in grado di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente, dopo vulcanizzazione.
- 4) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 contenenti più del 90% in moli di butadiene e la cui temperatura di fusione è compresa tra 25°C e 145°C.
- 5) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 4.
- 6) Procedimento per ottenere i copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 4 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri è posta a contatto con un catalizzatore omogeneo costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio e un alogenuro di alluminio alchile.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri è posta a contatto con un catalizzatore omogeneo costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio solubile in idrocarburi in cui il vanadio ha valenza uguale o superiore a 2 e un alogenuro di alluminio alchile.

- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri è posta a contatto con un catalizzatore omogeneo costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio insolubile in idrocarburi e un alogenuro di alluminio alchile.
- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni da 5 a 8 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri è posta a contatto con un catalizzatore omogeneo costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio e un alogenuro di alluminio alchile avente formula generale  $Al R^I R^{II} X$  dove  $R^I$  e  $R^{II}$  che possono essere uguali o diversi tra loro sono gruppi alchilici, arilici o aliciclici e X è un alogeno.
- 10) Procedimento secondo le rivendicazioni da 6 a 8 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri è posta a contatto con un catalizzatore omogeneo costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio e un alogenuro di alluminio alchile avente formula generale  $Al R X_2$  dove R è un gruppo alchilico, arilico o aliciclico e X è un alogeno.
- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che l'alogenuro di alluminio alchile è complessato con un composto datore di elettroni.
- 12) Procedimento secondo le rivendicazioni da 6 a 11 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene con-

dotta a temperature comprese tra  $-80$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

- 13) Procedimento secondo le rivendicazioni da 6 a 12 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzata dal fatto che come solvente si impiegano idrocarburi alifatici o aromatici o loro miscele.
- 15) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che come solvente si impiegano i monomeri stessi allo stato liquido.
- 16) Copolimeri ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 6 a 15.
- 17) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo la rivendicazione 16
- 18) Articoli e manufatti costituiti da o contenenti i copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 4 e 16.
- 19) Articoli e manufatti costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo le rivendicazioni 5 e 17.

FC/13 Milano,