

064708

21886-01

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

B  
230  
A  
V  
A  
C  
08d  
U 405

14 NOV 1962

CODICE COMUNE CANTONE	CANTONE COMMERCIATO	N. REGISTRO	N. VERBALE	...
15 20 15	MILANO	A18508	5D611128	

ARE MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

IZZO LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

O COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDI MENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

inventori: Natta Giulio  
Valvassori Alberto  
Partori Guido  
Giannini Umberto

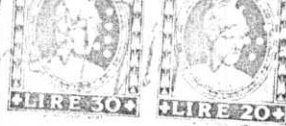
BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

12 GIU. 1964

F.to ANGEL

351/62 (10) Completato

//



064769

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

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

-----  
La presente invenzione riguarda copolimeri amorfi, vulcanizzabili, sostanzialmente lineari di una diolefina coniugata con etilene e con almeno un'alfa olefina superiore. La presente invenzione riguarda inoltre un procedimento per la preparazione di questi copolimeri.

In precedenti brevetti della richiedente era stata descritta la preparazione di copolimeri delle alfa-olefine con diolefine, impiegando certi catalizzatori preparati da composti di metalli di transizione e composti metallo-alchilici, in particolare alluminio-alchili. I prodotti così ottenuti, pur essendo costituiti da copolimeri e non da miscele meccaniche di copolimeri, forniscono per vulcanizzazione elastomeri aventi proprietà non sempre soddisfacenti per tutti i diversi impieghi tecnologici, particolarmente quando sono richiesti bassi valori della deformazione permanente dopo rottura e del modulo elastico. I prodotti ottenuti mostravano infatti, in generale, deformazione permanente dopo rottura superiore al 50% e modulo al 300% di allungamento piuttosto elevato.

Queste proprietà non soddisfacenti dei prodotti vulcanizza-

ti erano probabilmente dovute ad una cattiva distribuzione delle insaturazioni lungo le macromolecole del copolimero. Si può infatti ritenere che alcune macromolecole, costituenti i copolimeri ottenuti con i processi sopra indicati, fossero particolarmente ricche di insaturazioni rispetto alla composizione media del prodotto grezzo ottenuto, mentre altre macromolecole possedevano un contenuto di doppi legami molto basso. Si è ora constatato, secondo la presente invenzione che impiegando, nella polimerizzazione delle diolefine con etilene e almeno un'alfa olefina superiore, sistemi catalitici costituiti dal prodotto di reazione tra composti di vanadio solubili in idrocarburi e particolari composti alluminio-organici è possibile ottenere dei copolimeri i quali, dopo vulcanizzazione, forniscono elastomeri aventi migliorate caratteristiche meccaniche.

I prodotti di copolimerizzazione ottenuti con il procedimento della presente invenzione presentano una più omogenea distribuzione, rispetto ai copolimeri simili ottenuti con la tecnica nota, delle insaturazioni lungo le catene polimeriche e possono pertanto essere definiti di composizione omogenea.

Ciò significa che, al contrario di quanto accadeva finora non si verificano addensamenti o rarefazioni delle insaturazioni lungo le catene polimeriche, ma queste insaturazioni risultano bensì uniformemente e omogeneamente distribuite.

Una conferma della omogeneità dei copolimeri è data appunto dalla facilità di ottenere prodotti ben vulcanizzati, i quali si caratterizzano soprattutto per valori assai bassi della deformazione residua a rottura e del modulo elastico.

Si è, in pratica, constatato che vulcanizzando dei copolimeri butadiene-stilene-propilene ottenuti con il procedimento secondo la presente invenzione si ottengono elastomeri aventi deformazioni permanenti a rottura, dopo il primo ciclo, misurate secondo le norme ASTM D 412/51 T inferiori al 30% e moduli al 300% inferiori a  $30 \text{ Kg/cm}^2$ . Questi sorprendenti risultati vengono raggiunti, secondo la presente invenzione, impiegando nella copolimerizzazione sistemi catalitici costituiti dal prodotto di reazione tra composti di vanadio solubili in idrocarburi e composti alluminio-organici in cui almeno una valenza dell'alluminio, è saturata da un gruppo organico presentante un elevato ingombro sterico, almeno una delle valenze del vanadio e/o delle valenze residue dell'alluminio essendo saturata da un atomo di alogeno.

Secondo la presente invenzione, si impiegano nella preparazione del catalizzatore i derivati metallorganici dell'alluminio, nei quali i gruppi organici direttamente legati all'alluminio sono costituiti da alchili ramificati, cicloalchili, alchilcicloalchili, arili, alchilarili, oppure alchileni, preferibilmente ramificati, legati a ponte con un altro atomo di alluminio. Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del ca-

realizzatore, secondo il processo della presente invenzione:

a) composti alluminio trialchilici ramificati, aventi preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio nella catena laterale come ad esempio: alluminio tri(3-metilbutile), alluminio tri(4-metilpentile);

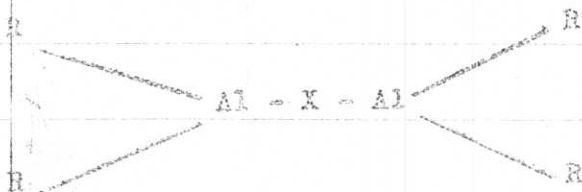
b) composti alluminio tri(cicloalchilici) e composti alluminio tri(cicloalchilalchilici), aventi preferibilmente da 5 a 12 atomi di carbonio, ad es.: alluminio tri-ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentilacetile);

c) composti alluminio triarilici e alluminio tri(alchilarilici), questi ultimi aventi preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio nella catena laterale come ad es.: alluminio tri-fenile, alluminio tritolile, alluminio tri(2-feniletile), alluminio tri(2 fenil n-propile).

d) composti alluminio-organici con un ponte preferibilmente ramificato di atomi di C fra due atomi di alluminio, detto ponte contenendo preferibilmente da 4 a 20 atomi di C. Questi composti sono ottenuti, per es., per reazione di somma da un dialchilalluminio monoidruro (oppure da un dicicloalchil-, di(alchilcicloalchil)-, diaril-, di(alchilaril)-, di(arilalchil)- (alluminio monoidruro) più una diolefina (ad es. isoprene, 2 fenilbutadiene-1,3, 2,3-dimetil butadiene-1,3, butadiene-1,3 pentadiene-1,3) come ad es. 1,4 di(diisobutilalluminio)butano, 2,3 dimetil di(diisobutilalluminio) butano, 2 metil 1,4 di(di-2-fenilpropilalluminio)butano, oppure composti allumi-

MONTEDISONI  
Società Generale per l'Industria Mineraria

no organici ottenuti per addizione di dette diolefine ai  
condruri dei composti sopra menzionati. Tali composti han-  
no formula generale:



ove X-alcilene preferibilmente ramificato e avente da 4 a  
20 atomi di carbonio.

R = alcile lineare, alcile ramificato o cicloalcile,  
alcilcicloalcile, arile, alchilarile, oppure alcileno,  
preferibilmente ramificato, legato ad un altro atomo di  
alluminio.

Possano anche essere impiegati nella preparazione del ca-  
talizzatore i monoalogenuri dei composti metallorganici  
dell'alluminio sopra elencati, come ad es. : il monocloro-  
ro di di (3-metilbutile) alluminio; il monocloruro di di (ci-  
clopentilmetile) alluminio, il monocloruro di difenilallu-  
minio.

Possano anche essere impiegati composti metallorganici del  
l'alluminio, nei quali una parte delle valenze dell'allumi-  
nio è saturata da gruppi alchilici non ramificati e una par-  
te da gruppi dotati di ingombro sterico nel senso sopra  
specificato.

Nella preparazione dei catalizzatori impiegabili, secondo  
il processo oggetto del presente trovato, vengono impiegati (\*\*)

preferibilmente impiegati gli alogenuri e gli ossialogenuri di vanadio come ad esempio il vanadio tetracloruro, il triclorigoruro di vanadile o il tetrabromuro di vanadio. Possono anche essere usati nella preparazione del catalizzatore gli ortovanadati di alchile o gli acilacetoni di vanadio o di vanadile, come ad es. ortovanadato di etile, di propile, di butile, di tert. butile, di 2-etil esile e triacetilacetona-  
to di vanadio e diacetilacetona di vanadile.

Quando nella preparazione dei catalizzatori vengono impiegati composti appartenenti a quest'ultimo tipo, il composto metallorganico di alluminio deve contenere un alogeno. Possono anche essere impiegati, nella preparazione del catalizzatore, gli alogeno alcolati di vanadile o alogeno acilacetoni di vanadile. In questo caso, nella preparazione del catalizzatore, può essere impiegato sia uno dei composti metallorganici alogenati che un composto non alogenato. Il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio può variare tra 3 e 30 preferibilmente tra 4 e 20 nel caso si impieghi un composto di vanadio non contenente alogeno. Qualora si impieghino invece composti di vanadio alogenati il rapporto Al/V è compreso tra 1 e 10 preferibilmente tra 2 e 5.

Le alfa olefine impieghibili, assieme ad etilene e alle diolefine, nel processo di copolimerizzazione secondo la presente invenzione sono definite dalla formula generale  $CH_2=CH-R$  dove R è un gruppo alchilico avente da 1 a 6 atomi di carbonio.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando propilene e butene-1. Le diolefine da impiegare nella copolimerizzazione vengono preferibilmente scelte dal gruppo costituito da butadiene, idoprene, pentadiene-1,3 o esadiene-1,3.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono nella preparazione di copolimeri dell'etilene con propilene (o butene-1) e butadiene.

Il processo di copolimerizzazione oggetto della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese tra  $-80$  e  $+125^{\circ}\text{C}$ . I migliori risultati dal punto di vista delle proprietà del copolimero si hanno però quando la copolimerizzazione venga condotta a temperature inferiori a quella ambiente, preferibilmente comprese tra  $0$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ .

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico o aromatico ad esempio da butano, pentano, n-esano, toluolo o xilolo o loro miscele. Produzioni di copolimeri particolarmente elevati possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di solventi inerti, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia, nel caso che si debbano preparare terpolimeri, in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefina e di diolefina coniugata da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità



ta 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, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente la miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali. I componenti del catalizzatore o il catalizzatore già preformato possono essere alimentati continuamente durante la polimerizzazione. Il sistema catalitico può essere preparato in assenza dei monomeri, oppure in presenza di tutti i monomeri quando si opera in continuo. Qualora invece si operi in modo discontinuo e si prepari il catalizzatore in presenza dei monomeri, da essi devono essere escluse le diolefine, cioè il catalizzatore deve essere preparato in presenza dei soli monomeri olefinici. Variando la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro larghi limiti la composizione dei copolimeri.

In genere risulta conveniente introdurre nelle catene polimeriche quantità di diene inferiori al 20% in moli.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di una diolefina con etilene o propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto tra le concentrazioni molariali di etilene e di propilene inferiore o al massimo uguale a 1:4; nel caso invece che si impieghi butene al posto di



propilene il rapporto tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25.

I copolimeri ottenuti con il processo della presente invenzione risultano completamente amorfi all'esame ai raggi X.

All'esame infrarosso essi mostrano, nel caso dei copolimeri con butadiene, la banda di assorbimento intorno a  $10,35\mu$  dovuta al concatenamento 1,4 trans del butadiene; sono anche presenti in piccola quantità insaturazioni di tipo vinilico e insaturazioni dovute al concatenamento 1,4-cis delle unità monomeriche di butadiene.

I copolimeri grezzi prodotti possono essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature e conservano ancora quelle caratteristiche di elevata resistenza all'invecchiamento e all'ossidazione che sono peculiari degli elastomeri costituiti da copolimeri sostanzialmente saturi. Impiegando il processo oggetto del presente trovato è quindi possibile produrre nuovi copolimeri grezzi aventi molte interessanti proprietà elastomeriche che risultano (\*).

#### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro della capacità di  $750\text{ cm}^3$ , avente diametro di 5,5 cm, munito di tubo per l'adduzione dei gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica. Lo scarico avviene attraverso un refrigerante a serpentino raffreddato a  $-35^\circ\text{C}$  mediante una miscela metanolo- $\text{CO}_2$ . Il tubo per l'adduzione dei gas

arriva fino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). L'apparecchio è termostattizzato alla temperatura dei  $-20^{\circ}\text{C}$ ; si introducono  $350\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro, si satura questo solvente alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4 : 1, con una portata di 100 Nl/h. Contemporaneamente, attraverso un'altra via di adduzione, si circola butadiene con una portata di 10 Nl/h. Nel frattempo si prepara il catalizzatore alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  per miscelazione di una soluzione di 4 millimoli di  $\text{VCl}_4$  in  $50\text{ cm}^3$  di n-eptano con 10 millimoli di 2-netil-1,4-di(diisobutilalluminio)-butano. Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene con una portata di 100 Nl/h e butadiene con una portata di 10 Nl/h. Dopo 45 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di  $20\text{ cm}^3$  di metanolo contenente g 0,4 di antiossidante (fenil- $\beta$ -nelftilammina).

Il prodotto viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso ed acqua. Infine, il prodotto viene completamente coagulato con eccesso di una miscela acetone-metanolo.

Il prodotto seccato nel vuoto ammonta a g 10 di solido bianco, di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo

all'esame con i raggi X. Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono presenti le bande dovute alla presenza di doppi legami interni, attribuibili ad unità monomeriche di butadiene polimerizzato con concatenamento 1-4. Sono anche presenti in piccole quantità insaturazioni di tipo vinilico (banda a  $17\mu$ ).

100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene-butadiene vengono mescolate in un mescolatore a cilindri da laboratorio con 1 parte di fenil-beta-naftilammina, due parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a  $150^{\circ}\text{C}$  e si ottiene una lastrina vulcanizzata dalle seguenti caratteristiche determinate secondo le norme

ASTM D 412/51 F

- Carico di rottura	58 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	900 %
- Modulo al 300% di allungamento	10 Kg/cm <sup>2</sup>
Deformazione residua dopo rottura	28 %

#### ESEMPIO 2

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Nell'apparecchio di reazione, contenente  $350\text{ cm}^3$  di n-eptano saturato alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, si introducono moli 0,175 ( $15\text{ cm}^3$ ) di butadiene.

Il catalizzatore è preparato secondo quanto indicato nell'esempio 1. Dopo 14 minuti dall'inizio della polimerizzazione si introduce una quantità di catalizzatore uguale a quella inizialmente introdotta. Dopo 50 minuti si interrompe la reazione per aggiunta di  $20 \text{ cm}^3$  di metanolo contenenti g 0,4 di antiossidante (fenilnaftilamina). Il prodotto depurato e isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, ammonta a g 11 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. Esso ha una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a  $135^\circ\text{C}$ , uguale a 1,8 ed è completamente estraibile con n-esano bollente.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto appare la banda delle insaturazioni a  $10,35 \mu$  dovuta al concatenamento 1,4 trans delle unità di butadiene.

In base all'esame dello spettro infrarosso si può anche concludere che questo terpolimero contiene circa il 4% in peso di butadiene polimerizzato con concatenamento 1,4 trans.

Il rapporto molare propilene/etilene è circa 1,5:1.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-butadiene vengono mescolati in un mescolatore a cilindri da laboratorio con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela viene quindi vulcanizzata in pressa per 30 minuti a  $150^\circ\text{C}$ ; dalla lastra



vulcanizzata vengono ricavati i provini per il saggio ASTM D 412-51 T, ottenendosi i seguenti valori, determinati a 25°C:

- Carico di rottura	48,6 Kg/cm <sup>2</sup>
+ Allungamento a rottura	580 %
- Modulo al 300% di allungamento	17 Kg/cm <sup>2</sup>
Deformazione residua dopo rottura	20 %

### ESEMPIO 3

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 2, ma si usa un rapporto molare propilene-etilene nella fase gassosa circolante uguale a 3. Nell'apparecchio di reazione contenente 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano saturati alla temperatura di -20°C con la miscela gassosa propilene/etilene a rapporto molare 3:1, si introducono moli 0,2 (17 cm<sup>3</sup>) di butadiene.

Il catalizzatore è preparato secondo quanto dettagliatamente indicato nell'esempio 1. Dopo 18 minuti dall'inizio della polimerizzazione si introduce una quantità di catalizzatore uguale a quella iniziale. Dopo 45 minuti si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti g 0,4 di antiossidante (fenilnaftilamina).

Il prodotto depurato ed isolato secondo quanto indicato nell'esempio 1, ammonta a g 13 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. Nello spettro infrarosso è ben rilevabile la banda delle insaturazioni intorno a 10,35 μ. In base all'esame dello spettro infrarosso

si può concludere che questo terpolimero contiene circa il 3,5% in peso di butadiene polimerizzato con concatenamento 1,4 trans. Il rapporto molare propilene etilene è circa 1:1.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-butadiene vengono mescolate su un mescolatore a cilindri da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C, ottenendo una lastrina vulcanizzata dalle seguenti caratteristiche;

- Carico di rottura	57,5 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	560 %
- Modulo al 300% di allungamento	20,5 Kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua dopo rottura	24 %

#### ESEMPIO.4

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 3.

Nell'apparecchio di reazione contenente 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano, saturati alla temperatura di -20°C con una miscela gassosa propilene etilene a rapporto molare 3:1, si introducono moli 0,175 (15 cm<sup>3</sup>) di butadiene. Il catalizzatore è preparato secondo quanto descritto nell'esempio 1.

Dopo 13 minuti dall'introduzione del catalizzatore si in-

introducono altre 0,058 moli ( $5 \text{ cm}^3$ ) di butadiene. Dopo 15 minuti si introduce una quantità di catalizzatore uguale a quella iniziale. Dopo 35 minuti si introducono altre 0,058 moli ( $5 \text{ cm}^3$ ) di butadiene. La reazione viene interrotta per introduzione di  $20 \text{ cm}^3$  di metanolo contenente g 0,4 di fenil-beta-naftilamina dopo 45 minuti dall'inizio. Il prodotto depurato e isolato secondo quanto descritto nell'esempio 1 ammonta a g 14 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  $10,35 \mu$ .

100 parti in peso di detto terpolimero vengono miscelate in un mescolatore a cilindri da laboratorio con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, una parte di tetraciltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela viene quindi vulcanizzata in pressa per 30 minuti a  $150^\circ\text{C}$ .

La lastra vulcanizzata ha le seguenti caratteristiche determinate come negli esempi precedenti:

Carico di rottura	41,6 $\text{Kg/cm}^2$
Allungamento a rottura	600 %
Modulo al 300% di allungamento	16,4 $\text{Kg/cm}^2$
Deformazione residua dopo rottura	20 %



ESEMPIO 5

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a  $-20^{\circ}\text{C}$ , si introducono  $350\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro e  $15\text{ cm}^3$  di butadiene liquido e si fa circolare, ad una velocità spaziale di  $100\text{ Nl/h}$ , una miscela propilene-etilene a rapporto molare 3:1. Il catalizzatore viene preparato alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , per miscelazione di una soluzione di 4 millimoli di  $\text{VCl}_4$  in  $30\text{ cm}^3$  di eptano con 12 millimoli di alluminio tri(3-metilbutile).

Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto della sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene con una velocità spaziale di  $100\text{ Nl/h}$ .

Dopo 21 minuti dall'aggiunta del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di  $30\text{ cm}^3$  di metanolo contenente g 0,2 di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato ed isolato come descritto nell'esempio 1. Si ottengono g 5,5 di prodotto solido, amorfo all'esame con raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono presenti le bande dovute alla presenza di unità butadieniche a concatenamento 1-4 trans. In base allo spettro infrarosso si può anche concludere che questo terpolimero contiene circa il 6% in peso di butadiene polimerizzato con concatenamento



1,4 trans. Il rapporto molare propilene-etilene è circa 1,3:1.

Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	42 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	590 %
- Modulo al 300% di allungamento	13 Kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua dopo rottura	27 %

ESEMPIO 6

Si opera come nell'esempio 5, usando però, nella preparazione del catalizzatore, anziché l'alluminio tri(3-metilbutile),

10 millimoli di alluminio diisobutilmonociclopentilmetile.

In 45 minuti di polimerizzazione si ottengono, dopo depurazione ed isolamento effettuati come descritto nell'esempio 1,

g 5,6 di terpolimero etilene-propilene-butadiene, sottoposto all'esame con i raggi X. All'esame all'infrarosso esso mostra

di contenere circa il 4% in peso di butadiene a concatenamento

1,4 trans; il rapporto molare propilene-etilene è circa

1,2:1. Il prodotto viene vulcanizzato come descritto nell'esempio 1

e fornisce una lastrina vulcanizzata avente le

seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	37,5 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	380 %
- Modulo al 300% di allungamento	15 Kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua a rottura	22 %

ESEMPIO 7

Si opera come nell'esempio 5, usando però, anziché l'alluminio tri(3-metilbutile), 10 millimoli di alluminio tri(1,2-dimetilciclopentilmetile).

In 11 minuti di polimerizzazione si ottengono g 6 di prodotto solido, amorfo, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Esso viene vulcanizzato come descritto nell'esempio 1 e fornisce una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	50 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	520 %
- Modulo al 300% di allungamento	14 kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua a rottura	20 %

ESEMPIO 8

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 25 cm<sup>3</sup> di butadiene. Il catalizzatore viene preformato a -20°C, usando 8 millimoli di tetracloruro di vanadio e 24 millimoli di alluminio tri(2-fenilpropile). In 45 minuti di polimerizzazione si ottengono g 3,35 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente una viscosità intrinseca, in tetralina a 135°C, pari a 2,5. L'esame infrarosso mostra che il copolimero contiene il 5/4 in peso di butadiene a concatenamento 1,4 trans e che il rapporto molare propilene-etilene è circa 1,2:1.

Esso viene vulcanizzato con una miscela uguale a quella descritta nell'esempio 1. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	50,5 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	600 %
- Modulo al 300% di allungamento	13,5 Kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua a rottura	18 %

#### ESEMPIO 9

Si opera come nell'esempio 5, usando però, nella preparazione del catalizzatore, anziché l'alluminio tri(3-metilbutile), 10 millimoli di 1-4 (diisobutilalluminio)-butano. La polimerizzazione viene fatta durare 40 minuti e alla fine si ottengono 6 4,7 di prodotto solido, amorfo, avente una viscosità intrinseca di 2,1. L'esame infrarosso mostra che il terpolimero contiene il 2% in peso di unità butadieniche a concatenamento 1,4 trans.

Il rapporto molare propilene-etilene nel terpolimero è circa 1,3:1. Il terpolimero viene vulcanizzato con una miscela uguale a quella descritta nell'esempio 1 e fornisce una lastra avente le seguenti caratteristiche,

- Carico di rottura	37 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	580 %
- Modulo al 300% di allungamento	10 Kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua a rottura	20 %

#### ESEMPIO 10

Si opera come nell'esempio 5, usando però nella preparazione del catalizzatore, anziché l'alluminio tri(3-metilbutile), 10 millimoli di 2-3 dimetil 1-4 di(diisobutilalluminio)-butano.

La polimerizzazione viene fatta durare 12 minuti. Si ottengono 4 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X. L'esame infrarosso mostra la presenza di 5% in peso di unità butadieniche a concatenamento 1-4 trans. Il rapporto molare propilene-etilene nel terpolimero è circa 1,5:1. La vulcanizzazione viene effettuata con le stesse modalità e con la stessa mescola dell'esempio 1. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

- Carico a rottura	50 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	600 %
Modulo al 300% di allungamento	10 Kg/cm <sup>2</sup>
Deformazione residua a rottura	17 %

ESEMPIO 11

Si opera come nell'esempio 5, usando però, invece dell'alluminio tri(3metilbutile), 12 millimoli del prodotto ottenuto facendo reagire l'isoprene con il composto ottenuto per riscaldamento a 100°C del 2-metil-1,4-di(diisobutilalluminio)-butano nel vuoto, (il riscaldamento provoca lo svolgimento di 1 mole di isobutene per grammo atomo di alluminio). La polimerizzazione viene fatta durare 24 minuti. Si ottengono g 2,9 di prodotto solido, amorfo, avente una

MONTecatini  
 Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica





viscosità intrinseca, in tetralina a 135°C, di 2,2.

Il prodotto viene vulcanizzato come descritto nell'esempio

1. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche.

Carico di rottura	47,2 Kg/cm <sup>2</sup>
Allungamento a rottura	405 %
Modulo al 300% di allungamento	15 Kg/cm <sup>2</sup>
Deformazione residua a rottura	18 %

ESEMPIO 12

Si opera come nell'esempio 5, usando però, anziché l'alluminio tri(3-metilbutile), 12 millimoli del prodotto ottenuto facendo reagire il 2-3 dimetilbutadiene con il composto ottenuto per riscaldamento a 100°C nel vuoto del 2-3 dimetil-4 di (isobutilalluminio)-butano (il riscaldamento provoca lo svolgimento di 1 mole di isobutene per g atomo di alluminio). La polimerizzazione viene fatta durare 11 minuti.

Si ottengono g 5 di prodotto solido, amorfo ai raggi X,

avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame

infrarosso mostra la presenza del 6% in peso di unità bu-

tadieniche polimerizzate 1-4 trans. Il rapporto propilene-

etilene è circa 1:1. La vulcanizzazione viene effettuata co-

me descritto nell'esempio 1. Il vulcanizzato presenta le se-

guenti caratteristiche:

Carico di rottura	51 Kg/cm <sup>2</sup>
Allungamento a rottura	520 %
Modulo al 300% di allungamento	14 Kg/cm <sup>2</sup>

Deformazione residua a rottura

23 %

ESEMPIO 13

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio I, termostato a  $-20^{\circ}\text{C}$ , si introducono  $350\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro, che vengono saturati facendo circolare, ad una velocità spaziale di  $100\text{ Kl/h}$ , una miscela gassosa propilene-etilene contenente i gas in rapporto molare 3:1.

Si introducono quindi  $15\text{ cm}^3$  di butadiene liquido.

Il catalizzatore viene preparato alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , in atmosfera di azoto, per miscelazione di una soluzione di 4 millimoli di tricloruro di vanadile in  $20\text{ cm}^3$  di n-eptano con una soluzione di 10 millimoli di 2-metil-1,4-di(diisobutilalluminio)-butano in  $20\text{ cm}^3$  di n-eptano.

Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa un minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-etilene con una velocità spaziale di  $100\text{ Kl/h}$ . Dopo 16 minuti dalla aggiunta del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di  $20\text{ cm}^3$  di metanolo contenente 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio I. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 4,5 g di prodotto solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

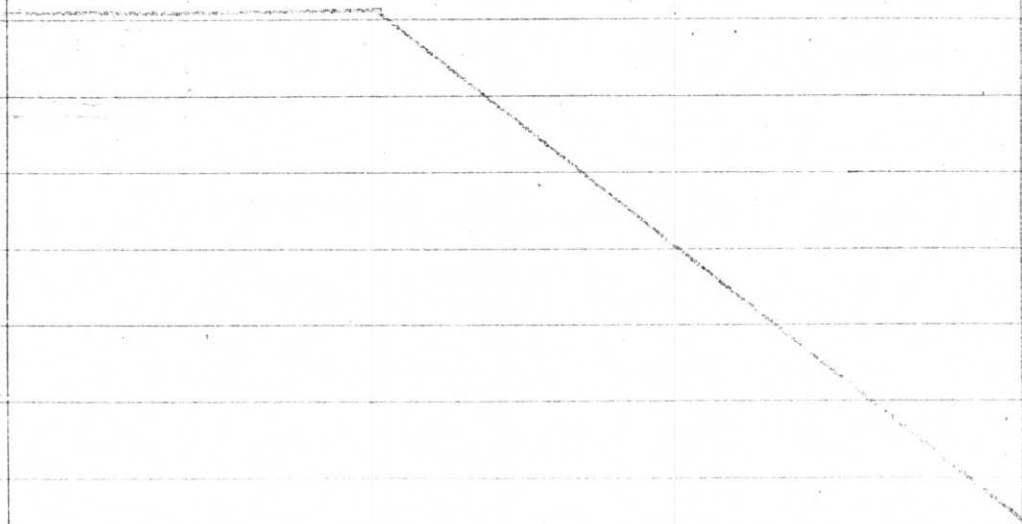
Nello spettro infrarosso di tale prodotto sono presenti le

bande dovute alla presenza di unità butadieniche a concatenamento 1-4 trans. In base allo spettro infrarosso si può concludere che questo terpolimero contiene circa il 5,5% in peso di butadiene polimerizzato con concatenamento 1-4 trans.

Il rapporto molare propilene-etilene è circa 1:1.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-butadiene vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, una parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C, e si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	50 Kg/cm <sup>2</sup>
- Allungamento a rottura	860 %
- Modulo al 300%	13 Kg/cm <sup>2</sup>
- Deformazione residua dopo rottura	26 %





## RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili sostanzialmente lineari di una diolefina coniugata con etilene e con almeno un'alfa olefina superiore caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un sistema catalitico preparato da composti di vanadio solubili in idrocarburi e da composti alluminio-organici in cui almeno una valenza dell'alluminio, è saturata da un gruppo organico presentante un elevato ingombro sterico, almeno una delle valenze del vanadio e/o delle valenze residue dell'alluminio essendo saturata da un atomo di alogeno.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore derivati metallorganici dell'alluminio in cui tutte le valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi organici presentanti un elevato ingombro sterico.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore derivati metallorganici dell'alluminio nei quali due valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi organici presentanti un elevato ingombro sterico, la rimanente valenza essendo saturata da un alogeno.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del cataliz-



zatore derivati metallorganici dell'alluminio nei quali almeno tutte meno una delle valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi presentanti un elevato ingombro sterico, parte delle rimanenti valenze essendo saturate da radicali alchilici, aventi piccolo ingombro sterico e/o parte da atomi di alogeno.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da alogenuri, ossialogenuri, acilacetoni di vanadio, acilacetoni, alogeno alcoolati, alogeno acilacetoni di vanadile, ortovanadati di alchile.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da ortovanadati di etile, propile, butile, tert. butile, 2 etil esile, triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogeno alcoolati di vanadile, alogeno acetilacetoni di vanadile, tetracloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, tricloruro di vanadile.

7) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 3 e 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idro-

- carburi scelti dalla classe costituita da ortovanadati di alchile, acilacetoni di vanadio o di vanadile.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio varia tra 3 e 30, preferibilmente tra 4 e 20.
- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 e 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da alogenuri e ossialogenuri di vanadio, alogeno alcolati e alogeno acilacetoni di vanadile.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio varia tra 1 e 10, preferibilmente tra 2 e 5.
- 11) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 10 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra  $-80$  e  $+125^{\circ}\text{C}$ .
- 12) Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra  $0$  e  $-50^{\circ}\text{C}$ .
- 13) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 12 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi idrocarburici scelti dal-

la classe costituita da idrocarburi aromatici, alifatici e loro miscele.

- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi idrocarburici scelti dalla classe costituita da butano, petano, n-eptano, toluolo, xilolo o loro miscele.
- 15) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 12 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta impiegando in assenza di solventi inerti i monomeri allo stato liquido.
- 16) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 10 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in assenza dei monomeri da polimerizzare.
- 17) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 10 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in presenza dei monomeri olefinici.
- 18) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 17 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 tra le concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.
- 19) Procedimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si polimerizza una

miscela di monomeri costituita da etilene, propilene e butadiene 1,3.

- 20) Procedimento secondo la rivendicazione 19, caratterizzato dal fatto che il rapporto tra le concentrazioni di etilene e di propilene nella fase liquida reagente è inferiore o al massimo uguale a 1:4.
- 21) Copolimeri amorfi, vulcanizzabili, di una diolefina coniugata con etilene e con un'alfa olefina superiore ottenuti con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 20.
- 22) Copolimeri amorfi, vulcanizzabili di butadiene 1,3 con etilene e propilene ottenuti con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 20.
- 23) Copolimeri secondo le rivendicazioni 21 e 22 caratterizzati dal fatto che contengono meno del 20% in mole di diene.
- 24) Copolimeri di butadiene 1,3 con etilene e propilene caratterizzati dal fatto che, per vulcanizzazione con mescole a base di zolfo e in assenza di cariche rinforzanti, forniscono gomme vulcanizzate aventi deformazioni permanenti a rottura, misurata secondo le norme ASTM D 412/51 T inferiori al 30% e moduli al 300% inferiori a  $30 \text{ Kg/cm}^2$ .
- 25) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo la rivendicazione 21.

CONFIDENTIAL  
Copia: Sottile 2 per l'Incarico N. 24/51 e C. 10/51

*Devan*

25) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri

secondo la rivendicazione 22.

27) Articoli sagomati, fogli, ... tubi ecc. costituiti da

e contenenti gli elastomeri secondo le rivendicazioni

24 o 25.

(°) A pagina 9, riga 18, dopo la parola "risultano" inserire:

"vulcanizzabili con i metodi normalmente usati nell'in-  
dustria della gomma. Gli elastomeri ottenuti per vul-  
canizzazione dei copolimeri della presente invenzione  
possono essere impiegati vantaggiosamente, date le lo-  
ro elevate caratteristiche meccaniche, nella prepara-  
zione di articoli vari quali ad es. fogli, tubi ecc."

(°°) A pagina 5, riga 25, dopo la parola "impiegati" inseri-

re: "composti di vanadio solubili in idrocarburi; tra

questi sono"

RC/fg

Milano,

5 DIC 1961

*Rob*



MONTROATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Alberto Ferrar*



*Rob*