

239

N. 792033



U 378/A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI		Oggetto: A V V I S O		Stato ITALIA	
Emittente SPEB - BREV SEZIONE BREVETTAZIONE MARCHI E CONSULENZE		Deposito Domanda Brevetto in:		Ns. rif. U.378/e	
Argomento Terpolimeri C₂, alfa-olefina-olefine con insaturazione interna.				Eventuale rif. licenziante	
		CC/SC			
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° completo al brevetto principale U.378)	
Titolare SOC. MONTECATINI - MILANO.					
Inventore G. Natta, G. Dell'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Zambelli					
Titolo "Prodotti polimerici lineari ad alto peso molecolare"					
Data deposito		N. di dep. provv.		N. di classifica	
8/3/1962		21.219			
Priorità brevetto concesso il 15.11.1967 con il n. 792.033					
Distinti saluti.					
SERVIZIO BREVETTI					
					
DESTINATARI:		N. testi allegati:			
pett.le SEID/-ESER - Sede		2			
c.p.c. SEID/RICE - "		1			
" " " I.R.I. - Ferrara		1			
" " " Prof. G. Natta		1			
20/3/1962					
Milano, li					
Brev/diversi					

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Prodotti polimerici lineari ad alto peso molecolare"

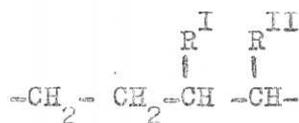
1° Completivo della domanda di brevetto 5222/61, dep.21.3.1961

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

Il presente trovato è il I completivo della domanda di brevetto N° di classifica 5222/61 avente il titolo "Prodotti polimerici lineari ad alto peso molecolare" depositata il 21 Marzo 1961.

La presente invenzione si riferisce a copolimeri a tre o più componenti e più particolarmente a terpolimeri, quaterpolimeri, ecc., dell'etilene con alfa-olefine ed olefine ad insaturazione interna.

Nella domanda di brevetto principale sono descritti dei prodotti polimerici lineari, ad alto peso molecolare, costituiti da macromolecole nelle quali le unità chimiche ripetentesi, corrispondono alla formula generale:



(in cui R^I e R^{II}, uguali o diversi, rappresentano un gruppo alchilico, arilico o alchilarilico) unitamente a sequenze costituite da un numero pari di gruppi metilenici.

Nella domanda di brevetto principale venne pure descritto un processo per la preparazione di detti prodotti basato sulla

copolimerizzazione di olefine contenenti un doppio legame interno e corrispondenti alla formula generale:



con etilene.

È stato ora sorprendentemente trovato che è possibile preparare, mediante il processo caratterizzato dal brevetto principale, anche copolimeri a tre o più componenti costituiti da:

I) unità derivanti dall'etilene;

II) unità derivanti da una olefina contenente un doppio legame interno del tipo



(in cui R^I e R^{II} uguali o diversi rappresentano un gruppo alchilico, arilico o alchil-arilico).

III) unità derivanti da una o più alfa-olefine del tipo

$R-CH=CH_2$ (ove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di C).

Esempi non limitativi di alfa-olefine impiegabili nella preparazione di terpolimeri, secondo la presente invenzione sono:

= propilene, butene-1, 3-metil-butene-1, pentene-1, 4-metil-pentene-1, esene-1, ecc.

Tra le olefine contenenti una insaturazione interna che possono venire copolimerizzate, secondo la presente invenzione, con etilene possono per esempio essere citate le seguenti:

butene-2; pentene-2; trimetiletilene; esene-2; eptene-2; 2-me-

tileptene-3; 2,7- dimetilottene-4; propenilbenzolo; 5-fenilpen-
tene-2; ecc.

Possono essere impiegate se ondo il presente trovato anche mi-
scele dei due isomeri cis e trans di una certa olefina conte-
nente un doppio legame interno, oppure possono essere impiega-
ti i due isomeri allo stato puro.

I catalizzatori impiegabili nel p~~ro~~cedimento di copolimerizza-
zione oggetto del presente trovato possono essere preparati
da composti di metalli di transizione del IV, V e VI gruppo
del sistema periodico degli elementi, e da composti metallor-
ganici dei metalli del I gruppo A, del II gruppo e del III
gruppo A del sistema periodico degli elementi, (1)

Preferibilmente vengono impiegati sistemi catalitici che ri-
sultano colloidamente dispersi o completamente disciolti nel-
la fase liquida in cui avviene la reazione di copolimerizza-
zione.

Quale esempio non limitativo di composti di metalli di tran-
sizione che possono essere impiegati nella preparazione dei
catalizzatori, citiamo i seguenti:

$TiCl_4$, TiI_4 , $TiCl_3$ (preparato per riduzione del $TiCl_4$ con i-
drogeno, con alluminio o con alluminio alchili) VCl_4 , $VOCl_3$,
triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile,
ortovanadato di etile; cloruro di cromile; triacetilacetona-
to di cromo.

Quali composti metallorganici possono venire impiegati ad esempio



$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9), \left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \right]_2\text{Y}$, ove X = alogeno, e Y è un composto donatore di elettroni (ad es. ammine terziarie o se condarie), un sale di "onio" o un alogenuro alcalino; ecc.

Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono impiegando, come composto di metallo di transizione, alcuni composti del vanadio.

I sistemi catalitici che si sono mostrati particolarmente idonei sono preparati da: tetracloruro di vanadio e ossitricloruro di vanadio e alluminio trialchili, oppure da triacetilacetato di vanadio e alluminio dialchilmonoalogenuri.

Al posto del triacetilacetato di vanadio possono essere impiegati, con soddisfacenti risultati, il diacetilacetato di vanadile, i cloroacetilacetati di vanadile o gli ortovanadati alchilici.

La copolimerizzazione secondo il presente trovato può essere effettuata in un campo di temperature abbastanza ampio, compreso tra -80° e $+100^\circ\text{C}$, preferibilmente tra -50° e $+50^\circ\text{C}$.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente inerte, quale un idrocarburo alifatico o aromatico, oppure anche in assenza di detti solventi. Per ottenere copolimeri aventi una composizione il più possibile omogenea è

conveniente mantenere costante il rapporto tra le concentrazioni delle olefine da copolimerizzare nella fase liquida, durante la reazione di copolimerizzazione. A questo scopo può essere conveniente effettuare la copolimerizzazione stessa in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente o facendo circolare, con velocità spaziali sufficientemente elevate, la miscela dei monomeri da copolimerizzare.

I polimeri a tre o più componenti ottenuti secondo il presente trovato sono solidi, ad alto peso molecolare, costituiti da macromolecole lineari. Essi possono essere o totalmente amorfi o presentare cristallinità ridotta del tipo caratteristico per il polietilene lineare. Così ad esempio nella preparazione di terpolimeri etilene-propilene-cis-butene-2 si hanno prodotti amorfi fino a quando il contenuto di etilene in moli non supera il 75%.

I polimeri amorfi a tre o più componenti ottenuti secondo il presente trovato, sono completamente estraibili con n-eptano bollente. L'etere etilico bollente estrae invece solo una parte del prodotto grezzo. Il contenuto molare dei monomeri nella frazione estraibile con etere bollente non differisce sensibilmente da quello della frazione insolubile in etere etilico bollente ma estraibile con n-eptano bollente e da quello del polimero grezzo.

Ciò è una conferma del fatto che ciascuna macromolecola è ef-

fettivamente costituita da unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione di tutti i monomeri impiegati ossia che i prodotti oggetto del presente trovato sono costituiti da terpolimeri, quaterpolimeri, ecc., e non da miscele di uno o copolimeri.

Il risultato di ottenere dei copolimeri secondo il presente trovato non era affatto prevedibile in quanto è noto che le olefine ad insaturazione interna non danno luogo alla formazione di polimeri ad alto peso molecolare nè con catalizzatori del tipo sopra descritto nè con altri tipi di catalizzatori noti. Soltanto effettuando la copolimerizzazione delle olefine a insaturazione interna con etilene, era stato possibile, secondo quanto descritto nel brevetto principale, ottenere prodotti polimerici ad alto peso molecolare contenenti unità derivate dalle suddette olefine ad insaturazione interna. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che gli atomi di carbonio dell'etilene, non avendo sostituenti all'infuori degli atomi d'idrogeno presentanti piccolo ingombro sterico, legati ai due atomi di C del doppio legame, inserendosi nella catena in accrescimento tra due unità monomeriche provenienti dall'olefina a doppio legame interno, riducono sensibilmente gli impedimenti sterici responsabili dell'impossibilità dell'aggiunta diretta di una unità dell'olefina a insaturazione interna a un'altra unità dello stesso tipo. Possedendo le alfa-o-

olefine al pari delle olefine a insaturazione interna, quale sostituente di un atomo di C del doppio legame, un gruppo alcolico, anche se legato ad uno solo degli atomi di C del doppio legame, si poteva prevedere per le suddette ragioni steriche, un arresto della copolimerizzazione o quanto meno la possibilità della sola copolimerizzazione binaria dell'etilene con l'olefina a insaturazione interna e con l'alfa-olefina.

La tendenza ad assumere l'aspetto di prodotti amorfi a carattere elastomerico è accentuata in questi copolimeri a tre o più componenti rispetto ai copolimeri binari del brevetto principale, a causa della contemporanea presenza di tre (o più di tre) diverse unità monomeriche che notoriamente creano un maggiore disordine lungo la macromolecola lineare.

I nuovi prodotti polimerici oggetto della presente invenzione possono trovare applicazione come elastomeri, quando essi siano costituiti da materiali completamente amorfi, oppure come materie plastiche (fibre, film o altri manufatti), qualora essi siano costituiti da prodotti cristallini.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro della capacità di 500 cm³, munito di tubi per l'adduzione e lo scarico del gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas arriva sino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso.

L'aria viene completamente rimossa da questo recipiente e sostituita con azoto anidro.

L'apparecchio di reazione viene quindi termostattizzato alla temperatura di -30°C . S'introducono 100 cm^3 di n-eptano anidro e si satura questo solvente alla temperatura di -30°C facendo passare una miscela contenente cis-butene-2 (marcato con ^{14}C), propilene ed etilene in rapporto molare 3:4:3, con una portata di 50 Nl/h.

Nel frattempo si prepara il catalizzatore in atmosfera di azoto alla temperatura di -30°C , per miscelazione di una soluzione di 9 millimoli di alluminio tri-n-esile in 20 cm^3 di n-eptano anidro con una soluzione di 3,6 millimoli di tetracloruro di vanadio in 20 cm^3 di n-eptano anidro.

Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione subito dopo la sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene-butene-2 con una portata di 50Nl/h. Dopo un'ora dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo.

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. 2,2 di solido bianco, di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo all'esa-

ne con i raggi X.

Esso contiene il 10,5% in moli di butene-2, determinato per via radiochimica e il 40% in moli di propilene, determinato mediante l'analisi I.R. Quest'ultima si basa sulla determinazione dell'intensità dell'assorbimento dei gruppi metilici a $7,25 \mu$ che fornisce la somma dei contenuti di propilene e di butene-2 nel terpolimero. Conoscendo dall'analisi radiochimica il contenuto di butene-2 nel terpolimero, per differenza si risale al contenuto di propilene.

Il terpolimero così ottenuto è completamente estraibile con n-etano bollente e ha una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C uguale ad 1,8.

Esempio 2

Si opera nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1.

L'apparecchio di reazione deareato e in atmosfera di azoto viene termostattizzato alla temperatura di -30°C . Si introducono 100 cm^3 di n-eptano anidro e si satura questo solvente alla temperatura di -30°C facendo passare una miscela contenente trans-butene-2 (marcato con ^{14}C), propilene ed etilene in rapporto molare 1:6:3, con una portata di 50 Nl/h. Nel frattempo prepara il catalizzatore, in atmosfera di azoto, alla temperatura di -30°C per miscelazione di una soluzione di 9 millimoli di alluminio tri-n-esile in 20 cm^3 di n-eptano anidro con una soluzione di 3,6 millimoli di tetracloruro di vanadio in 20 cm^3 di n-eptano anidro.

Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione subito dopo la sua preparazione.

Si continua ad alimentare la miscela di etilene propilene butene-2 con una portata di 50 Nl/h.

Dopo un'ora dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm³ di metanolo.

Il prodotto viene depurato ed isolato come indicato nell'esempio 1.

Esso ammonta a g4,5 di solido bianco di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X e completamente estraibile con n-eptano bollente.

Esso contiene il 2,5% in moli di butene-2 determinato per via radiochimica.

Esempio 3

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Il catalizzatore è però preparato da 14 millimoli di dietilalluminio monocloruro e da 2,8 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 30 cm³ di toluolo anidro, anziché da alluminio tri-n-esile e tetracloruro di vanadio.

In un'ora si ottengono g 1,8 di terpolimero etilene-propilene-butene-2, contenente il 7,5% di butene-2, determinato per via radiochimica.

Il prodotto così ottenuto è completamente estraibile con n-eptano bollente e risulta amorfo all'esame con i raggi X.

RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri ad almeno tre componenti costituiti da

- a) unità derivanti dall'etilene;
- b) unità derivanti da un'olefina contenente un doppio legame interno del tipo



in cui R^I e R^{II} , uguali o diversi rappresentano un gruppo alchilico, arilico o alchilarilico;

- c) unità derivanti da una o più alfa-olefine del tipo

$R - CH = CH_2$, in cui R rappresenta un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

2) Copolimeri amorfi secondo la rivendicazione 1.

3) Copolimeri cristallini secondo la rivendicazione 1.

4) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui R^I rappresenta un gruppo alchilico contenente da 1 a 4 atomi di carbonio.

5) Copolimeri secondo la rivendicazione 4, in cui R^I rappresenta un gruppo metilico.

6) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui R^{II} rappresenta un gruppo alchilico contenente da 1 a 4 atomi di carbonio.

7) Copolimeri secondo la rivendicazione 6, in cui R^{II} rappresenta un gruppo metilico.

8) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui R rappresenta un gruppo metilico.

- 9) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1, 5, 7 e 8 dell'etilene con cis-butene e propilene.
- 10) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1, 5, 7 e 8, dell'etilene con trans-butene e propilene.
- 11) Procedimento di copolimerizzazione per ottenere copolimeri di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore preparato da un composto di un metallo di transizione appartenente al IV, V o VI gruppo del sistema periodico degli elementi e da un composto metallorganico di un metallo appartenente al I gruppo A, II gruppo o III gruppo A di detto sistema periodico, (2)
- 12) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 11, in cui il composto del metallo di transizione è un composto del titanio.
- 13) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 11, in cui il composto del metallo di transizione è un composto del vanadio.
- 14) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 13, in cui quale composto di vanadio viene impiegato il tetracloruro di vanadio.
- 15) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 13, in cui quale composto di vanadio viene impiegato il triacetilacetato di vanadio.
- 16) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendica

zione 11, in cui il composto metallorganico è un composto di litio, berillio o alluminio.

- 17) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 16, in cui quale composto di alluminio viene impiegato un alluminio trialchile.
- 18) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 17, in cui quale alluminio trialchile viene impiegato l'alluminio-tri-n-esile.
- 19) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 16, in cui quale composto di alluminio viene impiegato un dialchilalluminioomonoclorogenuro.
- 20) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 19, in cui si impiega il dietilalluminioomonocloruro.
- 21) Procedimento di copolimerizzazione secondo almeno una delle rivendicazioni 11 a 20, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -80° e $+100^{\circ}\text{C}$ preferibilmente tra -50° e $+50^{\circ}\text{C}$.
- 22) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 21, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura di -30°C .
- 23) Procedimento di copolimerizzazione secondo almeno una delle rivendicazioni 11 a 22, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente inerte.
- 24) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendica-

cazione 23, in cui detto solvente è un idrocarburo aromatico o alifatico.

25) Procedimento di copolimerizzazione secondo la rivendicazione 24, in cui quale solvente viene impiegato n-eptano.

26) Elastomeri contenenti copolimeri secondo la rivendicazione 2.

27) Materie plastiche contenenti copolimeri secondo la rivendicazione 3.

28) Fibre, film od altri manufatti secondo la rivendicazione 27.

(1) A pag. 3, riga 12 dopo la parola "elementi," aggiungere:
"almeno uno dei composti costituenti il catalizzatore
essendo alogenato"

(2) A pag. 12, riga 12 dopo la parola "periodico" aggiungere:
"almeno uno dei composti costituenti il catalizzatore
essendo alogenato"

GC/mf/ga Milano, 3.3.1952