

242  
N.° 801577



u340/c

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

---

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



**MONTECATINI**SETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI  
SERVIZIO BREVETTI**BREVETTO**

(Completivi .....

ITALIA

Argomento:

**Copolimerizzazione di etilene e propilene con  
alogenuri solubili di V e alluminioalchilmono-  
alogenuri -**  
FC/so

U.340/c

Eventuale rif. licenziante

(3° completo al  
brevetto principale  
U.340, )

Titolare

**MONTECATINI EDISON**

Inventore

Prof. Giulio Natta - Prof. Giorgio Mazzanti - Dr. Alberto Val-  
vassori - Dr. Guido Sartori.

Titolo

**"Procedimento per la preparazione dei copolimeri olefinici"**

Data deposito

18/4/1962

N. di dep. provv.

22.596

N. di classifica

763862

Priorità

Data rilascio

1/2/68

Data visione pubblica

1/5/68

N. di rilascio

801.577

Durata anni

15

dal

18/4/62

al

26/10/75

Termine attuazione 1/2/71

Termine pagamento tasse

==

con multa

==

Messa in opera formale  
ogni anniInviato  
avviso  
deposito  
a:Spett.le SEID/ESER - Sede  
S.p.A. SEID/RICE - " "  
I.R.I. - Ferrara  
Prof. G. Natta  
D O T E C - Sede

N. resti allegati

2  
1  
1  
1

Inviato avviso rilascio a:

DIRI - Sede

il 9/5/1962

18/6/68 1a/

Corrispondente

A debito

**Brev/diversi  
SEID/SEDE**

Competenza

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione dei copolimeri olefinici"

3° completivo alla domanda di brevetto principale numero 18496/60 depositata il 26.10.1960.

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

-----  
La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, ad alto peso molecolare dell'etilene con una o più alfa-olefina superiore. In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di copolimeri dell'etilene con propilene o butene-1.

Nella domanda di brevetto principale No. 18496/60 a nome della Richiedente si è descritto un procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, amorfi dell'etilene con alfa-olefine superiori mediante l'impiego di catalizzatori costituiti dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio solubile in idrocarburi, particolarmente triacetilacetato di vanadio, acetilacetato di vanadile e alogenacetilacetati di vanadile e un alogenuro di alluminio dialchile. Inoltre, sempre secondo la citata domanda di brevetto, sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione avvengono a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C, ottenendo in tal modo rese

di copolimero molto elevate, rispetto alla quantità di catalizzatore impiegato.

Nella domanda di brevetto N° 21998/60 depositata il 23.12.1960 come completivo alla domanda sopra citata si è descritto l'impiego di alluminioalchilialogenuri, in luogo degli alluminioalchilmonoaogenuri, nella preparazione del catalizzatore.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che gli stessi risultati si possono ottenere se nella preparazione del catalizzatore si impiegano, accanto agli alogenuri di alluminioalchile, o ai dialogenuri di alluminio moncalchile, oppure alle miscele equimolari di essi (sesquialogenuri), anziché i composti di vanadio anzidetti, alogenuri di vanadio solubili in idrocarburi.

Si è inoltre constatato, analogamente a quanto si è osservato accadere per i catalizzatori descritti nella domanda di brevetto principale, che per ottenere elevate rese di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato è necessario effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano, sorprendentemente, una attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati e impiegati a temperature più alte.

Si è inoltre constatato che operando nel campo di temperature sopra indicato l'attività del catalizzatore si mantiene inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora invece il catalizzatore venga preparato a temperatura ambiente o a temperature superiori (50-90°C) la sua attività, oltre ad essere come si è detto sensibilmente inferiore a quella dello stesso catalizzatore preparato a temperature inferiori a 0°C, decresce rapidamente col tempo.

I composti di vanadio impiegabili nella preparazione del catalizzatore sono i tetraalogenuri di vanadio e i trialogenuri di vanadile come ad es. tetracloruro e tetrabromuro di vanadio e tricoloruro di vanadile.

Come secondo componente catalitico si possono impiegare monoalogenuri, dialogenuri e sesquialogenuri di alluminio.

Esempi non restrittivi di tali composti sono: dietilalluminio monocloruro, dietilalluminomonofluoruro, diisobutilalluminio monocloruro, diesilalluminio monocloruro, etilalluminio dicloruro, isobutilalluminodichloruro, esilalluminio dicloruro, alluminioetilsesquicloruro (miscela equimolare di alluminio dietilmonocloruro e alluminioetildicloruro).

L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto ~~tra~~ /tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore.

Si è constatato che è conveniente impiegare catalizzatori

nei quali il rapporto  $Al/V$  è compreso tra 2 e 30, preferibilmente tra 4 e 20.

Il catalizzatore può essere preparato in assenza dei monomeri da polimerizzare, si può cioè mescolare in un solvente il composto metallorganico di alluminio con una soluzione del composto di vanadio e poi porre il tutto a contatto con i monomeri da copolimerizzare.

La polimerizzazione può essere condotta in continuo, fornendo periodicamente, o in continuo, nuovo agente catalitico al sistema e mantenendo costante il rapporto fra le concentrazioni dei monomeri nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione.

Questo risultato può essere raggiunto alimentando in continuo una miscela di monomeri a composizione costante.

Nel caso si operi in assenza di solvente, si può anche alimentare in continuo etilene in un eccesso di propilene, mantenendo costante la pressione e la temperatura.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di solventi inerti, costituiti da idrocarburi alifatici come ad es. n-eptano, isottano o idrocarburi aromatici ad es. benzolo o toluolo o idrocarburi alogenati come ad es. cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzene ecc.

Si ottengono copolimeri completamente amorfi dell'etilene con le alfa-olefine superiori, particolarmente con propile-

ne o con butene-1, se il contenuto di etilene nel copolimero grezzo non supera il 70% in moli.

Per ottenere questo risultato è necessario mantenere determinati rapporti di composizione della miscela dei monomeri durante la copolimerizzazione.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con il propilene, è conveniente che durante la copolimerizzazione il rapporto tra le moli di propilene e le moli di etilene nella fase liquida reagente sia uguale o superiore a 4, ciò che corrisponde ad un rapporto molare fra propilene e etilene di almeno 1:1 nella fase gassosa, in condizioni normali.

Nel caso che si vogliano preparare copolimeri amorfi dell'etilene con il butene-1, è necessario che durante la copolimerizzazione il rapporto tra le moli di butene e le moli di etilene nella fase liquida reagente sia uguale o superiore a 25. Il corrispondente rapporto molare tra butene ed etilene in condizioni normali nella fase gassosa è di almeno 2:1.

Tenuto conto di ciò è comunque possibile variare la composizione del copolimero entro larghi intervalli, variando il rapporto molare fra i monomeri presenti nella fase liquida.

I copolimeri amorfi ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione sono molto adatti per molteplici impieghi nel campo delle gomme sintetiche; se vulcanizzati essi forniscono elastomeri aventi buone caratteristiche mec-

caniche.

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

#### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione consiste di un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di 750 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita dei gas. Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso. Nel reattore, immerso in bagno termostatico a -20°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 3:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 50 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di tricloruro di vanadile e 2,5 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a -20°C per un minuto e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 4 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo. Il polimero viene depurato in imbuto separatore mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e coagulato in metanolo. Dopo

essiccamento in vuoto si ottengono g 12,7 di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

845

---

g  $\text{VOCl}_3$  . h . mole olef. disciolte

Operando nelle condizioni sopra descritte, ma usando una quantità quadrupla di catalizzatore ed eseguendo la preparazione del catalizzatore, il suo invecchiamento e la polimerizzazione a 25°C anziché a -20°C, si ottengono in 4 minuti g 8,9 di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

663

---

g  $\text{VOCl}_3$  . h . mole olef. disciolte

ESEMPI 2 - 3

Si opera come nelle prove descritte nell'es. 1, variando solo l'invecchiamento del catalizzatore. I risultati sono mostrati in tab. 1.

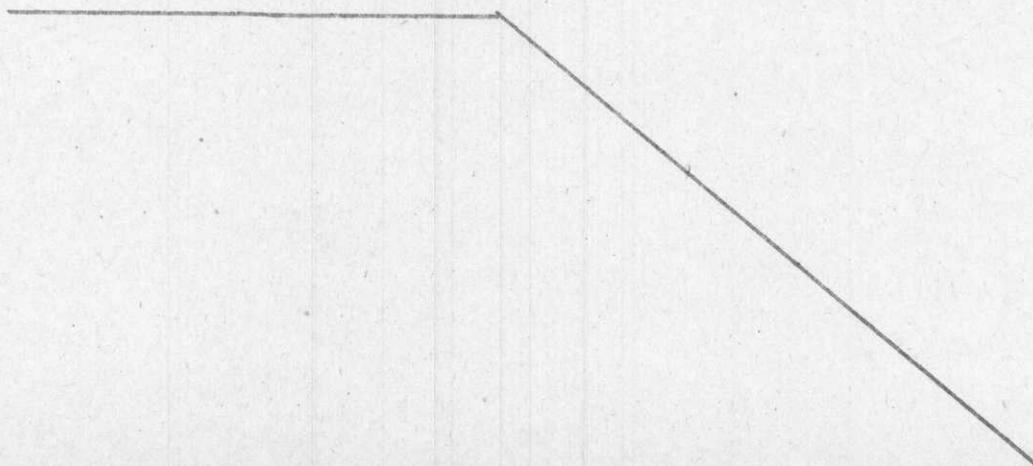


TABELLA 1

Es.	Inv.minuti	g copolimero		g copolimero.litro	
		T= -20°C	T= +25°C	h.g VOCl <sub>3</sub> .mole olef.disciolte	
				T= -20°C	T= +25°C
2	5	9,16	5,25	610	391
3	15	9,9	4,25	667	316

## ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando in atmosfera d'azoto a -20°C, facendo reagire, in 50 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 0,2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 1 millimole di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene mantenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 3 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo. Il polimero viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengo-

no 12 g di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

2760

---

g  $VCl_4$  .h.mole olef. disciolte

Operando nelle stesse condizioni, ma usando una quantità tripla di catalizzatore ed eseguendo la preparazione del catalizzatore, il suo invecchiamento e la polimerizzazione a 25°C si ottengono in 3 minuti g 4,5 di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

1480

---

g  $VCl_4$  .h.mole olef. disciolte

#### ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 4, con l'unica variante che il catalizzatore viene invecchiato di 15 minuti (anziché di 5 minuti) alle due temperature di -20°C e +25°C.

Nell'esperienza eseguita a -20°C si ottengono 9,5 g di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

2180

---

g  $VCl_4$  .h. mole olef. disciolte

Nell'esperienza eseguita a +25°C si ottengono 1,9 g di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità

di

g copolimero . litro

623

---

g  $VCl_4$  . h . mole olef. disciolte

#### ESEMPIO 6

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a  $-20^{\circ}C$ , si introducono  $350\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da  $100\text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore, operando a  $-20^{\circ}C$  in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in  $50\text{ cm}^3$  di n-eptano anidro, 0,2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 1 millimole di alluminioetilsesquicloruro (miscela equimolecolare di alluminiodiethylmonocloruro e di alluminio etildicloruro). Il catalizzatore così preparato viene tenuto a  $-20^{\circ}C$  per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa con una velocità di 400 Nl/h. Dopo 4 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di  $20\text{ cm}^3$  di metanolo. Il polimero viene depurato e isolato come descritto nell'es.1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 7,32 g di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

1240 \_\_\_\_\_

g  $\text{VCl}_4$  .h.mole olefine disciolte

Operando nelle stesse condizioni, ma usando una quantità quadrupla di catalizzatore ed eseguendo la preparazione del catalizzatore, il suo invecchiamento e la polimerizzazione a +25°C anziché a -20°C, si ottengono g 5,35 di copolimero etilene-propilene, il che corrisponde ad una velocità di

g copolimero . litro

980 \_\_\_\_\_

g  $\text{VCl}_4$  .h.mole olefine disciolte

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

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con una o più alfa-olefine superiori mediante catalizzatori ottenuti da composti di vanadio solubili in idrocarburi e alogenuri di alluminio dialchile, dialogenuri di alluminio-monochile o sesquialogenuri di alluminio alchile, caratterizzato dal fatto che i composti di vanadio sono scelti tra gli alogenuri di vanadio solubili in idrocarburi, la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione essendo condotte a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i composti di vanadio sono scelti tra

i tetraalogenuri di vanadio e i trialogenuri di vanadile.

- 3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che i composti di vanadio sono scelti tra tetracloruro e tetrabromuro di vanadio e tricloruro di vanadile.
- 4) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che il rapporto  $Al/V$  è compreso tra 2 e 30, preferibilmente tra 4 e 20.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente idrocarburico alifatico o aromatico alogenato o meno
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che come solvente si impiega la miscela dei monomeri allo stato liquido.
- 7) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo, con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.
- 8) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela di etilene e propilene.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato

dal fatto che il rapporto tra le moli di propilene e le moli di etilene nella fase liquida reagente è superiore o almeno uguale a 4.

- 10) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela di butene-1 e etilene.
- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che il rapporto tra le moli di butene e le moli di etilene nella fase liquida reagente è superiore o almeno uguale a 25.
- 12) Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare dell'etilene con una o più alfa-olefine superiori ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 11.
- 13) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 9 e 10.

PC/fg Milano,