249

N. 799642

U 390/A

REPVBBLICA ITALIANA

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

Stampato A 24506

MONTECATINI
SETTORE STUDI, PROGETTAZIONI E BREVETTI
SERVIZIO BREVETTI

BREVETTO

(Completivi .....)

Stato: ITALIA

Ns. rif.: U.390/a

Argomento:

Copolimeri contenenti etilene, una cicloolefina C_4-C_8 e una o più alfa-olefine.

RAM/dl

Eventuale rif. licenziante

(I° completivo al brevetto principale U.390)

Titolare MONTECATINI EDISON S.p.A.

~~SOCIETÀ MONTECATINI - Milano~~

Inventore Prof. Giulio Natta-Dott.Gino Dall'Asta-Prof.Giorgio Mazzanti-Prof. Italo Pasquon-Dott. Alberto Valvassori-Dott. Adolfo Zambelli.

Titolo

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione".

Data deposito	N. di dep. provv.	N. di classifica
23/5/1962	23.715	103/14 62

Priorità

Data rilascio	Data visione pubblica	N. di rilascio
2/1/68	2/4/68	799.642

Durata anni	dal	al	Termine attuazione 2/1/71
	23/5/62	8/7/76	Messa in opera formale == ogni anni

Termine pagamento tasse == con multa ==

Inviato avviso deposito a:
Spett. SEID/SEDE
e c.p.c. SEID/ESER
" " " " I.R.I. -Ferrara
" " " " Prof. G. NATTA
" " " " D o t e c / Sede

il 11/6/1962

N. testi allegati 2 1 1

Inviato avviso rilascio a:
DIRI - Sede

26/3/68 la/

Corrispondente

A debito BREV/DIVERSI

Competenza SEID/SEDE

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"

1° Completivo della domanda di brevetto N° 12.511/61 depositata l'8.7.1961

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - MILANO -

---

Nel brevetto principale sono descritti nuovi prodotti lineari ad alto peso molecolare. Più particolarmente il brevetto principale rivendicava dei nuovi copolimeri lineari ad alto peso molecolare dell'etilene con cicloolefine.

Il brevetto principale riguardava anche il processo per la preparazione dei prodotti polimeri sopra indicati.

E' stato ora trovato che, mediante il processo rivendicato nel brevetto principale, è possibile preparare anche copolimeri a tre o più componenti costituiti da:

I) unità monomeriche derivanti dall'etilene;

II) unità monomeriche derivanti da una cicloolefina o da una alchilcicloolefina (avente il sostituente alchilico legato ad un atomo di carbonio diverso da quelli uniti dal doppio legame), contenente da 4 a 8 atomi di carbonio nel ciclo.

III) unità derivanti da una o più alfa-olefine di formula generale $R-CH=CH_2$ (ove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio).

Questo risultato non era affatto prevedibile in quanto è noto che le cicloolefine non danno luogo alla formazione di polimeri ad alto peso molecolare costituiti da concatenamenti di anelli cicloalifatici nè con catalizzatori del tipo qui descritto nè con altri tipi di catalizzatori noti. Soltanto effettuando la copolimerizzazione delle ciclo-olefine con etilene, era stato possibile, secondo quanto descritto nel brevetto principale, ottenere prodotti polimerici ad alto peso molecolare contenenti unità derivate dalle suddette cicloolefine. 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 dalla cicloolefina, riducono sensibilmente gli impedimenti sterici responsabili dell'impossibilità dell'addizione diretta di una unità della cicloolefina a un'altra unità dello stesso tipo. Poichè le alfaolefine, al pari delle ciclo-olefine, quale sostituente di un atomo di C del doppio legame, possiedono un gruppo alchilico, 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 ciclo-olefina oppure dell'etilene con la alfa-olefina.

La tendenza ad assumere l'aspetto dei prodotti amorfi a carat

tere 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.

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-metilpentene-1, esene-1 ecc.

Tra le cicloolefine che possono venire copolimerizzate, secondo la presente invenzione, possono per esempio essere citate le seguenti:

- ciclobutene, ciclopentene, cicloesene, cicloeptene, cis-cicloottene, 4-metil-ciclopentene-1, ecc.

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 es.: nella preparazione di terpolimeri etilene-propilene-ciclopentene 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 par-

te 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 quella del polimero grezzo.

Ciò è una conferma del fatto che ciascuna macromolecola è effettivamente 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 omo- o copolimeri.

I catalizzatori impiegabili nel suddetto procedimento di copolimerizzazione possono essere preparati da composti di metalli di transizione dei metalli del IV, V e VI gruppo del sistema periodico degli elementi, e da composti metallorganici dei metalli del I gruppo A, del II gruppo e del III gruppo A del sistema periodico degli elementi.

Preferibilmente vengono impiegati sistemi catalitici che risultano colloidalmente dispersi o completamente disciolti nella fase liquida in cui avviene la reazione di copolimerizzazione.

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

$TiCl_4$; TiI_4; $TiCl_3$, preparato per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno, con alluminio o con alluminio alchili; VCl_4, $VOCl_3$, tri-

acetilacetonato di vanadio, diacetilacetonato di vanadile, ortovanadato di etile; cloruro di cromile; triacetilacetonato di cromo.

Quali composti metallorganici possono venire impiegati ad esempio

$Al(C_2H_5)_3$; $Al(C_4H_9)_2Cl$; $Al(C_3H_7)_2Br$; $Al(C_2H_5)_2I$; $Be(C_2H_5)_2$; $Li(C_4H_9)$; $\left[Al(C_2H_5)X_2\right]_2Y$, ove X = alogeno, e Y è un composto donatore di elettroni (ad es. ammine terziarie o secondarie), un sale di "onio" o un alogenuro alcalino, etc.

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

I sistemi catalitici preferibili sono infatti preparati da: tetracloruro di vanadio o ossitricloruro di vanadio e alluminio trialchili, oppure da triacetilacetonato di vanadio e alluminio dialchilmonoalogenuri.

Al posto del triacetilacetonato di vanadio possono essere impiegati, con soddisfacenti risultati, il diacetilacetonato di vanadile, i cloroacetilacetonati di vanadio o gli ortovanadati alchilici.

La copolimerizzazione secondo il presente trovato può essere effettuata in un campo di temperature abbastanza ampio, compreso ad es. tra -80° e +100°C, preferibilmente tra -50° e +50°C.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente inerte, costituito da un idrocarburo alifatico o afo-

matico, oppure in assenza di detti solventi. Per ottenere copolimeri aventi una composizione il più possibile omogenea è conveniente mantenere costante il rapporto tra le concentrazioni, 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 nuovi prodotti polimerici oggetto della presente invenzione possono trovare applicazione nel campo degli elastomeri.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un provettone di vetro della capacità di 500 cm^3, munito di tubi per l'adduzione e lo scarico dei 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 termostatizzato alla temperatura di -30°C. S'introducono 50 cm^3 di n-eptano anidro e 50 cm^3 di ciclopentene radioattivo marcato ^{14}C, si satura questa soluzione alla temperatura di -30°C facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 2:1, con una portata di 100 Nl/h.

Nel frattempo si prepara il catalizzatore in atmosfera di azo

to 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 con una portata di 100 Nl/h.

Dopo 30 minuti dall'introduzione del catalizzatore s'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 g4,5 di solido bianco, di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X.

Esso contiene il 12,5% in moli di ciclopentene determinato per via radiochimica. Il rapporto in moli etilene/propilene è molto prossimo all'unità determinata mediante l'ananlisi IR.

Il copolimero così ottenuto è completamente estraibile con n-eptano bollente e ha una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C uguale a 1,6.

ESEMPIO 2

Si opera nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1.

L'apparecchio di reazione deaerato e in atmosfera di azoto

viene termostatizzato alla temperatura di -30°C. S'introducono 100 cm^3 di ciclopentene radioattivo(marcato ^{14}C) e si satura questo monomero alla temperatura di -30°C facendo passare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4:1, con una portata di 100 Nl/h.

Nel frattempo si prepara il catalizzatore, in atmosfera di azoto, alla temperatura di -30°C per miscelazione di 2,8 millimoli di triacetilacetonato di vanadio e 14 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in 30 cm^3 di toluolo anidro.

In un'ora si ottengono g 5,5 di terpolimero etilene-propilene--ciclopentene contenente l'8,5% in moli di ciclopentene, determinato per via radiochimica.

Il rapporto molare propilene/etilene è circa uno.

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

ESEMPIO 3

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, impiegando 50 cm^3 di cicloeptene, anzichè 50 cm^3 di ciclopentene. In una ora si ottengono g 3,5 di terpolimero etilene-propilene-cicloeptene. Il prodotto così ottenuto risulta completamente estraibile con n-eptano bollente e risulta amorfo all'esame con i raggi X.

RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri sostanzialmente amorfi contenenti unità monomeriche derivate da:

a) etilene

b) una cicloolefina avente da 4 a 8 atomi di carbonio nell'anello, eventualmente sostituita con un radicale alchilico, avente 1-6 atomi di carbonio, legato ad un atomo di carbonio diverso da quelli uniti dal doppio legame

c) almeno una alfa-olefina avente la formula $CH_2 = CHR$ dove R è un alchile contenente da 1 a 4 atomi di carbonio.

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui l'alfa-olefina è propilene.

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2 contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene e ciclopentene.

4) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 o 2, contenenti unità monomeriche derivate da etilene, propilene e cicloeptene.

5) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore preparato a partire da un composto di un metallo di transizione del gruppo IV, V o VI del Sistema Periodico e da un composto organometallico di un metallo del gruppo IA, II o IIIA del suddetto Sistema Periodico.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il composto del metallo di transizione è un composto del vanadio, preferibilmente scelto tra tetracloruro di vanadio e triacetilacetonato di vanadio.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato

dal fatto che il composto organometallico è un alluminio trialchile o un alluminio dialchilmonoalogenuro.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni 5-7, caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura tra -50° e +50°C.

9) Elastomeri comprendenti i copolimeri secondo le rivendicazioni 1-5.

Milano

RAM/mf