



u404/c

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

# BRETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

| SETIORE STUDI, PROGEITAZIONI E BREVETTI<br>SERVIZIO BREVETTI        | e (E.V.)                         |                   | (O)                                | italia   |
|---|----------------------------------|-------------------|------------------------------------|--|
| Argomento:  |                                  |                   | 3                                  | U.404/c  |
| Preparazione di dieni o polieni                                     |                                  |                   | FC/so                              | Eventuale rif. licenziante                         |
|   |                                  |                   |                                    | (3° completivo al<br>brevetto principale<br>U.404) |
| Titolare MONTECATINI  | EDISON S.P.A.                    | v.                |                                    |  |
| Prof. Giulio Nat<br>Dott. Guido Sart<br>Titolo                      | tori, Dôtt. Naz                  | areno Ca          | ameli.                             | X.   |
|   |                                  | -                 |                                    |  |
| Data deposito 19/6/1962   | N. di dep. provv.<br><b>24.5</b> | 64                | 12.3                               | ssifica<br>32/62                                   |
| Priorità  |                                  |                   |                                    |  |
| Data rilascio<br>1/4/68   | Data visione pubblica  1/10/68   |                   | N. di rilas<br>809.                |  |
| Durata anni dal  Termine pagamento tasse                            | 19/6/62<br>con multa             | 18/10             | D/76  Messa in ogni anni           | opera formale                                      |
| Spett.le SEID/ ESER - Sede  Inviato - c.p.c. SEID/ RICE - "  avviso |                                  | N. testi allegati | Inviato avviso rilascio  DIRI — S  |  |
| Corrispondente  | , 1, 1, 1, 1                     |                   | A debito  Monte SEID/S  Competenza | ostini   |

dep. 13-6-62 Welemper 12332/62

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri elefinici".

(3º completivo al a domanda di brevetto principale depositata
il 18.10.1961 col numero provviscrio di deposito 17.220)

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

La presento invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di copolime i lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra eti lone e alfa-olefine alifatiche di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub>, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di car bonio, con uno o più monomeri scelti tra i polieni e gli alchilpolieni ciclici non coniugati.

Questa classe di copolimeri è già stata descritta nella domanda di brevetto principale depositata il 18.10.1961 col numero provvisorio di deposito 17.220 e nella domanda di brevot
te completivo depositata il 30.4.1962 col numero provvisorio
di deposito 22.967.

Nelle suddette domande di brevetto si è incltre descritto un procedimento per la preparazione di questi copolimeri mediante l'impiego di sistemi catalitici nelto dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti nel mezzo di pelimerizzazione, preparati da composti metallorganici di alluminio e da composti di vanadio.

Nella domanda di brevetto completivo depositata il 24.5.1962 col numero provvisorio di deposito 23.741 si è inoltre descritto come, nella preparazione dei copolimeri appartenenti alla classe più sopra indicata, si possono impiegare, accanto ai composti di vanadio, composti metallorganici complessi di elementi del 1° e 3° gruppo o composti metallorganici di elementi del 1°, 2° e 3° gruppo noi quali il metallo può essere logato con valenze principali, eltre che ad atomi di carbonio e alogeno, anche ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico.

Scopo della presente invenzione è ora quello di allargaro la classe dei composti di metalli di transizione, finora ristret ta ai soli composti di vanadio, impiegabili come costituenti catalitici nella preparazione dei copolineri sopra specifica ti.

Si è pertanto constatato, secondo la presente invenzione, che si possono ottenere sistemi catalitici aventi soddisfacente attività se, nella preparazione del catalizzatore, si impiegeno in luogo dei composti di vanadio, composti di elementi di transizione del 4º e 6º gruppo, in particolare, composti di titanio o cromo.

Preforibilmente, per ottenere una ristretta distribuzione di posi molecolari, sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di titanio o cromo e, in generale, composti di elementi di transizione, solubili negli idrocarburi usati come mezzo di copolimerizzazione.

Preferibilmente si impiegano, portanto, composti di titanio o crono quali gli alogenuri (come ad esempio TiCl<sub>4</sub>, TiI<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un etercatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico (come ad esempio gli alcoolati e gli alogenoalcoolati di titanio, gli acilacetonati di titanio e di cromo, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del tri- e del tetra-cloruro di titanio).

Assieme a questi composti si possono impiegare nella preparazione del catalizzatore composti metallorganici di elementi del 1°, 2° e 3° gruppo o composti metallorganici complessi di elementi del 1° e 3° gruppo.

Si possono cioè impiegare: litio alchili, litio-alluminio tetraalchili, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco dialchili, zinco alchilalogenuri, cadmio
dialchili, cadmio diarili, alluminio trialchili, alluminio
dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili,
alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi di composti metallorganici sopra citati
con basi di Lewis preferibilmente deboli.

Si possono pure impiegare composti metallorganici noi quali il metallo è legato, con valenze principali, oltre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, come ad esempio alluminio dialchilalcossidi e alluminio alchilalcossialogenuri.

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici impiegabili si possono citaro: alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonoioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio moncetildicloruro, alluminio butonildiotile, alluminio iscosonildiotile, 2-metil-1.4-(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(ciclopentil metile), alluminio tri(dimetil ciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, litio butile, litio alluminio tetrabutile, litio alluminio tetraesile, litio alluminio tetraottile, berillio dimetile, berillio motilcloruro, herillio dietile, cadmio di-n-propile, cadmio di-n-butile, cadmio diisobutile, cadmio difenile, alluminio monocloromonoetilm noetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamilossido, alluminio monocloro monopropil monopropossido, alluminio monocloro monopropil monoma tousido. Con i composti dei metalli di transizione del 4º e 6º gruppo contenenti alogeni è possibile impiegare uno cualunque dei composti metallorganici sopra elencati mentre, con i composti privi di alogoni si è constatato che i migliori risulta-

co 4 ....

ti si ottengono impiegando composti metallorganici contenenti alogeni.

Si possono tuttavia ettenere sistemi catalitici aventi buona attività anche dalla combinaziono tra un composto di un metallo di transizione privo di alogeni e un composto metallorganico pure privo di alogeni, purchè la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione vengano effettuate in presenza di un composto idrocarburico alogenato, come ad es. cloroformio, clorobenzolo, diclorobenzoli, tetracloroetilene e loro miscele.

Il rapporto melare tra i componenti catalitivi può variare en tro ampi limiti. Si è tuttavia constatato in pratica, che im piegando nella preparazione del cataliazatore alluminio tri-alchile e alogenuri solubili di titanio, è conveniente sceglie re un rapporto molare tra composto di alluminio e composto di titanio compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.

Anche la temperatura alla quale si fa avvenire la copolimoriz zazione può variare entro ampi limiti, generalmente essa è compresa tra -80 e +125°C.

La copolimerizzazione, secondo la presente invenzione, può espere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, esano, eptano, cicloesano, benzolo, toluolo, xilolo e loro miscole.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate per unità

di peso di catalizzatore possono essere realizzate qualora la copolimorizzazione venga offettuata in assenza di un solvento inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia, nel caso della preparazione di un terpolimero etilone-alfa-olefina-poliene, in presenza di una soluzione di e tilone nella miscela di alfa-olefine e di poliene da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido. Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di com osizione, è conveniente far sì che durante la copolimorizzazione sia mantenuto costante, o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da polimerizzare, presenti nella fase liquida reacento. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, ali entando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali. Il sist ma catalitico impiegato può essere preparato in assenza dei monomori, oppure i componenti del catalizzatore possono estere miscelati tra di loro in presenza dei monomeri da copolimerizzare. I componenti del catalizzatore possono essere alimentati continuamente durante la copolimerizzazione. I monome i impiegabili nel processo di copolimerizza ione qui

descritto sono ovviamente gli stessi già descritti nella domanda di brevetto principale e nei suoi due completivi. Come esempi di polieni e alchilpolieni impiegabili si possono citare:

cicloeptadiene 1,4, cicloottadiene 1,5, cicloottadiene 1,4, ciclodecadiene 1,6, ciclodecadiene 1,7, 1-metilcicloottadiene 1,5, 3-metilcicloottadiene 1,5, 3,4-dimetilcicloottadiene 1,5.

Sieme ad uno o più di questi monomeri polienici si possono copolimorizzare uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine clifatiche di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub>, in cui R è un gruppo alchilico contonente da 1 a 6 atomi di carbonio, particolarmente propilene e butene-1.

Risultati particolarmente interpssanti si possono avere nella preparazione di copolimeri dell'etilene con il propilene (o butene-1) e il cicloottadiene 1,5.

Immutato rimangono pure, rispetto alle precedenti domande di brevetto, le condizioni da osservare per ottenere copolimeri amerfi.

Nei casi cioè che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di un poliene o alchilpoliene ciclico con etilene e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto modare tra etilene e propilene inferiore o, al massimo uguale a 1:4, ciò che corrisponde a un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa, in condizioni normali, di 1:1. Nel caso invece che si impieghi butene-1 al posto del propio, al massimo, uguale a 1:25; il corrispondente rapporto molaro tra etilene e butene nella fase gassosa è di 1:2.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di etilene con un poliene o alchilpoliene è necessario che il contenuto di otilene nel copolimero non superi il 70% in moli.

I copolimeri ottenuti con il procedimento della presente invenzione possono essere facilmente vulcanizzati impiegando le
mescole e le tocniche normalmente usate per la vulcanizzazio
ne delle gomme insature, particolarmente delle gomme a basso
tenore di insaturazione.

I prodotti vulvanizzati possono essere vantaggiosamento impiegati nolla fabbricazione di manufatti vari, quali ad es. fogli, tubi, fili, nastri, camere d'aria ecc.

Il trovato verrà ora più ampiamente illustrato negli esempi seguenti, dati a selo scopo indicativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione consiste di un cilindro di vetro a vente una capacità di 700 cm<sup>3</sup> e un diametro di 5,5cm munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita dei gas. Il tubo di ingresso dei gas arriva fino al fondo del reattore e ter mina con un setto poroso (diametro 3,5cm).

Nel reattore, immerso in bagno termostatico a -20°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 15 cm<sup>3</sup> di cicloottadiene 1-5 radica tivo. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, o perando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 50 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di titanio e 10 millimoli di alluminio triesile.

Il catalizzatore così prefermato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scari care la miscela gassosa propileno-etilene ad una velocità di 400 NI/h. Dopo 20 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm3 di metanolo contonenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido eloridrico diluito e poi con accua, e coagulato in acotone. Dopoesziccamento in vuoto si ottengono g 6,5 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, complotamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un clastomero non vulcanizzato. L'analisi radiochimica rivola un contonuto in cicloottadiene pari al 2,7% in peso. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami (banda a 6 micron). Il rapporto molare etilene: propilene è circa uni tario.

### ESEIPIO 2

Nello stesso appar cchio di reazione descritto nell'es. 1, ter mostatato a 25°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-optano anidro e 30 cm<sup>3</sup> di cicloottadiene 1-5 radioattivo. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che vieno fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³, termostatato a 25°C, si preforma il catalizzatore, operando in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 50 cm³ di toluolo anidro, 5,6 millimoli di triacetilacetonato di cromo e 28 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene si fonato nel reattore dopo 1 minuto di invecchiamento.

si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo un'ora dall'inizio
la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto
viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo
essiccamento in vuoto si ottengono 4,7 g di prodotte solido,
amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vul
canizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi radiochimica rivela un contenuto di cicloottadiene pari al 2,2% in peso.

L'esame modiante spettrografia infrarossa rivela la presenza di doppi logami (banda a 6 micron) e di etilene e propilene in rapporto molare circa uguale a uno.

# ESEIPIO 3 -

Nello stesso apparecchio doscritto nell'es. 1, munito di refrigerante a ricadere e tormostatato a 100°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di toluolo e 30 di cicloottadiene 1-5 (radicattivo). Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare
con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si pre
forma il catalizzatore, operando a temperatura ambiente in
atmosfora d'azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di toluole anidro, 11 millimoli di titanio tetraisopropilato e 56 millimoli di alluminio dietilmonocloruro.

Il catalizzatore così preparate viene sifonate nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-etilene ad una volocità di 200 Nl/h. Dopo 35 minuti dall'inizio la reazione viene in terrotta per aggiunta di 20 cm³ di etanolo contenenti 0,1 g di fenil-bota-naftilamina. Il prodotto viene deputato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuo to si ottengono 5,1 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avento l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamen te solubilo in n-optano bollente. L'analisi radiochimica rivola la presenza di un contenuto di cicloottadieno pari al 2,5% in peso. L'esame mediante spettrografia infrarossa rivola la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron). L'etilene e il propilene sono presenti in quantità circa equimolari.

# ESEMPIO 4

In un'autoclave da 1 l, previamente deagrata, si aspira il catalizzatore preformato, ottenuto facendo reagire 4 millimo-

li di tetracloruro di titanio e 20 millimoli di alluminiodie tilmonocloruro in 50 cm di n-eptano anidro. Si introducono poi nell'autoclave 30 cm3 di cicloottadiene 1-5 radioattivo, 40 g di propilene e 6 g di etilene. L'autoclave viene lascia ta in agitazione por 1 giorno a temperatura ambiente. Dopo introduzione di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-nafti lamina l'autoclave viene aperta. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 4 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi radiochimica rivela la presenza di cicloottadiene in quantità corrispondente al 3,5% in peso. L'esame mediante spettrografia infrarossa rivela la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

### RIVENDICAZIONI

norfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scolti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub>, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, con uno o più monomeri scelti tra policni e alchilpolieni ciclici non coniugati, caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimorizzata in presenza di un catalizza tore ottenuto da:

a) composti di elementi di transizione del 4º e 6º gruppo dol sistema periodico b) composti metallorganici di elementi del 1º, 2º e 3º grup po o composti metallorganici complessi di elementi del 1º e 3º gruppo del sistema periodico. 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano, nella preparazione del catalizzato re, composti di elementi del 4º e 6º gruppo solubili in idrocarburi. 3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che si impiegano, nella preparazione del catalizzatore, composti di titanio e cromo solubili in idrocarburi. 4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto cho si impiegano composti di titanio e cromo scelti tra gli alogenuri e tra i composti in cui almeno una delle valenze è saturata da un etoroatomo, in particolare ossige no o azoto, legato ad un gruppo organico. 5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano composti di titanio e cromo scel ti dal gruppo costituito da: totracloruro, tetrabromuro e tetraioduro di titanio, cloruro di cromile, alcoolati e alogenoalcoolati di titanio, acilacetonati di titanio e cro mo, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di titanio. - 13 -

- dal fatto che si impiegano, nella preparazione del catalizzatore, composti metallorganici di elementi del 1°, 2° e 3° gruppo o composti metallorganici complessi di elementi del 1° e 3° gruppo scolti tra metallo-alchili, metallo-alchilalogenuri e composti in cui il metallo è legato oltre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico.
- 7) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 6 caratterizzato dal fatto cho si impiegano, nella preparazione del cata lizzatore, composti metallorganici scelti dal gruppo costituito da: litio alchili, litio-alluminio tetraalchili, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco alchilalogenuri, cadmio dialchili, zinco alchilalogenuri, cadmio dialchili, cadmio diarili, alluminio trialchili, alluminio dialchilimonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchilani, alluminio alchilarili, alluminio alchilarili, alluminio alchilarili, alluminio alchilarili, alluminio alchilarili, alluminio alchilalcossidi, alluminio alchilalcossi alogenuri, comples si dei composti motallorganici sopra citati con basi di lewis preferibilmente deboli.
- 8) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di motalli di transizione contenenti alogeni e da composti metallorganici contenenti, o meno, alogeni.

- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di metalli di transizione privi di alogeni e da composti metallorganici contenenti alogeni.
- 10)Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 7 cafatteriz zato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di metalli di transizione privi di alogeni e da composti metallorganici pure privi di alogeni.
- 11)Procedimento secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione sono effettuati in presenza di un composto idrocarburico elogenato.
- 12)Procedimento secondo le rivondicazioni da 1 a 11 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a tem
  perature comprese tra -80 e +125°C.
- 13)Procodimento secondo le rivendicazioni da 1 a 12 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in
  fase liquida impiegando come solvente idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici, oppure i monomeri stessi allo stato liquido.
- 14)Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, vulcanizzabili, di uno o più monomeri scolti tra etilene e
  alfa-clefine alifatiche di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub>, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di
  carbonio, con uno o più monomeri scelti tra polieni e al-

chilpolieni ciclici non coniugati, ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 14. 15)Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri se condo la rivendicazione 14. 16) Manufatti, articoli sagemati, fogli, fili, tubi, camere d'aria ecc. costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 15. Milano, FC/mf - 16 -