254

N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO
678656	13949	62

Gra GARDI

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

U. 417

INVENZIONE INDUSTRIALE

VANNUCCINI

1 GIU. 1963

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA G.	M.	ANNO	N.	
15	MILANO	A	25367	12	7	62	11107	

1394962 — 2 15

TITOLARE: MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO: LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO: ~~NUOVI~~ COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Inventori designati: Natta Giulio, Zambelli Adolfo e Pasquon Italo

Differenziato [illegible]

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali .....

Data di concessione 12 DIC. 1964

678056

U.417

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione",

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

---

La presente invenzione si riferisce a copolimeri olefinici e, in particolare, a copolimeri etilene-butadiene mostranti cristallinità di tipo finora mai descritto in letteratura. L'invenzione si riferisce inoltre a un procedimento per la preparazione di questi copolimeri.

Sino ad ora erano noti, in sostanza, solo due tipi di copolimeri cristallini di etilene con butadiene: quelli dell'etilene con piccole quantità di butadiene, che presentavano solamente la cristallinità del polietilene, e quelli ricchi in butadiene presentanti la cristallinità di una delle forme del polibutadiene. Tali copolimeri possedevano, per lo più, una distribuzione casuale delle diverse unità monomeriche.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che copolimerizzando etilene e butadiene in presenza di particolari complessi catalitici, i quali siano solo debolmente attivi nella omopolimerizzazione del butadiene, si ottengono copolimeri rivelanti un nuovo tipo di cristallinità e caratterizzati da spettri ai raggi X e ai raggi infrarossi finora mai riscontrati negli analoghi copolimeri ottenuti con i procedimenti

noti.

I sistemi catalitici impiegati, secondo la presente invenzione, nella copolimerizzazione di etilene e butadiene, sono costituiti dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio solubile in idrocarburi, preferibilmente un alogenuro, un composto metallorganico di alluminio avente la formula generale AlR_3, ove R è un radicale alchilico contenente da 1 a 10 atomi di carbonio e una base di Lewis, preferibilmente debole.

I migliori risultati si ottengono impiegando come costituente catalitico tetracloruro di vanadio, in un rapporto molare tra composto di vanadio e composto di alluminio pari a 1:2.

Le basi deboli di Lewis impiegate nella preparazione del catalizzatore sono preferibilmente scelte tra quelle basi il cui calore di complessazione con il composto metallorganico è inferiore o all'incirca uguale a 12.000 calorie/mole.

Si può, ad esempio, impiegare una delle basi appartenenti al gruppo costituito da: dietiletere, diisopropiletere, diisobutiletere, difeniletere, anisolo, difenilsolfuro, tiofene, NN-dietilanilina, benzofenone.

Il rapporto molare tra composto di vanadio e complessante può variare tra 1:1 e 1:5; preferibilmente esso viene però tenuto uguale a 1:2.

Risultati migliori si ottengono addizionando al sistema catalitico un alluminiodialchilmonocloruro di formula generale $AlClR_2$, dove R ha il significato sopra specificato.

Sia la preparazione del catalizzatore, che la polimerizzazione sono condotte a temperature inferiori a 0°C; preferibilmente si effettua la preparazione del catalizzatore a temperature comprese tra -50 e -100°C, e la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -50°C.

La polimerizzazione è preferibilmente condotta in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico.

Nel disegno allegato sono riportati rispettivamente:

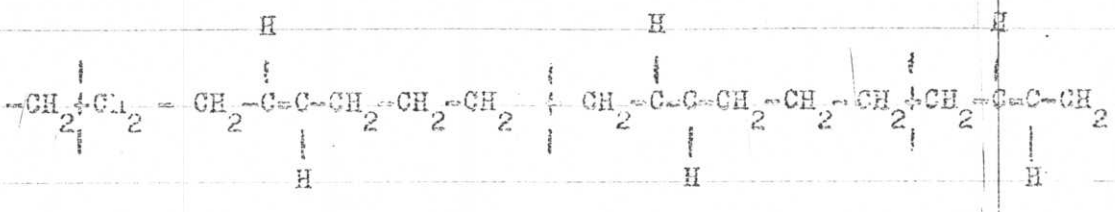
- nella fig. 1 lo spettro di diffrazione Geiger ai raggi X (Cu K α), e
- nella fig. 2 lo spettro di assorbimento ai raggi infrarossi di un copolimero etilene-butadiene ottenuto con il procedimento secondo la presente invenzione.

Nello spettro ai raggi X (fig. 1) sono rilevabili massimi di intensità di diffrazione in corrispondenza degli angoli 2ϑ = 20,5 e 23°, assenti nei copolimeri finora noti e indici di una cristallinità di nuovo tipo.

Questa cristallinità, che è particolarmente ben rilevabile in copolimeri contenenti dal 65 al 35% in moli di butadiene, scompare quando i copolimeri sono riscaldati al di sopra di 50-60°C, ma ricompare per raffreddamento.

Il nuovo tipo di cristallinità è probabilmente da attribuirsi alla presenza, nella catena del copolimero, di lunghe sequenze di unità butadieniche, polimerizzate con concatenamento 1,4 trans, alternate ad unità etileniche.

La struttura di una siffatta catena polimerica, corrispondente ad un poli normal esen-2-trans-omero-, può essere rappresentata come segue:



Nello spettro all'infrarosso del copolimero etilene-butadiene, oggetto del presente trovato, sono presenti (fig. 2) bande di assorbimento dovute a unità butadieniche polimerizzate prevalentemente con concatenamento 1,4. La linea "a" rappresenta lo spettro rilevato a temperatura ambiente, mentre la linea "b" rappresenta lo spettro del polimero fuso.

Alcune bande, come si può rilevare confrontando gli spettri a e b, scompaiono fondendo il prodotto e sono quindi indice di cristallinità. Di queste bande quelle più deboli a 8,10 9,50 e 12,95 micron sono caratteristiche della cristallinità dovuta a polibutadiene 1,4 trans, mentre altre a 8,27; 9,25 e 11,20 micron sono caratteristiche della cristallinità di nuovo tipo dianzi descritta e non appaiono nei copolimeri etilene-butadiene finora noti.

Le bande caratteristiche della cristallinità di nuovo tipo non sono riscontrabili in copolimeri ottenuti con sistemi catalici dalla composizione diversa da quella prima indicata o operando a temperature al di sopra di 0°C.

Ad esempio, copolimerizzando etilene e butadiene con un siste

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

ma catalitico in cui il rapporto molare tra composto di vanadio e alluminio trialchile è uguale a 1:4 anzichè a 1:2, ferme restando le altre condizioni operative, il copolimero ottenuto risulta esente dal nuovo tipo di cristallinità sopra descritto.

Similmente, operando a temperatura ambiente, anzichè a temperature inferiori a 0°C non si riscontra nel prodotto ottenuto cristallinità del tipo sopra descritto.

I copolimeri secondo la presente invenzione trovano, ad esempio, applicazione nel campo degli elastomeri.

Particolarmente i copolimeri a basso tenore di cristallinità, se vulcanizzati con le miscele comunemente impiegate per le gomme insature, forniscono prodotti aventi buone caratteristiche meccaniche.

Gli esempi seguenti sono dati allo scopo di illustrare l'invenzione, essi tuttavia non devono essere intesi come una limitazione dell'ambito della stessa.

ESEMPIO 1

In un recipiente di vetro della capacità di 500 cm^3, munito di agitatore e mantenuto a -78°C, si introducono in corrente di azoto: 2.10^{-3} moli di VCl_4, 4.10^{-3} moli di anisolo, 4.10^{-3} moli di $Al(iC_4H_9)_3$, 4.10^{-3} moli di $Al(iC_6H_9)_2Cl$, 200 cm^3 di toluolo e 80 g di butadiene.

Il recipiente è successivamente riscaldato a -25°C e si lascia poi gorgogliare etilene. Dopo un'ora si ottengono 27 g di

polimero. Questo polimero, purificato dal catalizzatore, presenta ai raggi X massimi di intensità diffratta in corrispondenza degli angoli $2\vartheta = 20,5°$ e $23°$ (Cu K α), indici di cristallinità di nuovo tipo. Nello spettro ai raggi X è presente anche un debole picco a 22,5° attribuibile a polibutadiene 1,4 trans.

Mediante etere etilico all'ebollizione si estraggono dal polimero grezzo 24 g di polimero parzialmente cristallino (per il nuovo tipo di cristallinità) ed esente da polibutadiene cristallino nelle forme fino ad ora note.

Con n-esano all'ebollizione si estraggono successivamente 1,5 g di prodotto, il cui spettro di diffrazione ai raggi X è rappresentato in fig. 1. Accanto alla cristallinità di nuovo tipo è rilevabile dallo spettro anche una debole cristallinità dovuta a polibutadiene 1,4 trans. La cristallinità di nuovo tipo scompare per fusione sopra 50-60°C, ma ricompare dopo raffreddamento.

Lo spettro all'infrarosso dell'estratto esanico è rappresentato in fig. 2. In esso sono presenti bande dovute ad unità etileniche e bande dovute ad unità butadieniche polimerizzate prevalentemente con concatenamento 1,4. Sono inoltre presenti bande che scompaiono fondendo il prodotto (spettri a e b) e sono quindi indice di cristallinità. Di queste bande quelle più deboli a 8,10; 9,50 e 12,95 micron sono caratteristiche della cristallinità dovuta a polibutadiene 1,4 trans mentre

mentre altre a 8,27; 9,25 e 11,20 micron sono caratteristiche della cristallinità di un nuovo tipo.

ESEMPIO 2

Si opera nelle stesse condizioni e con gli stessi ingredienti dell'esempio 1, tranne che si impiegano 4.10^{-3} moli di $Al(C_2H_5)_3$ anzichè 4.10^{-3} moli di $Al(iC_4H_9)_3$.

Si ottengono 21 g di polimero, che presenta spettri ai raggi X e ai raggi infrarossi simili a quelli del polimero dell'esempio 1.

ESEMPIO 3

Si opera nelle stesse condizioni e con gli stessi ingredienti dell'esempio 1, tranne che si impiegano, come complessante, 4.10^{-3} moli di etere etilico, anzichè di anisolo.

Si ottengono 11 g di polimero, che presenta spettri ai raggi X e ai raggi infrarossi simili a quelli del polimero dell'esempio 1.

ESEMPIO 4

Si opera come nell'esempio 1, ma con 6.10^{-3} moli di $Al(iC_4H_9)_3$ anzichè 4.10^{-3}. Si ottiene un copolimero insaturo, completamente amorfo ai raggi X.

ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 1, tranne che la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione sono effettuate a 0°C anzichè a -25°C. Si ottiene un copolimero insaturo completamente amorfo ai raggi X.

RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri lineari, cristallini, dell'etilene con butadiene, caratterizzati da uno spettro di diffrazione ai raggi X avente massimi di intensità in corrispondenza degli angoli 2ϑ = 20,5 e 23° e da uno spettro ai raggi infrarossi avente bande di assorbimento a 8,27; 9,25 e 11,20 micron.

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 contenenti dal 65 al 35% in moli di butadiene.

3) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che si pone la miscela dei monomeri a contatto con un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

a) un alogenuro di vanadio solubile in idrocarburi

b) un composto metallorganico di alluminio avente la formula generale AlR_3, dove R è un radicale alchilico contenente da 1 a 10 atomi di carbonio

c) una base debole di Lewis,

la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione essendo condotte a temperature inferiori a 0°C.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che l'alogenuro di vanadio è tetracloruro di vanadio.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra alogenuro di vanadio e composto metallorganico di alluminio è 1:2.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato

dal fatto che il rapporto molare tra alogenuro di vanadio e base di Lewis è compreso tra 1:1 e 1:5.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra alogenuro di vanadio e base di Lewis è 1:2.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la base di Lewis è scelta tra quelle basi il cui calore di complessazione con il composto metallorganico di alluminio è inferiore, o all'incirca uguale, a 12.000 cal/mole.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che la base di Lewis è scelta dal gruppo costituito da: dietiletere, diisopropiletere, diisobutiletere, difeniletere, anisolo, difenilsolfuro, tiofene, NN dietilanilina, benzofenone.

10) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in presenza di un composto metallorganico di alluminio di formula generale AlR_2Cl, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 10 atomi di carbonio.

11) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la preparazione del catalizzatore è condotta a temperature comprese tra - 50 e -100°C.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 0 e -50°C.

13). Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico.

14) Copolimeri di etilene con butadiene ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 13.

Milano, 12 LUG 1962

FC/mf

MARCA DA BOLLO
LIRE 50

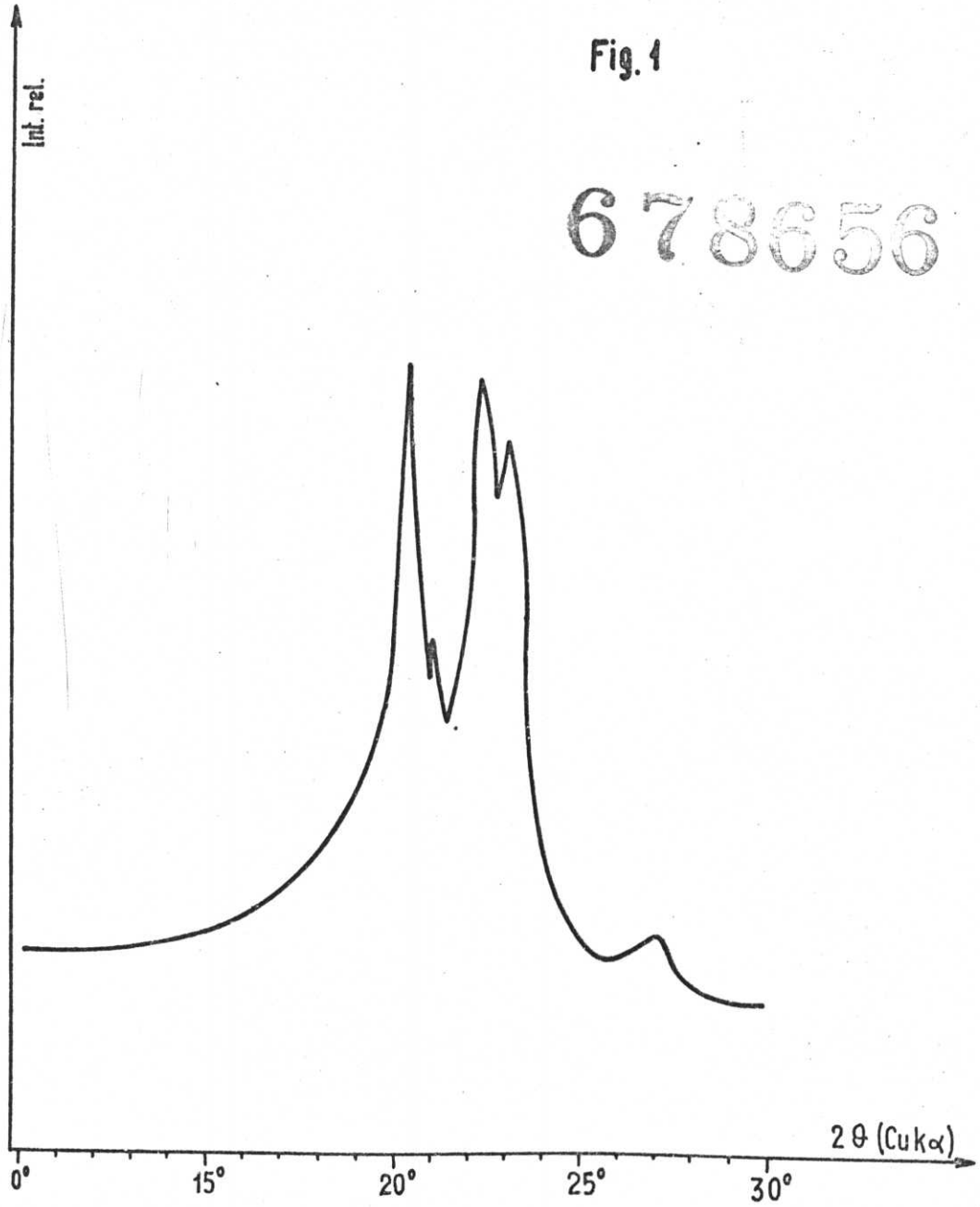
MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

CAMERA COMM. IND. AGR. SER. BREVETTI MILANO

l'Ufficiale Rogante

Fig. 1

678656



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

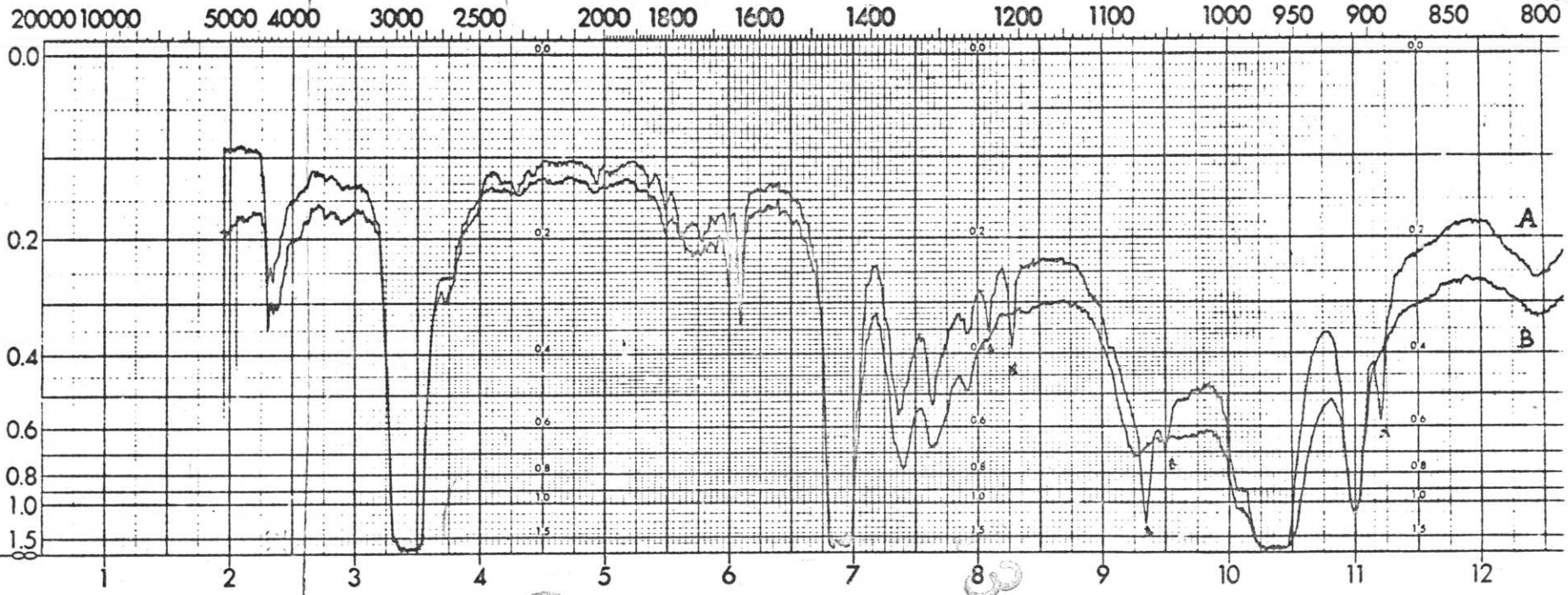


FIG. 2

MARCA DA BOLLO
LIRE 50

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica