

N. DI BREVETTO **6 786 56** N. DI DOMANDA **13949-62** ANNO **62**

*Caro*  
**GARDI**

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

*A Va*  
*A*

**INVENZIONE INDUSTRIALE**  
**VANNUCCINI**

**u. 417**

**- 1 GIU. 1963**

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE				
				Z	M	ANNO	N	S

1394962

15 MILANO A25567127621107  
2 15

TITOLARE MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO ~~NUOVI~~ COPOLIMERI OLEFINICI E PRO CEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZ IONE

*Invent. des. Natta Giulio, Zambelli Carlo e Pasquon Italo*

*Differenziale viscoso*  
*Italo*

**BOLLO ATTESTATO INTEGRATO**

Annatazioni speciali .....

**12 DIC. 1964**

Data di concessione .....

673056



U.417

Descrizione del trovato avente per titolo:

~~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 mostrandoti 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: dietil etero, diisopropil etero, diisobutil etero, difenil etero, 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  $\alpha$ ), 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  $2\theta = 20,5$  e  $23^\circ$ , assenti nei copolimeri finora noti e indicativi 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.

