

677704

20006-62

Yara
SADDI 266

A
A

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

24 GEN. 1964

MANUCCI

u. 451

CANTIERE COMMERZIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	CATEGORIA				
				E	N	2	3	M

2000662

15 MILANO A2798411X621104
2 15

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
DI COPOLIMERI OLEFINICI

Arvent. des.

*Matta Giulio, Mazzanti Giorgio,
Palrassini Alberto e Santoni Giulio*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Disposizioni speciali

concessione

5 DIC. 1964

F.to BRIG



677704 62
60451

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

11-10-63

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

5-12-64

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare di 1 o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine superiori con monomeri idrocarburici, che possono contenere atomi di silicio, contenenti due o più insaturazioni.

In precedenti brevetti e domande di brevetto a nome della Richiedente è stata già descritta la preparazione di copolimeri lineari vulcanizzabili.

In particolare è stata descritta la preparazione di copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine superiori con:

- a) dieni lineari non coniugati aventi almeno una insaturazione terminale;
- b) polieni o alchil polieni ciclici non coniugati;
- c) alchenilcicloalcheni;
- d) di- o polialchenilcicloalcani;
- e) Ω -alchenilpolioidalcheni;
- f) dieni o polieni contenenti silicio;
- g) polienipoliodalcheni a nuclei isolati;
- h) di o polialchenilbenzoli;

1) polienipoliciclici a nuclei condensati, nei quali ciascuna coppia di nuclei condensati ha in comune due atomi di carbonio;

1) miscele di due o più dei monomeri appartenenti alle classi sopra indicate.

Tali copolimeri venivano ottenuti con catalizzatori, agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, preparati a partire da composti di metalli di transizione, in particolare composti di vanadio e dei composti metalloorganici di metalli del I e II e III gruppo o composti metallorganici complessi di metalli del I e III gruppo, nei quali le valenze del metallo erano saturate da gruppi organici, atomi di alogeno o anche atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che i copolimeri sopra indicati si possono pure ottenere se in luogo di composti metallorganici più sopra specificati, si impiegano nella preparazione del catalizzatore idruri, di metalli del I, II e III gruppo o idruri complessi di metallo del I e III gruppo.

Esempi di tali composti sono:

litio idruro, alluminio alchil idruri, alluminio alogeno idruri, litio alluminio alchil idruri, litio alluminio idruro, zinco idruro, calcio idruro.

Come esempi di questi composti si possono citare:

Alluminio dietil monoidruro, alluminio di-isobutil-monoidru-

ri, alluminio monoetil di idruri, litio alluminio di-isobutil di idruro, alluminio cloridruro.

Assieme a questi composti si impiegano, nella preparazione del catalizzatore preferibilmente composti di vanadio.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione è conveniente impiegare nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi.

Si impiegano pertanto alogenuri e ossi-alogenuri di vanadio (come ad esempio VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico come ad es. il triacetilacetato, il tribenzoilacetato di vanadio, il diacetilacetato e gli alogenacetilacetati, i trialcoolati e gli alogenoolcoolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli eterati; gli aminati, i piridinati e i chinclinati del tri- e del tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali organici come, ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio.

Si è constatato in pratica che i migliori risultati si ottengono impiegando catalizzatori contenenti alogeni.

Si possono tuttavia impiegare anche catalizzatori privi di

alogeni. (come quelli preparati da composti di vanadio in cui tutte le valenze sono saturate da atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico e un idruro privo di alogeni) purchè la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione vengano effettuate in presenza di un idrocarburo alogenato che non è in grado di disattivare il catalizzatore (ad es. tetracloroetilene).

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese a -80 e 125°C .

Velocità di copolimerizzazione particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia ad es. in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefine e di diene o poliene da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante o per lo meno il più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

Le olefine impiegabili, secondo la presente invenzione nella

preparazione dei copolimeri, sono scelte tra quelle aventi formula generale $R-CH=CH_2$ dove R è idrogeno o un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

I dieni- o polieni impiegabili nella preparazione dei copolimeri sono scelti dai gruppi seguenti:

a) di-olefine lineari non coniugate aventi almeno una insaturazione terminale, come ad es.:

pentadiene 1,4, 2-metil-1,4-pentadiene, 1,5-esadiene, 2-metil-1,5-esadiene, 2-fenil-1,5-esadiene, 1,4-esadiene, 1,4-eptadiene, 1,5-eptadiene, 2-metil-1,6-eptadiene, 1,6-eptadiene, 1,5-ottadiene, 2,6-dimetil-1,7-ottadiene, 3,5-dimetil-1,7-ottadiene, 3,7-dimetil-1,6-ottadiene;

b) polieni o alchilpolieniciclici non coniugati, come ad es.:

1,4-cicloeptadiene, 1,5-cicloottadiene, 1,4-cicloottadiene, 1,6-ciclododecadiene, 1,5-ciclododecadiene, 1,7-ciclododecadiene, 1,5,9-ciclododecatriene, 1-metil-1,5-cicloottadiene, 3-metil-1,5-cicloottadiene, 3,4-dimetil-1,5-cicloottadiene, 3,7-dimetil-1,5-cicloottadiene;

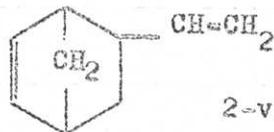
c) alchenilcicloalcheni, come ad es.:

1-vinilcicloesene-1, 4-vinilcicloesene-1, 1-esen-5-il-cicloesene-1, 3-metil-4-allil-cicloesene-1, 1-buten-3-il-cicloesene-1, 1-allil-cicloesene-1, 3-buten-3-il-ciclopentene-1, 1-penten-4-il-ciclopentene-1, 3-metil-1-buten-3-il-ciclopentene-1, 2,3,3-trimetil-4-vinil-ciclopentene-1.

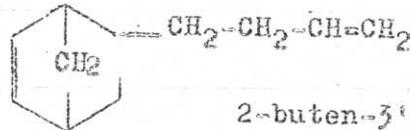
d) di- o polialchenilcicloalcani, come ad es.:

trans 1,2-divinilciclobutano, cis-4,2-divinilciclobutano,
 1,2-divinilciclopentano, trans-divinilciclopropano, tri-
 vinilcicloesani, diallilcicloesani, 1-vinil-2-isopropo-
 nil-ciclobutano;

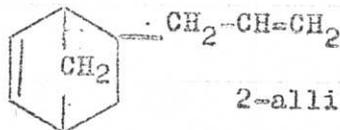
a) \mathcal{R} -alchenilpolicicloalcheni, come ad es.:



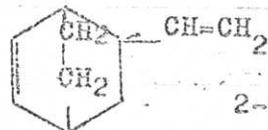
2-vinil-biciclo[2,2,1]eptene-5



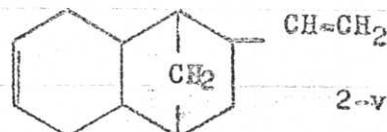
2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]eptene-5



2-allyl-biciclo[2,2,1]eptene-5



2-vinil-biciclo[2,2,2]ottene-5



2-vinil-1,4-endometilen-1,2,3,4,5,8a,8a-ottaidronaftalina.

5,5a,8,8a-ottaidronaftalina.

f) dieni e polieni contenenti silicio, come ad es.:

dimetildivinilsilano, dimetildiallilsilano, tetravinilsilano, tetraallilsilano, difenildiallilsilano, etildiallilsilano, _____ diallildiisopropilsilano, diallildi-sec.butil-silano.

g) polienipoliciclici a nuclei isolati, come ad es.:

Δ 2-2'-diciclopentenile, Δ 2-2'-dicicloesenile, Δ 3-3'-dicicloesenile, -dicicloottenili, 2,2-bis(cicloesen-3-il)-propano, 1,4-bis(ciclopenten-2-il)-butano, 1,5-bis(ciclo-

penten-2-il)-pentano.

n) di o polialchenilbenzoli, come ad es.:

diminilbenzoli, trivinilbenzoli, diallilbenzoli, allilbenzoli, vinilpropenilbenzoli.

i) polienipoliciclici a nuclei condensati, nei quali ciascuna copia di nuclei condensati ha in comune due atomi di carbonio, come ad es.:

biciclo [4,3,0] nonadiene 3-7(4,7,8,9 tetraidroindene),

biciclo [4,3,0] nonadiene 2-8(6,7,8,9 tetraidroindene),

biciclo [4,3,0] nonadiene 2-7(4,5,8,9 tetraidroindene),

biciclo [5,5,0] dodecadiene 2-7(8), biciclo [4,2,0] otta-

diene 3-7, biciclo [3,2,0] eptadiene 2-6, triciclo

[4,2,0²⁻⁵] ottadiene 3-7, 5-metilbiciclo [4,3,0] nonadie-

ne 3-7(5-metil-4,7,8,9-tetraidroindene), 3-4 dimetil bi-

ciclo [4,3,0] nonadiene 3-7(5,6-dimetil-4,7,8,9-tetra-
idroindene.

l) miscele di due o più dei monomeri appartenenti alle classi sopra indicate.

Variando la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro ampi limiti la composizione dei copolimeri.

Nel caso che si vogliono ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con un diene (o poliene), è necessario, regolare la scelta dei monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto di diene o poliene relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli.

Nel caso che si vogliano ottenere invece copolimeri amorfi di un diene o poliene con etilene e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare 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, inferiore o al massimo uguale a 1:1.

Nel caso che si impieghi butene-1 al posto del propilene, il rapporto molare tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:20; la composizione della corrispondente fase gassosa in condizioni normali è inferiore o, al massimo, uguale a 1:1,5.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel terpolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quantità di diene o poliene inferiore al 20% in moli.

I copolimeri che sono oggetto della presente invenzione presentano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati, come si è più sopra detto, con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici reversibili e, particolar-

mente, nel caso in cui si siano impiegati nella mescola cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri della presente invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche in tutti i campi di applicazione delle gomme naturali e sintetiche come ad esempio nella preparazione di articoli vari, quali ad es. oggetti sagomati, tubi, fili elastici, camere d'aria, ecc.

Gli esempi che seguono servono a meglio illustrare l'invenzione, senza peraltro limitarne l'ambito.

Esempio 1

L'apparecchiatura di reazione consiste di un cilindro di vetro avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di 700 cm³ e munito di un agitatore e di tubi di ingresso e d'uscita del gas. In questo apparecchio mantenuto a -20°C si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 20 cm³ di cicloottadiene 1-5. Attraverso il tubo d'ingresso del gas si introduce una miscela gassosa propilene-etilene, avente un rapporto molare 2:1 e la si fa circolare ad una velocità di 200 Nl/h.

In un palloncino di 100 cm³ si preforma il catalizzatore a -20°C facendo reagire sotto atmosfera di azoto in 300 cm³ di n-eptano anidro 1 millimole di VCl₄ e 5 millimoli di alluminio dietil-monoidruo. Il catalizzatore così preformato

viene introdotto nel reattore attraverso un sifone mediante pressione di azoto. La miscela gassosa propilene-etilene viene continuamente alimentata e scaricata ad una velocità di 400 Nl/h.

6 minuti dopo l'inizio, la reazione viene arrestata mediante aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente 0,1 g di fenil-beta-naftilamin^o. Il copolimero viene depurato in imbuto separatore in atmosfera d'azoto mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito con acqua e quindi coagulato con acetone.

Dopo essiccamento sotto vuoto si ottengono 9 g di un prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato e completamente solubile in n-eptano bollente.

100 parti in peso del copolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, una parte di tetrametiltiurame di solfuro e 0.5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela ottenuta viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C. Si ottiene una lamina vulcanizzata che ha le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	25	Kg/cm ²
allungamento	460	%
modulo al 300%	10	Kg/cm ²
deformazione residua dopo rottura	6	%

Esempio 2

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1, mantenuta a -20°C si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 30 cm^3 di ciclo ottadiene 1-5 attraverso il tubo d'ingresso del gas si introduce una miscela gassosa propilene-etilene avente un rapporto molare di 2:1 e la si fa circolare ad una velocità 200 Nl/h .

In un palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore a -20°C , sotto atmosfera di azoto, facendo reagire in 50 cm^3 di toluolo anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di litio-alluminio di-isobutil di idruro. Il catalizzatore così preformato viene introdotto nel reattore attraverso un sifone mediante pressione di azoto. La miscela gassosa propilene-etilene viene continuamente alimentata e scaricata ad una velocità di 200 Nl/h .

Un'ora dopo l'inizio, la reazione è interrotta aggiungendo 20 cm^3 di metanolo contenente 0.1 g di fenil-beta-naftilamina. Il copolimero è depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento sotto vuoto si ottengono 3 g di un prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

Il copolimero è vulcanizzato con gli stessi ingredienti e con le stesse condizioni dell'esempio 1.

Si ottiene una lamina vulcanizzata avente le seguenti carat

teristiche:

carico di rottura	48	Kg/cm ²
allungamento a rottura	620	%
modulo al 300%	16	Kg/cm ²

Rivendicazioni

1) Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari insaturi di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche aventi formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con monomeri contenenti due o più insaturazioni, caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) composti di metalli di transizione, in particolare composti di vanadio;
- b) idruri di metalli del I, II e III gruppo, o idruri complessi di metalli del I e III gruppo.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore ottenuto a partire da un composto scelto tra:

litio idruri, alluminio alchilidruri, alluminio alogenidriduri, litio alluminio-alchil-idruri, litio alluminio-idruri, zinco idruri, calcio idruri.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di

vanadio solubili in idrocarburi.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti tra:

alogenuri, ossi-alogenuri e composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e preferibilmente dal gruppo costituito da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contenente alogeno è costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio solubili in idrocarburi

b) idruri di metalli del I, II e III gruppo o idruri complessi di metalli del I e III gruppo.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio solubili in idrocarburi e contenenti alogeni

b) idruri di metalli del I, II e III gruppo o idruri complessi di metalli del I e III gruppo.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio solubili in idrocarburi in cui le valenze del metallo sono saturate da eteroatomi in particolare ossigeno o azoto, legati a un gruppo organico,

b) idruri di metalli del I, II e III gruppo o idruri complessi di metalli del I e III gruppo, la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione essendo effettuata in presenza di un composto idrocarburico alogenato.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -80° e 125°C .

10) Copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni precedenti.

11) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri della rivendicazione precedente.

FC/ga

Milano, 11.10.1962



INDUSTRIE S.p.A.
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto in a *Roberto*