

273

N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO
679828	24285-62	

Es. Amm.vo	Es. Term.
Esaminatore	Esaminatore
<i>Pl</i>	
	<i>A</i>



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

INVENZIONE INDUSTRIALE *U. 434*
30 DIC 1963
ROSA

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA					
				G	M	ANNO	H	H	C
15	MILANO	A29863	120621103						
20	15								

2428562

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GEN. PER L. INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO G. DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

SISTEMA CATALITICO PER LA POLIMERIZZAZIONE DI DIOLEFINE

*Aut. sus: Nette finis
Carbonaro Antonio
Bonfantei Augusto
Pavri Lido*

SOLLO

Annotazioni speciali

Offenato

Data di concessione 5 GEN. 1965

IL DIRE

FO. 111

9  679828 2.55/62

U.434

Descrizione del trovato avente per titolo:

12.12.62
5.1.65

"Sistema catalitico per la polimerizzazione di diolefine"

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

Sono già noti (domande di brevetto italiano Nr. 948/61 del 20.1.1961 e Nr. 20780 dep. il 20.11.1961) dei sistemi catalitici ottenuti a partire da un composto solubile del vanadio trivalente e da un alluminio dialchilalogenuro, atti alla preparazione di copolimeri amorfi o cristallini tra butadiene e butadieni 1-sostituiti.

Con gli stessi sistemi catalitici si polimerizza altresì il butadiene a polibutadiene 1,4 trans cristallino, mentre il pentadiene fornisce un polimero amorfo a peso molecolare piuttosto basso, con rese e conversioni non molto elevate, e solamente partendo dall'isomero trans puro.

Noi abbiamo ora trovato che, impiegando al posto dell'alluminio dialchilalogenuro un trialogenuro di alluminio e il tiofene, si ottiene un sistema catalitico non solamente capace di polimerizzare il butadiene a polimero 1,4 trans altamente cristallino e di copolimerizzare il butadiene col pentadiene per dare dei prodotti amorfi o cristallini a seconda della composizione, ma capace anche di polimerizzare il pentadiene 1,3 fornendo un polimero gommoso ad alto peso molecolare, dal quale si ottiene un buon elastomero dopo

vulcanizzazione.

I componenti usati per la preparazione del sistema catalitico oggetto del nostro ritrovato sono quindi: 1°) un sale di V a valenza superiore a 2, solubile nel mezzo di reazione; 2°) un trialogenuro di Al anche esso solubile; 3°) il tiofene; 4°) un solvente aromatico.

Tra i composti di V sono stati da noi preferiti il vanadio triacetilacetionato (VA_3), il VCl_4 ed il $VCl_3 \cdot 3 THF$.

Comunque analogamente si comportano tutti gli altri sali solubili del vanadio trivalente, tetravalente o pentavalente.

Tra gli alogenuri di Al i migliori si sono rivelati il triclorigenuro e il tribromuro.

Delle varie basi di Lewis da noi sperimentate, il tiofene si è rivelato particolarmente efficace; esso infatti riesce ad eliminare completamente l'attività di tipo cationico che di solito mostrano i trialogenuri di Al.

Il solvente aromatico è necessario per la preparazione del sistema catalitico qui rivendicato. Tutt'al più è possibile usare una miscela di solventi alifatici ed aromatici dove questi ultimi costituiscono almeno il 40% del totale, preferibilmente più del 50%.

I solventi da noi usati sono del tipo benzolo, toluolo, xilolo, eptano.

Il solvente nel quale viene condotta la polimerizzazione è

in genere lo stesso nel quale viene preparato il catalizzatore. A questo scopo basta introdurre successivamente i vari reattivi, tutti solubili, nell'ordine desiderato. Alla soluzione così ottenuta, colorata in giallo, viene poi velocemente aggiunto il monomero o la miscela dei monomeri.

Altro procedimento da noi seguito è quello di fare reagire i componenti del sistema catalitico in presenza del monomero e dei monomeri.

In ogni caso la polimerizzazione si avvia immediatamente dopo l'aggiunta dell'ultimo reattivo.

La temperatura di polimerizzazione può essere scelta a piacere e può essere uguale o diversa da quella alla quale viene preparato il catalizzatore. Praticamente si può operare da -78°C a $+60^{\circ}\text{C}$; per comodità è preferibile l'intervallo -30 a $+30^{\circ}\text{C}$.

Il rapporto molare tra l'alogenuro di Al ed il composto di V può essere variato entro larghi limiti, da 5 in su. Per ragioni economiche non è conveniente superare il rapporto 50.

Anche il rapporto tiofene/Al può essere uno qualunque da 0,5 in su; preferibilmente tra 1 e 3.

Il sistema catalitico qui rivendicato è solubile, come già detto, cosicchè la polimerizzazione procede in fase omogenea; solo nel caso del butadiene, data l'insolubilità del polimero cristallino che si forma, parte del catalizzatore

e precipita col polimero al quale rimane legato.

La polimerizzazione, mantenuta per il tempo prefissato alla temperatura desiderata, veniva interrotta per aggiunta di metanolo o di altro composto ad H mobile atto a distruggere il catalizzatore.

Il polimero, coagulato da un eccesso dello stesso metanolo, veniva poi seccato sotto vuoto a temperatura ordinaria.

E' facile comprendere quali vantaggi offra il procedimento oggetto della presente invenzione. In primo luogo viene evitato l'uso di un prodotto infiammabile e quindi pericoloso come l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Inoltre è possibile impiegare dei prodotti meno puri che non nel caso del catalizzatore già rivendicato; così ad es. il pentadiene può essere costituito dalla miscela commerciale dei due isomeri cis e trans e contenere anche discrete quantità di componenti estranei (v. Es. 1).

Il sistema catalitico preparato da un sale di V a valenza superiore a 2, da AlCl_3 o AlBr_3 e tiofene, come dal presente ritrovato, polimerizza il pentadiene fornendo un polimero gommoso che all'analisi IR si rivela costituito da macromolecole a concatenamento misto 1,2 e 1,4 trans (banda del metile sdoppiata a $7,26\mu$ e $7,29\mu$).

Questo prodotto può venire vulcanizzato per ottenere un elastomero che mostra buone proprietà elastiche (v. Es. 1 e 2).



Nel caso del butadiene, lo stesso sistema catalitico qui rivendicato fornisce del polibutadiene 1,4 trans cristallino a titolo superiore al 90%, le cui caratteristiche sono le stesse già descritte in precedenza (brevetto italiano 536.631 e 553.904).

Copolimerizzando il butadiene con il pentadiene o con qualunque altro dei butadieni 1-sostituiti, si ottengono, a seconda della miscela monomerica di partenza, dei copolimeri amorfi (contenuto in unità butadieniche 70-80%) o cristallini aventi punto di fusione variabile con continuità fino a 145°C.

Le altre proprietà dei copolimeri suddetti sono state già riferite nel brevetto sopra citato (domanda di brevetto Italiano N° 948/61).

Al fine di illustrare meglio quanto descritto, riportiamo alcuni esempi in nessun modo limitativi.

ESEMPIO 1

Tutte le operazioni vennero eseguite in atmosfera di N_2 secco.

In un recipiente di vetro munito di presa laterale e di corno superiore, mantenuto in bagno a 0°C, vennero introdotti nell'ordine:

cm³ 60 di benzolo anidro, cm³ 0,3 di tiofene, 15 cc di piperilene (68% pentadiene isomero trans, 25% isomero cis, 5% ciclopentadiene, 2% impurezze varie), g 0,010 di W_3 .

g 0,3 AlBr_3 (sciolti in 5 cm^3 di benzolo).

Si ottenne una soluzione gialla nella quale la polimerizzazione aveva subito inizio.

Dalla prova, mantenuta per 50 minuti a 0°C vennero coagulati, per aggiunta di metanolo e successivo essiccamento sotto vuoto a temperatura ambiente, g 7,5 di prodotto di aspetto gommoso.

Non è stata riscontrata cristallinità all'esame coi raggi

X. All'analisi IR il polimero si è rivelato a concatenamento misto 1,2, 1,4 con il metile sempre in posizione trans rispetto al doppio legame.

Il prodotto, che aveva una $[\eta]$ di 1,82 $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ misurata in toluolo a 30°C , è stato vulcanizzato nelle seguenti condizioni:

polipentadiene	100 (parti in peso)
fenil beta naftilamina	1
acido laurinicco	2
ZnO	5
cicloesilbenzotiazilsulfonamide	1
disolfuro di morfolina	1

Dopo 40' a 150°C si è ottenuto un vulcanizzato avente queste caratteristiche:

carico di rottura	25 KG/cm^2
allungamento a rottura	1100 %
modulo al 300%	6 KG/cm^2

ESEMPIO 2

Seguendo la tecnica descritta nell'Es. 1, è stato polimerizzato del pentadiene commerciale, previa isomerizzazione per ebollizione su I_2 (78% isomero trans, 15% cis, 7% componenti estranei), nelle condizioni seguenti: in cm^3 80 di toluolo anidro venivano sciolti cm^3 0,3 di tiofene, g 0,010 di VCl_4 , g 0,3 di $AlBr_3$ (sciolti in 3 cm^3 di toluolo), ed infine cm^3 18 di piperilene.

La prova è stata mantenuta per 2 ore in bagno freddo a $-20^\circ C$.

Il polimero, isolato come già detto nell'Es. 1, pesava g 9,1 ed aveva una $[\eta]$ di $2,05 \cdot 100 \text{ cm}^3/g$ in toluolo a $30^\circ C$.

L'esame coi raggi X ha confermato trattarsi di un prodotto amorfo, mentre l'analisi IR mostrava un concatenamento di unità 1,2 e 1,4 trans.

Il prodotto, vulcanizzato nelle stesse condizioni descritte nell'es. 1 ha mostrato delle caratteristiche molto simili a quelle prima riportate.

ESEMPIO 3

In un provettone di vetro e in atmosfera di N_2 secco si introducono 40 cm^3 di benzolo anidro nei quali si sciolgono successivamente g 0,010 di VA_3 (vanadio triacetilacetato) cm^3 0,1 di tiofene, g 0,3 di $AlBr_3$ ed infine g 5 di butadiene. La soluzione gialla bruna formata viene mantenuta a $0^\circ C$ per 30', dopo di che viene aggiunto metanolo per coagulare il polimero ed allontanare dallo stesso il

catalizzatore rimasto inglobato.

Si ottengono g 1,5 di prodotto che all'esane con i raggi X mostra una cristallinità elevata da polibutadiene 1,4 trans e che ha un titolo (analisi IR) del 99% in unità 1,4 trans.

ESEMPIO 4

Usando la stessa tecnica descritta nell'esempio 1, sono stati impiegati i seguenti reattivi nel seguente ordine: toluolo cm^3 40, VA_3 g 0,020, tiofene cm^3 0,2, butadiene g 5 e, per ultimi g 0,3 di AlBr_3 in soluzione toluenica al 10%.

Dalla soluzione color giallo-arancio così formata, mantenuta a temp. amb., già dopo pochi minuti cominciava a depositarsi il polimero che si agglomerava sul fondo del recipiente. Dopo 20', per aggiunta di un eccesso di metanolo, è stato coagulato il polimero che, essiccato sotto vuoto, pesava g 1,2. Alle analisi IR e RX risulta trattarsi di polibutadiene 1,4 trans a titolo e cristallinità molto elevata.

ESEMPIO 5

Nelle stesse condizioni descritte nell'es. 1, vengono aggiunti g 0,5 di pentadiene e g 6 di butadiene sciolti a 0°C in 20 cm^3 di benzolo ad una soluzione contenente g 0,005 di VA_3 , g 0,2 di AlBr_3 e cm^3 0,1 di tiofene in altri 20 cm^3 di benzolo.

Si polimerizza a 0°C per 2 ore. Dalla soluzione omogenea, dopo coagulazione con metanolo, si ottengono g 0,5 di copo-

linare avente un contenuto in unità pentadieniche del 20%
in poli (analisi I.R.). All'esame con i raggi X si osserva
debole cristallinità di polibutadiene 1,4 trans, modifica-
zioni stabile a bassa temperatura.

Il punto di fusione del copolimero determinato al microscopio polarizzatore è di 52°C. $[\eta]$ in toluolo a 30°C: 2,8 cm³/g.

ESEMPPIO 6

In questa prova, sempre operando in recipiente di vetro e in atmosfera di N₂ secco, è stata condotta una copolimerizzazione partendo da 25 cm³ di una soluzione benzenica di AlCl₃ (contenente circa g 0,10) alla quale sono stati aggiunti nell'ordine: g 0,015 di VA₃, cm³ 0,1 di tiofene ed infine una soluzione di g 6 di butadiene e g 1,4 di pentadiene in 15 cm³ di benzolo. Si è formata una soluzione gialla che è stata mantenuta per 4 ore a 0°. Dopo questo tempo si è isolato il copolimero (g 1,2) che mostrava un contenuto molare del 32% di pentadiene e che risultava amorfo all'esame coi raggi X. $[\eta]$ (in toluolo a 30°C) = 2,67 100 cm³/g.

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Sistema catalitico costituito da:
 - a) un composto del vanadio solubile nei solventi aromatici ed avente valenza superiore a 2,
 - b) un alluminio trihalogenuro,
 - c) tiofene

- d) un solvente aromatico.
- 2) Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1, in cui il composto di vanadio è scelto tra vanadio triacetil-acetonato, vanadio triclorurotetraidrofuranato e VCl_4 .
- 3) Sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui l'alogenuro di alluminio è scelto tra $AlCl_3$ ed $AlBr_3$.
- 4) Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti in cui il solvente aromatico è scelto tra benzolo, toluolo e xiloli.
- 5) Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il rapporto tra sale di alluminio e sale di vanadio è superiore a 5 e preferibilmente tra 20 e 100.
- 6) Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il rapporto tra tiofene e l'alogenuro di alluminio è superiore a 0.5 e preferibilmente compreso tra 0.5 e 3.
- 7) Impiego del sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti nella polimerizzazione di diolefine scelte tra il gruppo costituito da butadiene e pentadiene.
- 8) Polibutadiene 1,4 trans cristallino ottenuto col sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.
- 9) Copolimeri butadiene-pentadiene amorfi, ottenuti col sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.

- 10) Copolimeri butadiene-pentadiene cristallini, ottenuti col sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.
- 11) Polimeri del pentadiene sostanzialmente costituiti da macromolecole a concatenamento misto 1,2 ed 1,4-trans ottenuti col sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.
- 12) Prodotti vulcanizzati ottenuti da o contenenti polipentadiene secondo la rivendicazione 11.

Milano, 12 DIC 1962

RAM/fg



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Maria Peroni



L'Ufficiale Rogante