

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 701745

int. cl.

u. 472

C08f

Montecatini Soc. Generale per la Industria Mineraria e Chimica, a Milano

Data di deposito: 10 maggio 1963

Data di concessione: 11 marzo 1966

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Alberto Valvassori e Guido Sartori

Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di copolimeri ad alto peso molecolare, sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili di uno o 5 più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine superiori con dieni o polieni idrocarburi.

In precedenti brevetti, o 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) polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati;

b) di- o polialchenilcicloalcani;

c) polieni policiclici a nuclei condensati, nei quali ciascuna coppia di nuclei condensati ha in comune due atomi di carbonio;

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

Tali copolimeri sono stati finora ottenuti con catalizzatori preparati a partire da composti di metalli di transizione, del IV, V o VI Gruppo solubili in idrocarburi e da composti metallorganici o idruri di metalli del I, II o III Gruppo o composti metallorganici complessi o idruri complessi di metalli del

I e III Gruppo.

E' stato anche descritto l'impiego, nella preparazione dei catalizzatori, di composti insolubili di metalli di transizione, come in particolare trisostearato, triacetato e tribenzoato di vanadio, suscettibili tuttavia di essere trasformati in prodotti solubili per reazione con i composti metallorganici.

Si è ora constatato secondo la presente invenzione che è possibile impiegare nella preparazione dei copolimeri appartenenti alle classi sopra indicate anzichè composti solubili o solubilizzabili, composti solidi, insolubili di metalli di transizione del IV, V o VI Gruppo, in cui il metallo è in uno stato di valenza inferiore alla massima.

I migliori risultati si ottengono in pratica impiegando nella preparazione del catalizzatore alogenuri solidi insolubili come ad es. $TiCl_3$, $TiCl_2$, $ZrCl_3$, VCl_3 , $CrCl_3$.

Qualora si impieghi $TiCl_3$ come componente catalitico si può utilizzare una qualunque delle sue forme note. (v. Natta, J. Pol. Science 51 399 (1961)), preparate ad es. per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno o con alluminio alchili oppure con alluminio metallico. Si può impiegare $TiCl_3$ contenente $AlCl_3$ (⁹).

Insieme a questi composti si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti metallorganici o idruri di metalli del I, II o III Gruppo o composti metallorganici complessi o idruri complessi di metalli del I e III Gruppo.

40

45

50

55

60

65

70

Si possono pertanto impiegare composti quali litio alchili, litio idruro, litio-alluminio tetraalchili litio-alluminio alchilidruri litio alluminio idruro, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco dialchili, zinco alchilalogenuri, zinco idruro, calcio idruro, cadmio dialchili, cadmio diarili, zinco alchil alogenuri, alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchilidialogenuri, alluminio alchilarili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio alchilidruri, alluminio alogeno driuri, alluminio dialchilalossidi, alluminio alchilalossialogenuri, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli.

Come esempi di composti appartenenti al gruppo indicato si possono citare: litio butile, litio-alluminio tetrabutile, litio-alluminio tetrabutile, litio-alluminio tetraesile, litio-alluminio diisobutil diidruro, berillio dietile, berillio metilcloruro, berillio dimetile, berillio di n-propile, berillio diisopropile, berillio di-n-butile berillio di-t.butile, berillio difenile, zinco dimetile, cadmio diisobutile, cadmio difenile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietil monoioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutil monocloruro, alluminio monoetilcloruro, alluminio butildietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1,4-di(diisobutil-alluminio) butano, alluminio tri (ciclopentilmetile), alluminio tri (dimetil-ciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di (ciclopentilmetil) alluminio, alluminio dietil monocloruro complessato con anisolo, alluminio dietil monoidruro, alluminio diisobutilmonoidruro, alluminio monoetil diidruro, alluminio cloroidruro, alluminio monocloro monoetil monoossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamilossido, alluminio monocloro monopropil monopropossido, alluminio monocloromonopropilmonoossido.

Con i catalizzatori ottenuti a partire dai composti sopra elencati si può condurre la copolimerizzazione a temperature comprese tra -50 e 125°C . La copolimerizzazione può essere condotta in presenza di un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici come ad es. butano, pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro miscele. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti rispetto al catalizzatore come ad es. cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, cloruro di metilene, clorobenzoli ecc.

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 in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefine e di dieni o polieni 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 etilene e alfa-olefine di formula generale $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dove R è 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) polieni e alchilpolieni ciclici 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;

b) di- e polialchenilcicloalcani, come ad es.: trans-1,2-divinilciclobutano, cis-1,2-divinilciclobutano, 1,2-divinilciclopentano, trans-divinilciclopropano, trivinilcicloesani, diallilcicloesani, 1-vinil-2-isopropenil-ciclobutano;

c) polieni policiclici a nuclei condensati nei quali ciascuna coppia di nuclei condensati ha in comune due atomi di carbonio, come ad es.: bicyclo (4.3.0) nonadiene 3,7 (4, 7,8,9-tetraidroindene), bicyclo (4.3.0) nonadiene 2,8 (6,7,8,9-tetraidroindene), bicyclo (4,3,0) nonadiene 2,7 (4,5,8,9-tetraidroindene), bicyclo (5,5,0) dodecadiene 2,7 (8), bicyclo (4,2,0) ottadiene 3,7, bicyclo (3,2,0) eptadiene 2,6, tricyclo (4,2,0,0) ottadiene 3,7,5-metilbi-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

ciclo (4,3,0) nonadiene 3,7 (5-metil-4,7,8,9-tetraidroindene). 3,4 dimetilbicyclo (4,3,0) nonadiene 3,7 (5,6-dimetil-4,7,8,9-tetraidroindene).

- 5 d) 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 voglia ottenere copolimeri amorfi dell'etilene con uno o più dieni (o polieni) è necessario regolare la miscela dei monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto totale di dieni (o polieni) relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli.

Nel caso che si vogliano ottenere invece copolimeri amorfi di uno o più dieni o polieni 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 ad 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, in luogo 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 nei polimeri con etilene e alfa-olefine una quantità totale di dieni o polieni inferiore al 20% in moli.

I copolimeri ottenuti con il procedimento oggetto della presente invenzione, mostrano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura. Questi copolimeri possiedono un peso molecolare, determinabile viscosimetricamente superiore a 20.000.

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente nel caso in cui si siano impiegati nella miscela cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

I copolimeri ottenuti secondo la presente invenzione possono essere estesi o plastificati, in modo di per sé noto, con oli idrocarburi. Si preferiscono di norma gli oli pa-

raffinici o naftenici, ma possono tuttavia essere impiegati anche oli aromatici.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, in tutti i campi di applicazione delle gomme naturali e sintetiche come ad esempio la 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

In un provettone da 250 cm³, previamente deareato, si preforma il catalizzatore, facendo reagire 2 millimoli di VCl₃ e 10 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro in una miscela costituita da 20 cm³ di toluolo e 80 cm³ di n-eptano. Il catalizzatore così preformato viene aspirato in un'autoclave, previamente evacuata, dalla capacità di 500 cm³ contenente alcune sfere di acciaio. Si introducono poi in autoclave 30 cm³ di cicloottadiene 1-5, 100 g di propilene e 10 g di etilene. L'autoclave viene lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. La polimerizzazione viene quindi interrotta per introduzione di 20 cm³ di metanolo contenente 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua, coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 12 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami (banda a circa 6 micron), gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e sequenze metileniche di diversa lunghezza (bande tra 13 e 13,8 micron).

100 parti in peso di terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene vengono mescolate, in un mescolatore a rulli da laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 4 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela ottenuta viene vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	45kg/cm ²
5 allungamento a rottura	660%
modulo al 300%	17 kg/cm ²

ESEMPIO 2

10 Il catalizzatore viene preformato come descritto nell'esempio 1.

15 Lo si aspira nella stessa autoclave descritta nell'esempio 1, contenente alcune sfere d'acciaio. Si introducono quindi 30 cm³ di cicloottadiene 1-5, 130 g di butene-1 e 7 g di etilene.

20 L'autoclave viene lasciata in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. La polimerizzazione viene quindi interrotta per introduzione di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 9 di prodotto solido, amorfo ai raggi x, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami (banda a circa 6 micron), di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e di sequenza metileniche di diversa lunghezza (zona compresa tra 13 e 13,8 micron). La vulcanizzazione del terpolimero etilene-butene-cicloottadiene viene eseguita con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata aventi le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	52 kg/cm ²
45 allungamento a rottura	690%
modulo al 300%	16 kg/cm ²

ESEMPIO 3

50 Il provettore da 250 cc, previamente deareato, si preforma il catalizzatore, facendo reagire, in 20 cc di toluolo e 80 di eptano, 2 millimoli di VCl₄ e 5 millimoli di Al trietile. Il catalizzatore così preformato viene sifonato in un'autoclave da 500 cc contenente alcune sfere d'acciaio. Quindi si introducono in autoclave 40 cm³ di cicloottadiene 1-5, 90 g di propilene e 60 g di etilene. L'autoclave viene lasciata in

agitazione a temperatura ambiente per 18 ore. La polimerizzazione viene interrotta mediante introduzione di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 42 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami (banda a circa 6 micron), di gruppi metallici (banda a 7,25 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona compresa tra 13 e 13,8 micron).

ESEMPIO 4

In un provettone da 250 cm³, previamente deareato, si preforma il catalizzatore, facendo reagire 2 millimoli di TiCl₄ e 10 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in una miscela costituita da 20 cm³ di toluolo e 80 cm³ di n-eptano. Il catalizzatore così preformato viene aspirato in una autoclave, previamente tirata in vuoto, dalla capacità di 500 cm³, contenente alcune sfere di acciaio. Si introducono poi in autoclave 30 cm³ di cicloottadiene-1-5, 100 g di propilene e 7 g di etilene. L'autoclave viene lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. La polimerizzazione viene quindi interrotta per introduzione di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1.

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

L'esame mediante spettrografia IR mostra la presenza di doppi legami (banda a circa 6 micron), gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e sequenze metileniche di diversa lunghezza (bande tra 13 e 13,8 micron).

ESEMPIO 5

In un provettone da vuoto da 250 cm³, previamente deareato, si preforma il catalizzatore facendo reagire due millimoli di tricloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in una miscela costituita da 20 cm³ di toluolo e 80 cm³ di

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

n-eptano. Il catalizzatore viene aspirato in autoclave da 250 cm³, nella quale si introducono poi 10 cm³ di trans-1-2 divinilciclobutano, 100 g di propilene e 10 g di etilene-

5 L'autoclave viene lasciata in agitazione per un giorno a temperatura ambiente. Quindi la polimerizzazione viene interrotta per aggiunta di metanolo contenente fenil-beta-naftilamina.

10 Il prodotto viene scaricato e depurato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 6 di prodotto solido, amorfo ai raggi X avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di vinili (bande a 10 e 11 micron), di gruppi metilici (banda a 20 7,25 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona tra 13 e 14 micron). Il prodotto viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1. 25 Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

	carico di rottura	70 kg/cm ²
30	allungamento a rottura	580%
	modulo al 300%	18 kg/cm ²

35 ESEMPIO 6

40 In un provettone da vuoto da 250 cm³, previamente deareato, si preforma il catalizzatore, facendo reagire 2 millimoli di cloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio dietilmonocloruro in una miscela costituita da 45 tuluolo e 80cm³di n-eptano. Il catalizzatore viene aspirato in autoclave da 250 cm³ contenente alcune sfere d'acciaio, nella quale si introducono 1 cm³ di biciclo (3, 2, 0) eptadiene 2-6 sciolto in 20 cm³ di n-eptano, 100 g di propilene e 9 g di etilene.

50 L'autoclave viene lasciata in agitazione per un giorno a temperatura ambiente. Quindi la polimerizzazione viene interrotta per aggiunta di metanolo contenente fenil-beta-naftilamina.

55 Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1.

60 Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X avente l'aspetto di un elastomero non vulcaniz-

zato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (zona compresa 6 e 6,5 micron) di gruppi metilici (banda a 7,25 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona tra 13 e 14 micron) 65

Il prodotto viene vulcanizzato con la stessa miscela delle stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene un lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche: 70

	carico di rottura	58 kg/cm ²
	allungamento a rottura	620%
	modulo al 300%	20 kg/cm ²

RIVENDICAZIONI

1) - Procedimento per la preparazione di copolimeri ad alto peso molecolare lineari, insaturi di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche aventi formula generale R-CH-CH₂, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con uno o più monomeri scelti tra dieni e polieni ciclici non coniugati, di- e poli-alchenilcicloalcani, dieni e polieni policiclici a nuclei condensati, nei quali ciascuna coppia di nuclei condensati ha in comune due atomi di carbonio caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra: 85

a) composti solidi, insolubili in idrocarburi di metalli di transizione del IV, V e VI Gruppo, in cui il metallo si trova in uno stato di valenza inferiore alla massima; 90

b) composti metallorganici o idruri di metalli del I, II e III Gruppo o composti metallorganici complessi o idruri complessi di metallo del I e III Gruppo. 105

2) - Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto a partire da un alogenuro solido, insolubile di un metallo di transizione del IV, V o VI Gruppo in cui il metallo si trova in uno stato di valenza inferiore alla massima. 110

3) - Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto a partire da un alogenuro 115

solido, insolubile di un metallo di transizione scelto tra: trcloruro di titanio, dicloruro di titanio, triclroruro di zirconio, triclroruro di vanadio, triclroruro di cromo.

5

- 4) - Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un composto scelto tra:
- 10 litio alchili, litio idruro, litio-alluminio tetra-alchili, litioalluminio alchilidruri, litio alluminio idruro, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco dialchili, zinco alchilalogenuri, zinco idruro, calcio idruro,
- 15 cadmio di arili, zinco alchil alogenuri, alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchemili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio
- 20 arili, alluminio alchilarili' alluminio alchilidru-

ri, alluminio alogeno druro, alluminio dialchilalcossidi, alluminio alchilalcossialogenuri, complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Levis preferibilmente deboli.

25

5) - Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 50 e 125°C.

30

6) - Copolimeri ad alto peso molecolare lineari, insaturi ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni precedenti.

35

7) - Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri della rivendicazione precedente.

40