

332

N. 879026



LL. 1223

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI EDISON S.p.A.	Oggetto: A V V I S O	Stato
DIREZIONE CENTRALE BREVETTI E PROCEDIMENTI	Deposito Domanda Brevetto in:	ITALIA
Argomento:		Ns. rif.: U.1223
		Eventuale rif. licenziante MG/so.

Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.

Titolare POLITECNICO DI MILANO e MONTECATINI EDISON S.p.A.		
Inventore Giulio Natta, Giovanni Rebaudo, Enrico Beati		
Titolo Procedimento per la preparazione di terpolimeri di etilene, propilene e 1,3-butadiene.		
Data deposito 11/12/1969	N. di dep. provv.	N. di classifica 25635 A/69
Priorità <i>Brevetto concesso il 02.11.70 con il n. 879026</i>		

Distinti saluti.

B R E V E T T I

DESTINATARI:

N. testi allegati:

Spett.le	POLITECNICO DI MILANO	4
e, p.c.	Centro Ricerche-Milano	1
" "	DIRI-Sede	1
" "	U N S E	

Milano, li 31/12/1969

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento per la preparazione di terpolimeri di etilene, propilene e 1,3-butadiene" a nome Politecnico di Milano, P.za Leonardo da Vinci 32 e Montecatini Edisor di nazionalità italiana, con Sede in Milano, Foro Bonaparte, 31

Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni
Rebaudo, Enrico Beati

Depositata il

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo procedimento per la preparazione di terpolimeri lineari, ad alto peso molecolare e vulcanizzabili con zolfo, di etilene, propilene e 1,3-butadiene impiegando catalizzatori anionici coordinati opportunamente modificati.

Sono noti i vantaggi dei terpolimeri etilene-propilene-butadiene nei confronti dei terpolimeri etilene-propilene-diene non coniugato che vengono comunemente usati per la preparazione di gomme elastiche sintetiche.

Infatti il butadiene, oltre ad avere un minor costo rispetto ad ogni altro diene ed in particolare rispetto ai dieni usati generalmente per la preparazione di tali terpolimeri (1,4-esadiene, dicitlopentadiene, alchilidennorborneni ecc.), presenta anche una temperatura di ebollizione notevolmente più bassa, che consente un facile recupero del monomero non reagito.

Tuttavia, la terpolimerizzazione di etilene, propilene e 1,3-butadiene presenta notevoli difficoltà dovute principalmente alla diversa reattività dei monomeri ed alla tendenza del butadiene a complessarsi con i catalizzatori di tipo anionico coordinato (generalmente usati per questo tipo di polimerizzazioni), disattivandoli.

Si è ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce un oggetto della presente invenzione, che è possibile preparare terpolimeri etilene-propilene-1,3-butadiene sostanzialmente lineari, di elevato peso molecolare, nei quali le unità butadieniche si trovano distribuite nelle catene polimeriche in modo casuale e statistico, vulcanizzabili con i metodi convenzionali della tecnologia della gomma, impiegando sistemi catalitici di tipo anionico coordinato modificati, ottenuti aggiungendo a particolari catalizzatori Ziegler un terzo componente costituito da uno o più acidi organici alogenati.

Sistemi catalitici di questo tipo erano stati precedentemente usati per ottenere copolimeri cristallini di etilene e 1,3-butadiene (Brevetto francese 1.302.656), copolimeri cioè utilizzabili solo al di fuori del campo degli elastomeri

L'applicazione di tali sistemi catalitici a terpolimerizzazioni etilene-propilene-butadiene per l'ottenimento di prodotti sostanzialmente amorfi da utilizzarsi nel campo degli elastomeri vulcanizzabili a gomme elastiche risulta pertanto nuovo.

I terpolimeri ottenuti col procedimento della presente invenzione hanno sostanzialmente tutti i doppi legami all'interno della catena principale e l'analisi dello spettro infrarosso mostra che le unità butadieniche nella catena hanno prevalentemente configurazione 1,4-trans (banda a $10,35\mu$).

Il peso molecolare viscosimetrico dei terpolimeri ottenuti col procedimento della presente invenzione è superiore a 20.000; infatti la loro viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C o in toluolo a 30°C è superiore a 0,5.

I terpolimeri etilene-propilene-butadiene ottenuti secondo la presente invenzione contengono preferibilmente dall'1% al 10% in peso di unità butadieniche e presentano una distribuzione casuale e statistica di dette unità nella catena polimerica, come è dimostrato dalle prove di solubilità effettuate sui vulcanizzati ottenuti con le tecniche note per la vulcanizzazione delle gomme convenzionali a basso grado di insaturazione.

I sistemi catalitici impiegati nel procedimento oggetto della presente invenzione sono preparati da:

- a) composti metallorganici di alluminio,
- b) composti di vanadio, e
- c) acidi organici alogenati.

Come componente (a) del sistema catalitico possono essere convenientemente usati alluminio trialchili, dialchilalluminio monoalogenuri, monoalchilalluminio dialogenuri, alchilalluminio sesquialogenuri ecc.

Esempi di tali composti sono: trietilalluminio, dietilalluminio monocloruro, diisobutilalluminio monocloruro, monoetilalluminio dicloruro, etilalluminio sesquicloruro.

I composti di vanadio impiegabili come componenti (b) del sistema catalitico possono essere solubili o insolubili negli idrocarburi. Esempi di tali composti sono: tetracloruro di vanadio, ossitricloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, triacetilacetato di vanadio, alogenoacetilacetato di vanadio, tribenzoilacetato di vanadio ecc.

Esempi di acidi organici alogenati, usabili come componente (c) del sistema catalitico sono gli acidi tricloroacetico, dicloroacetico e monocloroacetico.

In pratica si è constatato che la preparazione del catalizzatore deve essere effettuata facendo reagire

re, in solvente inerte, i diversi componenti nel seguente ordine:

alluminioalchile + composto di vanadio = complesso.

Al complesso formato si aggiunge l'acido alogenato.

I rapporti molari fra composti di alluminio e composto di vanadio possono essere variati entro un ampio intervallo come da 20:1 a 0,1:1. Preferibilmente si impiegano rapporti molari compresi fra 5:1 e 2:1.

I rapporti molari tra acido organico alogenato e composto di alluminio possono essere compresi fra 0,2:1 e 5:1, e sono di preferenza compresi fra 1:1 e 3:1.

La reazione di polimerizzazione può essere effettuata in un intervallo di temperatura compreso fra -80°C e $+120^{\circ}\text{C}$. Se si usano basse temperature la cinetica di polimerizzazione risulta più lenta. Le condizioni ottimali sono comprese nell'intervallo di temperatura da 0°C a $+80^{\circ}\text{C}$.

I solventi utilizzabili per il procedimento oggetto della presente invenzione possono essere diversi e scelti nelle classi degli idrocarburi alifatici, cicloalifatici ed aromatici. Possono essere impiegati anche idrocarburi alogenati inerti. In pratica si è constatato che è preferibile l'impiego di solventi idrocarburi quali, ad esempio il n.eptano.

Allo scopo di ottenere terpolimeri di composizione

omogenea, è conveniente fare in modo che, durante la polimerizzazione, il rapporto fra le concentrazioni dei monomeri sciolti nel solvente sia mantenuto il più possibile costante.

A questo scopo può essere opportuno alimentare in continuo nel mezzo di reazione la miscela di monomeri a composizione costante.

Variando la composizione della miscela dei monomeri si può variare entro ampi limiti la composizione dei terpolimeri ottenuti.

I seguenti esempi hanno lo scopo di illustrare la presente invenzione senza avere carattere limitativo.

ESEMPIO 1

In una autoclave oscillante della capacità di 500 cm³, termostata alla temperatura di 60°C, lavata accuratamente con azoto, si introducono in atmosfera inerte 150 cm³ di n-eptano anidro distillato di fresco.

Viene effettuato il vuoto e successivamente vengono introdotti nel reattore 21 g di butadiene, 86 g di propilene e 17 g di etilene.

A parte viene preparato sotto azoto, il catalizzatore, in uno sgocciolatore fissato sul reattore, introducendo nell'ordine 50 cm³ di n-eptano anidro, 1 g di Al(C₂H₅)₃, 0,36 g di VOCl₃ e, dopo 5 minuti,

1,25 g di acido tricloroacetico.

Si lascia reagire per 5 minuti e si introduce il catalizzatore nel reattore.

La reazione di polimerizzazione è stata interrotta dopo 30 minuti dall'introduzione del catalizzatore, scaricando i gas non reagiti.

Il polimero viene lavato con metanolo contenente acido cloridrico ed essiccato in stufa sotto vuoto alla temperatura di 30°C.

Sono stati ottenuti così g 10 di polimero. Il grezzo di polimerizzazione è solubile in n-eptano bollente per il 50%.

La frazione solubile contiene: 82% di etilene, 15% di propilene, 3% di butadiene.

Una parte di tale frazione è stata miscelata in un mescolatore a cilindri di laboratorio utilizzando la seguente formulazione:

terpolimero	100 pp
fenil naftilamina	1 pp
ZnO	5 pp
Zolfo	2 pp
tetrametiluramedisolfuro	1 pp
mercaptobenzotiazolodisolfuro	0,5 pp

La miscela viene quindi vulcanizzata in pressa a 150°C per 60 minuti. La lastrina vulcanizzata così

ottenuta trattata con eptano bollente per 96 ore risulta insolubile per il 91% dimostrando così l'avvenuta vulcanizzazione.

ESEMPIO 2

Nell'autoclave preparata come nell'esempio 2 si introducono 150 cm³ di n-eptano anidro distillato di fresco, 22 g di butadiene, 92 g di propilene, 5 g di etilene. Il catalizzatore è stato preparato come nell'esempio 1. La durata della polimerizzazione è stata di 30 minuti.

Il prodotto, purificato come nell'esempio precedente, ottenuto è 5 g. La frazione estraibile in n-eptano bollente è del 60%.

Tale frazione contiene: 65% etilene, 30% propilene, 5% butadiene. Tale composizione vulcanizzata in presenza con la formulazione dell'esempio 1 risulta insolubile dopo trattamento di 96 ore in eptano bollente per il 90%.

ESEMPIO 3

Nell'autoclave preparata come nell'esempio 1 e 2 sono stati introdotti gr 150 di n-eptano anidro distillato di fresco, g 18 di butadiene, g 91 di propilene e g 13 di etilene.

A parte è stato preparato il catalizzatore nel modo seguente: g 50 di n-eptano anidro distillato di fre-

sco, g 1 di $Al(C_2H_5)_3$, g 0,36 di VCl_4 . Dopo 5 minuti sono stati introdotti g 1,6 di acido tricloroacetico. La reazione di polimerizzazione dopo l'introduzione del catalizzatore è stata prolungata per 30 minuti e si sono ottenuti g 9 di prodotto purificato ed essiccato.

La frazione estraibile in n-eptano bollente è del 65%. Essa è costituita da: 44% etilene, 54% propilene, 2% butadiene.

Tale frazione vulcanizzata in pressa con la formulazione dell'esempio 1 risulta insolubile in n-eptano bollente per l'85%.

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

1) Procedimento per la terpolimerizzazione di etilene, propilene e 1,3-butadiene a prodotti lineari, di elevato peso molecolare, vulcanizzabili con zolfo, caratterizzato dall'impiego di un sistema catalitico comprendente:

- a) composti metallorganici di alluminio
- b) composti di vanadio, e
- c) acidi organici alogenati.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il componente (a) del sistema catalitico è un composto alluminio-alchilico.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, carat-

terizzato dal fatto che il composto alluminioalchilico è scelto fra alluminio-trialchili, dialchilalluminio monoalogenuri, monoalchilalluminio dialogenuri e alchilalluminio sesquialogenuri.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il composto alluminio-alchilico è trietilalluminio.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il componente (b) del sistema catalitico è VOCl_3 .

6) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il componente (b) del sistema catalitico è VCl_4 .

7) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6, caratterizzato dal fatto che il componente (c) del sistema catalitico è un acido organico alfa-alogenato.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che l'acido organico alfa-alogenato è l'acido tricloroacetico.

9) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 8, caratterizzato dal fatto che nel sistema catalitico il rapporto molare fra composto di alluminio e composto di vanadio è compreso fra 20:1 e 0,1:1, preferibilmente fra 5:1 e 2:1.

- 10) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 9, caratterizzato dal fatto che nel sistema catalitico il rapporto molare fra acido organico alogenato e composto di alluminio è compreso fra 0,2:1 e 5:1, preferibilmente fra 1:1 e 3:1.
- 11) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 10, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente inerte, preferibilmente n-eptano.
- 12) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 11, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperature comprese fra -80°C e $+120^{\circ}\text{C}$, preferibilmente fra 0°C e $+80^{\circ}\text{C}$.
- 13) Procedimento per la terpolimerizzazione di etilene, propilene e 1,3-butadiene sostanzialmente come qui descritto ed esemplificato.
- 14) Terpolimeri di etilene, propilene e 1,3-butadiene ottenuti col procedimento qui descritto e rivendicato.
- 15) Manufatti comunque ottenuti dai terpolimeri della rivendicazione 14.

Milano,

MG/fg