

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventori designati: Sigg. Giulio Natta e Lido Porri

Data di deposito: 15 luglio 1955

Data di concessione: 25 gennaio 1956

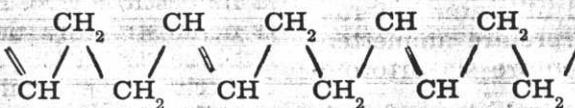
Polimeri cristallini del butadiene e procedimento
per la loro preparazione

I polimeri del butadiene sinora noti sono prodotti amorfi aventi proprietà di elastomeri. Solo in particolari condizioni è stato possibile ottenere dal butadiene polimeri che presentano a bassa temperatura una parziale cristallinità, dovuta ad una elevata percentuale di unità monomeriche legate con concatenamento 1-4 ed aventi il doppio legame con struttura trans.

In un recentissimo brevetto è stata descritta la preparazione di polimeri cri-

stallini del butadiene aventi una catena sostanzialmente lineare, con concatenamento esclusivamente 1-4 delle unità monomeriche che lo costituiscono, e configurazione trans dei doppi legami contenuti nella catena (Domanda di brevetto italiano n. di classifica 3655/55 del 12 marzo 1955).

Le catene di tale polimero si possono pertanto rappresentare nel modo seguente:



Esse sono contenute nel cristallo in piano paralleli ad un asse cristallografico. La cella elementare di tale polimero cristallino presenta la costante di 5.0 Å nella direzione dell'asse delle catene.

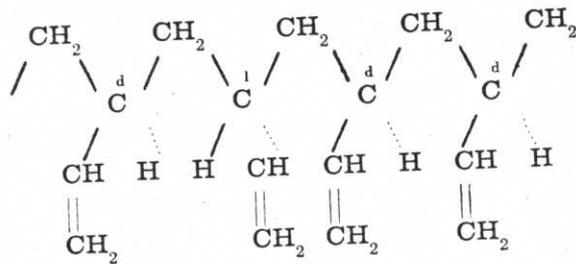
Tutti gli altri polimeri lineari noti del butadiene, che contengono meno dell'80% di unità monomeriche aventi struttura 1-4 trans, sono amorfi ed hanno proprietà di elastomeri.

Tali proprietà sono dovute al fatto che tali catene contengono in rapporti

variabili le tre diverse forme dell'unità monometrica (concatenamento 1-4 trans, 1-4 cis ed 1-2).

Dalla letteratura abbondantissima sull'argomento non ci risulta che si conoscano polimeri cristallini del butadiene oltre quelli suaccennati. Nemmeno i polimeri contenenti il 90% di unità monomeriche con concatenamento 1-2, risulta infatti che presentino indizi di cristallinità. La mancanza di cristallinità in tali polimeri a concatenamento 1-2 può esse-

re attribuita alla presenza nella catena principale di atomi di carbonio asimmetrici per i quali sono possibili due diverse configurazioni steriche, d ed l.



5 Una distribuzione irregolare (ad esempio statistica) degli atomi di carbonio asimmetrici con diversa configurazione sterica nella catena principale dei polimeri del butadiene a concatenamento prevalentemente 1-2, come pure la presenza di unità monomeriche a concatenamento diverso (1-4) distribuite in modo molto disperso, può essere la causa della non cristallinità di tali polimeri.

10 E' stato ora sorprendentemente trovato che impiegando particolari tipi di catalizzatori è possibile polimerizzare il butadiene ottenendo polimeri cristallini costituiti da unità monomeriche con concatenamento 1-2.

$b = 10.98 \text{ \AA}$, $c = 5.14 \text{ \AA}$ circa, contenenti 4 unità monomeriche. La densità röntgenografica risulta 0,96, leggermente superiore a quella sperimentale 0,92.

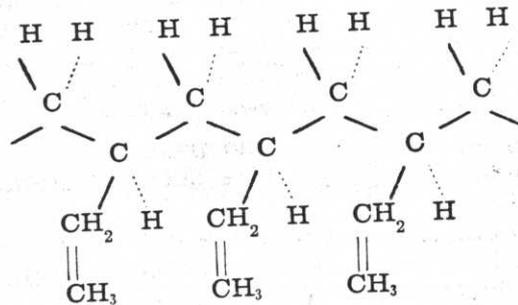
La struttura reticolare trovata per il polibutadiene 1-2 risulta molto diversa da quella del poli-alfa-butilene lineare isotattico (avente l'unità monomerica con lo stesso numero d'atomi di carbonio), descritto in un precedente brevetto.

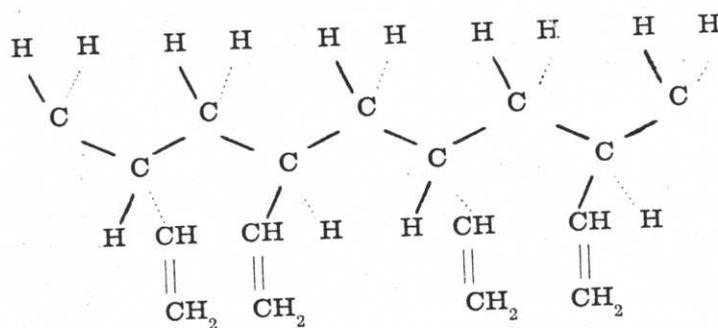
Quest'ultimo allo stato cristallino dimostra una struttura spiraliforme della catena, con periodo di identità corrispondente ad un tratto di catena contenente

6 atomi di carbonio (6.7 Å). Le differenze di struttura dello stato cristallino vengono attribuite ad una diversità nella configurazione delle catene dei due polimeri, contenenti entrambi atomi di carbonio asimmetrici. Mentre nel poli-alfa-butilene isotattico esistono lunghi tratti di catene i cui atomi di carbonio asimmetrico presentano la stessa configurazione, lo stesso non si verifica nel polibutadiene 1-2, descritto nel presente ritrovato. La struttura reticolare di questo ultimo si accorda invece con una distribuzione regolare alternata di atomi asimmetrici rispettivamente di configurazione destro e levo. Le differenze esistenti nella struttura della catena del poli-butilene isotattico e del polibutadiene 1-2, risulta evidente dalle figure seguenti:

20 L'esame dello spettro infrarosso di tali nuovi polimeri cristallini ha rilevato la presenza di doppi legami vinilici, e l'assenza di doppi legami non terminali di tipo cis o trans. L'esame coi raggi X ha permesso di riconoscerne l'alta cristallinità e di determinarne la struttura reticolare, che si accorda con una struttura della molecola a concatenamento 1-2.

30 Il periodo di identità della cella elementare nella direzione della catena è di 5.1 Å, ossia ha una lunghezza eguale a quella di un tratto di 4 atomi di carbonio di una catena planare non ramificata. I riflessi osservati all'esame coi raggi X si possono interpretare ammettendo che la cella elementare sia ortorombica con costanti reticolari $a = 6.6 \text{ \AA}$,





Il polimero cristallino del butadiene con concatenamento 1-2 è stato ottenuto polimerizzando il butadiene in presenza di catalizzatori ottenuti per reazioni di composti metallorganici di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico, con composti ossigenati di metalli di transizione, preferibilmente dei metalli del 1° sottogruppo del 4°, 5° e 6° gruppo del sistema periodico, che siano solubili nei solventi impiegati nella polimerizzazione (idrocarburi alifatici e aromatici).

Particolarmente adatti risultano i catalizzatori ottenuti per reazione di alluminio trialchili, ad esempio di alluminio trietile, con alcoolati o acetilacetoni di cromo, titanio, vanadio. La reazione viene preferibilmente condotta in soluzione usando come solvente idrocarburi alifatici od aromatici, ed operando a temperature comprese tra -80° e +150° e preferibilmente tra 0° e 40°. Operando in quest'ultimo intervallo la velocità di reazione è sufficientemente elevata e le reazioni secondarie (ad esempio quelle che portano a formazione di legami a ponte) sono molto ridotte. Infatti il polimero ottenuto risulta completamente solubile nei solventi aromatici (benzolo, toluolo, ecc.) a caldo. Operando a temperature superiori a 50° si ha tendenza alla formazione di polimeri non completamente solubili nemmeno nei migliori solventi e ciò è dovuto alla formazione di legami a ponte tra le diverse catene lineari.

La presenza di legami a ponte tra le catene riduce inoltre la cristallinità del polimero.

Operando a temperature inferiori a zero i polimeri ottenuti sono completamente lineari, ma in genere la velocità di polimerizzazione risulta assai lenta.

I pesi molecolari dei prodotti cristallini possono variare entro limiti molto larghi, compresi tra gli ordini di grandezza dal migliaio al centinaio di migliaia, in dipendenza del tipo di catalizzatore e delle condizioni di reazione u-

sate.

Con catalizzatori del tipo sopraindicato, la formazione di polimeri cristallini a concatenamento 1-2 è per lo più accompagnata dalla formazione di polimeri amorfi in cui le unità monomeriche posseggono ancora un prevalente concatenamento 1-2. Tali polimeri amorfi sono facilmente separabili per estrazione con opportuni solventi, operando preferibilmente in assenza di ossigeno. Ad esempio, effettuando estrazioni successive con le seguenti serie di solventi, acetone, etere etilico, eptano, toluolo, si possono facilmente separare i polimeri amorfi solubili in etere a freddo dai polimeri cristallini che, se a basso peso molecolare, sono solubili in etere bollente, e, se a peso molecolare più elevato (10.000-50.000), sono solubili in eptano bollente, e se a peso molecolare ancora più alto, sono solubili in toluolo bollente.

La temperatura di transizione di 1° ordine (trasformazione del prodotto cristallino in amorfo) dei polimeri ad alto peso molecolare ed alta cristallinità, è superiore a 150°, e quindi vicina a quella del polibutilene isotattico. A differenza dei polimeri amorfi del butadiene, che sono elastomeri, il polimero cristallino 1-2 può essere estruso in fili, che dopo stiro presentano ottime caratteristiche di resistenza meccanica, paragonabili a quelle delle migliori fibre sintetiche. Per stampaggio e laminazione del polimero a temperature vicine, o leggermente inferiori alla temperatura di fusione si possono ottenere lamine con orientamento planare a feltro. Pellicole orientate possono essere ottenute per stiramento a freddo in due direzioni di lamine non orientate ottenute per laminazione o stampaggio a temperature più alte. La presenza dei doppi legami vinilici nelle catene laterali impartisce al polimero la proprietà di essere facilmente vulcanizzabile e tale proprietà lo differenzia dall'altro polimero cristallino del butadiene,

quello con concatenamento 1-4 trans, che è più difficilmente vulcanizzabile con i metodi tradizionali.

ESEMPIO 1

5 In un'autoclave a scosse della capacità di l 0,45, in cui è stato fatto preventivamente il vuoto, vengono introdotti g 2,5 di Al(Et)₃ sciolti in cm³ 50 di eptano e g 100 di butadiene tecnico (95%).

10 Dopo avere agitato in modo da omogeneizzare la miscela, si introducono g 2,5 di tetrabutolato di titanio sciolti in cm³ 50 di eptano.

15 Si mantiene l'autoclave in agitazione per 10 ore alla temperatura di 15°C, dopodichè la reazione viene arrestata mediante introduzione di cm³ 20 di metanolo, che distrugge i composti metallo-organici; il butadiene non reagito viene recuperato.

20 Il prodotto scaricato dall'autoclave viene trattato ripetutamente con acido cloridrico diluito e poi lavato con acqua; viene quindi coagulato con metanolo e filtrato. Rimangono sul filtro g 11,5 di polimero solido, bianco, che viene essiccato sotto vuoto a 50°C; per evaporazione del liquido alcoolico filtrato si ottengono ancora g 2,5 di polimero oleoso, a basso peso molecolare.

25 Il polimero solido appare cristallino all'esame con i raggi X. Mediante estrazione con acetone, etere, eptano all'ebollizione esso viene suddiviso nelle seguenti frazioni:

30 Estratto acetoneico (43% del polimero solido): viscosità intrinseca 0,2 (peso molecolare circa 8.700); amorfo all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che il 60% circa dei legami insaturi è costituito da gruppi vinilici.

35 Estratto eterico (17% del polimero solido): viscosità intrinseca 0,635 (peso molecolare circa 33.000); amorfo all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che il 60% circa dei legami insaturi è costituito da gruppi vinilici.

40 Estratto eptanico (40% del polimero solido): viscosità intrinseca 0,3 (peso molecolare circa 13.000); nettamente cristallino all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che i legami insaturi sono costituiti per la quasi totalità da gruppi vinilici.

ESEMPIO 2

60 In un autoclave a scosse della capacità di l 0,5, da cui è stata accuratamente

allontanata l'aria, vengono introdotti, nell'ordine:

— alluminio trietile g 3,2, disciolti in cm³ 100 di benzolo anidro; 65

— butadiene tecnico (95%) g 64;

— cromo acetilacetato g 3,5, disciolti in cm³ 50 di benzolo anidro.

L'autoclave viene messa in agitazione mentre la temperatura viene mantenuta a 25-30°. Dopo 6 ore la reazione viene arrestata mediante introduzione di metanolo; il butadiene non reagito viene recuperato. Il prodotto di reazione viene trattato ripetutamente con HCl diluito, lavato poi con acqua e coagulato infine con metanolo come descritto nell'esempio precedente. 70 75

Dopo essiccamento sotto vuoto a temperatura di 50° circa, si ottengono g 55 di polimero solido, bianco, che all'esame con i raggi X appare in parte cristallino. 80

Il polimero viene frazionato mediante estrazione con acetone, all'ebollizione, e poi con etere, a freddo; si ottengono le seguenti frazioni: 85

Estratto acetoneico (37% del polimero totale); amorfo all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che l'83% circa dei doppi legami totali è costituito da doppi legami vinilici. 90

Estratto eterico a freddo (55% del polimero totale), parzialmente cristallino all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che l'83% circa dei doppi legami è costituito da gruppi vinilici. 95

Residuo all'estrazione eterica (8% del polimero totale): cristallino all'esame con i raggi X. 100

ESEMPIO 3

In autoclave a scosse, da l 0,5, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, vengono introdotti, nell'ordine: 105

— alluminio trietile g 3,2, sciolti in cc 100 di benzolo;

— butadiene tecnico (95%) g 73;

— vanadio triacetilacetato g 3,7 sciolti in cm³ 50 di benzolo. 110

Si mette in agitazione l'autoclave e si mantiene la temperatura a 25-30°. Dopo 6 ore circa la reazione viene arrestata mediante introduzione di cm³ 25 di CH₃OH; il butadiene non reagito viene quindi recuperato. 115

Il prodotto di reazione viene trattato, come già descritto, con HCl diluito e poi con metanolo; si ottengono g 32 di poli- 120

mero solido, per la maggior parte solubile in etere a freddo. Mediante estrazione con acetone, etere, toluolo esso viene suddiviso nelle seguenti frazioni:

5 Estratto acetone (25% del polimero totale; viscosità intrinseca 0,085 (peso molecolare circa 2650); amorfo all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che il 71% dei doppi legami insaturi è costituito da gruppi vinilici.

10 Estratto etero (68% del polimero totale); viscosità intrinseca 0,645 (peso molecolare circa 33.800); amorfo all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che l'80% dei doppi legami insaturi è costituito da gruppi vinilici.

15 Estratto toluenico (7% del polimero totale); viscosità intrinseca 1,02 (peso molecolare circa 60.000); cristallino all'esame con i raggi X; l'esame all'infrarosso mostra che 90% dei legami insaturi è costituito da gruppi vinilici.

RIVENDICAZIONI

25 1^a Procedimento per la preparazione di polimeri lineari con concatenamento prevalentemente 1-2, testa-coda, dal butadiene, consistente nel condurre la polimerizzazione a temperatura compresa fra -80° e +150°C in presenza di un catalizzatore ottenuto per reazione di un composto metallorganico di un metallo dei gruppi 1°, 2°, 3° del sistema periodico con un composto contenente ossigeno di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico stesso.

35 2^a Procedimento per la produzione di polimeri lineari, con concatenamento 1-2, testa-coda, altamente cristallini dal butadiene, consistente nel condurre la polimerizzazione a temperatura compresa fra -80 e +150°C in presenza di un catalizzatore ottenuto per reazione di un composto metallorganico di un metallo dei gruppi 1°, 2°, 3° del sistema periodico con un composto contenente ossigeno di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico stesso e nell'eliminare dal prodotto di polimerizzazione grezzo i polimeri amorfi mediante estrazione con adatti solventi.

50 3^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti in cui come composto metallorganico si usa un alluminio alchile, e il composto contenente ossigeno di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico è scelto fra quelli dei metalli: titanio, cromo e vanadio.

4^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente scelto fra idrocarburi alifatici ed aromatici.

5^a Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il composto contenente ossigeno di uno dei metalli di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico è solubile nei solventi presenti durante la polimerizzazione.

6^a Procedimento secondo la rivendicazione 5^a, in cui il composto contenente ossigeno di uno dei metalli di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico è un derivato di un composto organico, scelto fra gli alcoolati e gli acetilacetoni.

7^a Procedimento secondo la rivendicazione 2^a in cui i polimeri amorfi sono separati dai polimeri cristallini mediante estrazione con solventi comprendenti eteri e chetoni alifatici.

8^a Miscela di polimeri lineari del butadiene con concatenamento prevalentemente 1-2, testa-coda, comprendenti polimeri amorfi non cristallizzabili e polimeri cristallizzabili.

9^a Polimeri lineari prevalentemente cristallini del butadiene, con concatenamento prevalentemente 1-2, testa-coda.

10^a Polimeri lineari, altamente cristallini del butadiene, con concatenamento 1-2, testa-coda, aventi temperatura di fusione superiore a 150°C, privi di proprietà elastomeriche.

11^a Polimeri lineari amorfi del butadiene con concatenamento prevalentemente 1-2, prodotti secondo il procedimento della rivendicazione 1^a.

12^a Pellicole, fogli, filamenti ottenuti da e contenenti i polimeri cristallizzabili del butadiene di cui alle rivendicazioni 9^a e 10^a.

13^a Fili aventi elevate caratteristiche meccaniche ottenuti per stiro a freddo dei filamenti estrusi a caldo dai polimeri delle rivendicazioni 9^a e 10^a.

14^a Lamine aventi orientamento planare dei cristalli ottenute, per laminazione o stampaggio a temperatura leggermente inferiore alla temperatura di fusione, dai polimeri delle rivendicazioni 9^a e 10^a.

15^a Lamine non orientate ottenute per laminazione o stampaggio a temperature superiori alla temperatura di fusione dei polimeri delle rivendicazioni 9^a e 10^a.

16^a Pellicole orientate ottenute dalle
lamine della rivendicazione 15^a per stiro
a freddo in due direzioni.

17^a Gomme elastiche ottenute dai
polimeri amorfi del butadiene di cui alla
rivendicazione 11^a.

Stampato nell'ottobre 1956

S.A.P.E.M. — Roma - Napoli

Prezzo L. 100