

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: *Giulio Natta e Lido Porri*

Data di deposito: 22 dicembre 1955

Data di concessione: 4 gennaio 1957

Alti polimeri lineari delle diolefine e procedimento per la loro preparazione

Nel brevetto principale è stato descritto come sia possibile polimerizzare le diolefine coniugate contenenti almeno un doppio legame vinilico ad alti polimeri lineari ad elevato grado di cristallinità, in cui le unità monomeriche hanno prevalentemente concatenamento 1,4-trans, mediante catalizzatori solidi, ottenuti da alogenuri solidi del titanio corrispondenti ad una valenza del titanio inferiore alla massima, e da alluminio alchili.

Si è ora trovato che è possibile ottenere alti polimeri lineari delle stesse diolefine aventi concatenamento 1-4 anche usando catalizzatori ottenuti da altri alogenuri di metalli di transizione dei gruppi IV, V e VI del sistema periodico e da alluminio alchili o da zinco alchili, purchè il catalizzatore sia solido ed insolubile nel mezzo in cui avviene la polimerizzazione.

Particolarmente efficaci per indirizzare la reazione di polimerizzazione verso la produzione di polimeri con concatenamento 1,4-trans sono tutti quei catalizzatori ottenuti per trattamento di alogenuri solidi cristallini di metalli di transizione (oltre a quelli del titanio) insolubili nel mezzo liquido in cui avviene la polimerizzazione, che per trattamento con allumi-

nio trialchili forniscono prodotti di reazione pure insolubili in tale mezzo liquido.

Ad es. il tricloruro di vanadio, trattato con alluminio trietile o con altri alchili dell'alluminio o dello zinco, fornisce catalizzatori che polimerizzano le diolefine a polimeri solidi cristallini a concatenamento 1-4 trans.

E' possibile tuttavia ottenere polimeri 1-4 anche impiegando per la preparazione del catalizzatore composti di metalli di transizione a valenza massima, purchè questi, per reazione con composti metalorganici dell'alluminio o dello zinco, forniscono prodotti di reazione solidi ed insolubili nel mezzo liquido in cui avviene la polimerizzazione. Ad es. gli ossicloruri dei metalli di transizione del IV, V e VI gruppo del sistema periodico, anche se solubili nel mezzo liquido in cui avviene la polimerizzazione, come il VOCl_3 , od il CrO_2Cl_2 , se vengono fatti reagire con alluminio trietile, forniscono un precipitato solido insolubile negli idrocarburi, che è capace di polimerizzare le diolefine dando polimeri a concatenamento sostanzialmente 1-4.

Con i catalizzatori ottenuti dai composti sopradetti si opera generalmente a

5
10
15
20
25
30

35
40
45
50
55
60

pressione normale e a temperature tra 0 e 40°C, ma si può operare anche a temperature più basse o più alte (fino a 120-130°C).

5 In generale il prodotto di polimerizzazione risulta costituito da una miscela di polimero amorfo e di polimero cristallino; il polimero amorfo può essere separato dalle parti cristalline mediante estrazione con adatti solventi, come indicato nel brevetto principale e come riportato negli esempi che seguono.

10 Con alcuni dei suddetti catalizzatori invece, particolarmente con quello ottenuto da tricloruro di vanadio e alluminio trietile, si ottengono, nel caso della polimerizzazione di diolefine coniugate di struttura più semplice, come il butadiene, prodotti costituiti praticamente soltanto da polimeri cristallini, con percentuale elevatissima di unità monomeriche a concatenamento 1-4-trans. Usando questo catalizzatore è così possibile ottenere direttamente, senza dover ricorrere a costose operazioni di separazione, un prodotto praticamente esente da parti amorse, costituite da polimeri con irregolare concatenamento 1-2, 1-4-trans e/o 1-4-eis, che sono invece sempre presenti in quantità più o meno rilevanti quando si usino catalizzatori di diversa composizione.

25 I polibutadieni ottenuti con un catalizzatore preparato da tricloruro di vanadio e alluminio trietile, oltre ad essere quasi esclusivamente cristallini, presentano pesi molecolari che normalmente raggiungono valori dell'ordine di grandezza delle centinaia di migliaia e che sono in generale più alti di quelli che si ottengono nelle stesse condizioni con catalizzatori prodotti con tricloruro di titanio.

ESEMPIO 1

45 In un pallone a tre colli da cm³ 250, munito di agitatore con valvola a tenuta di vuoto, vengono introdotti, dopo aver accuratamente allontanato l'aria sostituendola con azoto puro, moli 0,0285 di alluminio trietile e cm³ 50 di eptano. Da un imbuto separatore si aggiungono alla soluzione di alluminio trietile, tenuta in agitazione, moli 0,01 di VOCl₃ sciolti in cm³ 35 di eptano; si forma immediatamente un precipitato nero pesante.

55 Appena terminata l'aggiunta del VOCl₃ si introduce da uno dei colli laterali butadiene gassoso, a una velocità tale che ne esca o ne esca solo pochissimo dal pallone; la temperatura viene mantenuta

a 20-25°. Dopo 2 ore e mezzo circa si cessa l'introduzione del butadiene e la reazione viene arrestata mediante aggiunta di cm³ 50 circa di metanolo.

Il contenuto del pallone viene trattato 65 ripetutamente con acido cloridrico diluito, quindi coagulato con metanolo, filtrato e lavato sul filtro ancora con metanolo. Dopo essiccamento sotto vuoto si ottengono g 16 di polimero, che ai raggi X risulta nettamente cristallino. 70

Mediante estrazioni successive con acetone, etere ed eptano, il polimero viene frazionato come segue:

— Estratto acetonic (20% del polimero totale) 75

Amorfo ai raggi X. L'esame all'infrarosso mostra che il 29% circa delle unità mono meriche è di tipo 1-2, il 71% di di tipo 1-4. 80

— Estratto etero (10% del polimero totale)

Viscosità intrinseca in toluolo a 25° :0,4. Amorfo ai raggi X. L'esame all'infrarosso omostra che il 25% circa delle unità monomeriche è di tipo 1-2, il 75% di di tipo 1-4. 85

— Estratto eptanico (21% del polimero totale)

Viscosità intrinseca in toluolo a 25° :1,59. 90

Cristallino ai raggi X. L'esame all'infrarosso mostra che almeno il 95% delle unità monomeriche è di tipo 1-4 trans.

— Residuo all'estrazione eptanica (47% del polimero totale) 95

Cristallino ai raggi X, come l'estratto eptanico.

ESEMPIO 2 100

In un autoclave oscillante della capacità di 10,5, in cui è stato fatto preventivamente il vuoto, vengono introdotti:

— alluminio trietile moli 0,0285, in 70 cm³ di n-eptano anidro 105

— VOCl₃ moli 0,0056, sciolto in 30 cm³ di n-eptano

Dopo 10-20 secondi di agitazione, si aggiunge ancora: 110

— butadiene tecnico (95%) 130 g.

Si mantiene l'autoclave in agitazione per 68 ore alla temperatura di 15-20°C, dopodichè la reazione viene arrestata mediante introduzione di metanolo. Il butadiene non reagito viene recuperato. 115

Il prodotto scaricato dall'autoclave viene trattato più volte con metanolo acido per HCl, e infine lavato a lungo con metanolo puro. Dopo essiccamento sotto vuoto 120

- to si ottengono g 42 di polimero solido, bianco: esso risulta cristallino all'esame con i raggi X.
- 5 Mediante estrazione con acetone, etere, n-eptano e benzolo, esso viene frazionato come segue:
 — Estratto acetone (3,5% del polimero totale)
 Amorfo all'esame con i raggi X.
- 10 — Estratto etero (10% del polimero totale)
 Amorfo all'esame con i raggi X; lo spettro I.R. mostra che il 66% circa dei doppi legami deriva da concatenamento 1-4 trans delle unità monomeriche.
- 15 — Estratto eptanico (16,5% del polimero totale)
 Viscosità intrinseca in toluolo a 25°:1,49
- 20 Altamente cristallino all'esame con i raggi X.
 — Estratto benzenico (7,5% del polimero totale)
 Viscosità intrinseca in toluolo a 25°:1,53
- 25 Altamente cristallino all'esame con i raggi X; l'esame all'I.R. mostra che almeno il 95% delle unità monomeriche è di tipo 1-4 trans.
- 30 — Residuo (62,5% del polimero totale)
 Esso pure risulta cristallino all'esame con i raggi X, come l'estratto benzenico e eptanico.
- 35
ESEMPIO 3
- In un autoclave oscillante della capacità di 10,5, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, vengono introdotti nell'ordine:
- 40 — vanadio triclorigero moli 0,0054
 — alluminio trietile moli 0,0285 disciolto in 120 cm³ di n-eptano anidro
- 45 — butadiene tecnico (95%) g 100.
 L'autoclave viene messa in agitazione, mentre la temperatura viene mantenuta a 20-25°C. Dopo 64 ore la reazione viene arrestata mediante introduzione di metanolo. Il butadiene non reagito (circa il 50% dell'introdotta) viene recuperato.
- 50 Il prodotto di reazione viene trattato ripetutamente con metanolo acido per HCl, infine lavato a lungo con metanolo puro.
- 55 Dopo essiccamento sotto vuoto si ottengono g 48 di polimero solido, bianco, in polvere finissima, che all'esame con i raggi X appare altamente cristallino.
- 60 Mediante estrazioni successive con etere e benzolo, il polimero viene suddiviso nelle seguenti frazioni:
 — Estratto etero (meno dell'1% del polimero totale)
 Amorfo all'esame con i raggi X 65
 — Estratto benzenico (14% del polimero totale)
 Altamente cristallino all'esame con i raggi X.
 L'esame all'infrarosso mostra che più del 95% delle unità monomeriche strutturali è di tipo 1-4 trans. 70
 Viscosità intrinseca in toluolo a 25°:2,98.
 — Residuo all'estrazione benzenica circa 85% del polimero totale) 75
 Ai raggi X risulta altamente cristallino, come l'estratto benzenico.
- ESEMPIO 4** 80
- In un autoclave oscillante della capacità di 0,51 ripiena di azoto pure, si introducono:
 — vanadio triclorigero moli 0,00575 85
 — zinco dietile moli 0,0285, disciolto in 100 cm³ di n-eptano anidro
 — butadiene tecnico (95%) 100 g.
 Si lascia l'autoclave in agitazione per 17 ore alla temperatura di 18-22°C, dopodichè la reazione viene arrestata mediante introduzione di metanolo. Il prodotto scaricato dall'autoclave viene trattato nel modo precedentemente descritto.
- 90 Si ottiene così un polimero che, dopo trattamento con etere per allontanare la parte amorfa (38,4% del polimero totale), risulta all'esame con i raggi X altamente cristallino, a struttura 1-4 trans, e possiede una viscosità intrinseca in toluolo a 25°:1.5 100
- ESEMPIO 5**
- In un autoclave oscillante, della capacità di 1 0,5, in cui è stato preventivamente fatto il vuoto, vengono introdotti:
 — alluminio trietile moli 0,028, in cm³ 80 di benzolo anidro
 — cloruro di cromile moli 0,006, in cm³ 110 50 di benzolo anidro
 Dopo 10-20" di agitazione si aggiunge ancora:
 — butadiene tecnico (95%) g 75.
 Si mantiene la temperatura a 20-25°. 115
 Dopo 17 ore si introducono nell'autoclave cm³ 50 di metanolo: il butadiene non reagito viene recuperato.
 Il prodotto di reazione, che viene trattato con acido cloridrico e metanolo co-
- 120

me descritto negli esempi precedenti, risulta costituito da g 27 di polimero.

5 Separando dal prodotto totale ottenuto la parte amorfa mediante estrazione con etere, si ottiene come residuo un polimero altamente cristallino, a struttura 1-4 trans.

10 ESEMPIO 6

In un autoclave oscillante della capacità di 0,45 l, vengono introdotti, dopo aver accuratamente allontanato l'aria, sostituendola con N₂ puro:

- 15 — vanadio tricloruro moli 0,009
 — alluminio trietile moli 0,0285, disciolto in 120 cm³ di n-eptano anidro
 — isopropene 55 g.

20 Si mantiene l'autoclave in agitazione per 7 ore alla temperatura di 40-42°C, quindi si arresta la reazione mediante introduzione di metanolo. L'isoprene non reagito viene recuperato.

25 Il prodotto di reazione viene trattato ripetutamente con metanolo acido per HCl, poi lavato a lungo con metanolo puro, e infine essiccato sotto vuoto.

30 Mediante reazioni successive con acetone, etere, eptano, il polimero viene suddiviso nelle seguenti frazioni:

- 35 — Estratto acetone (59,5% del polimero totale)
 Amorfo all'esame con i raggi X
 — Estratto etere (35% del polimero totale)

All'esame con i raggi X risulta altamente cristallino, a struttura 1-4 trans come la guttaporca naturale

- 40 — Estratto eptanico (5,5% del polimero totale)
 Altamente cristallino 1-4 trans

ESEMPIO 7

45 In un autoclave oscillante della capacità di 0,5 l, in atmosfera di N₂, vengono introdotti:

- 50 — vanadio tricloruro moli 0,0064
 — alluminio trietile moli 0,0179 disciolto in 120 cm³ di benzolo anidro
 — pentadiene-1-3 g 40.

55 Si lascia l'autoclave in agitazione per 30 ore alla temperatura di 70°C; quindi si arresta la reazione mediante introduzione di metanolo. Il monomero non reagito viene recuperato.

60 Il prodotto di reazione viene trattato ripetutamente con metanolo acido per HCl, poi lavato con metanolo puro e infine essiccato a vuoto.

Mediante estrazioni successive il polimero viene suddiviso nelle seguenti frazioni:

- Estratto acetone (17,5% del polimero totale) 65

Amorfo all'esame con i raggi X

- Estratto etere (58,2% del polimero totale)

Amorfo all'esame con i raggi X

- Estratto eptanico (10% del polimero totale) 70

Cristallino all'esame con i raggi X, a struttura 1-4 trans, viscosità intrinseca in toluolo a 25°:1.71

- Residuo (14% del polimero totale); cristallino 75

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari a concatenamento 1,4 delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di catalizzatori solidi, insolubili nel mezzo liquido di polimerizzazione, ottenuti per reazione tra composti metallo alchilici dell'alluminio o dello zinco e composti alogenati dei metalli di transizione a numero atomico superiore a 22 del IV, V e VI gruppo del sistema periodico, contenenti un numero di atomi di alogeno inferiore al numero corrispondente alla valenza massima del metallo di transizione. 80 85 90 95

2. - Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari a concatenamento sostanzialmente 1,4-trans delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di catalizzatori solidi insolubili nel mezzo liquido di reazione, ottenuti da composti metallo alchilici dell'alluminio o dello zinco e da alogenuri dei metalli di transizione a numero atomico superiore a 22, a valenza inferiore alla massima, dei gruppi IV, V e VI del sistema periodico. 100 105 110

3. - Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari a concatenamento sostanzialmente 1,4 delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di catalizzatori solidi, insolubili nel mezzo liquido di reazione, ottenuti da composti metallo alchilici dell'alluminio 115 120

- o dello zinco e da ossialogenuri dei metalli di transizione del IV, V e VI gruppo del sistema periodico.
- 5 4. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la diolefina da polimerizzare è scelta fra: butadiene, isoprene, pentadiene 1,3. 20
- 10 5. - Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il catalizzatore viene ottenuto da tricloruro di vanadio. 25
- 15 6. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il catalizzatore viene ottenuto da un ossicloruro di un metallo di transizione scelto fra l'ossicloruro del vanadio pentavalente e l'ossicloruro del cromo esavalente. 30
7. - Procedimento secondo la rivendicazione 2 per la preparazione di polimeri lineari del butadiene a peso molecolare dell'ordine di centinaia di migliaia, ad elevata cristallinità, dovuta a concatenamento sostanzialmente 1,4-trans delle unità monomeriche, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un catalizzatore ottenuto da tricloruro di vanadio e alluminio trietile. 30