

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **563507**

- classe

C 08 f 1

u 107

MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, a Milano
Inventori designati: Giulio NATTA, Lido PORRI, Attilio POLVARINI

Data di deposito: 13 aprile 1956

Data di concessione: 1° giugno 1957

Polimeri cristallini del butadiene a configurazione isotattica
e procedimento per la loro preparazione

Nel brevetto it. n. 538453 è stata descritta la preparazione di polimeri lineari cristallini del butadiene, costituiti da unità monomeriche a concatenamento prevalentemente 1-2.

L'esame mediante i raggi X ha permesso di stabilire la struttura di tali polimeri, che si accorda con una distribuzione regolare alternata degli atomi di carbonio terziari, aventi opposta configurazione sterica. Tale struttura è caratterizzata dal fatto che allo stato cristallino le catene principali assumono una forma planare, che i gruppi sostituenti ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) di ogni catena si alternano rispettivamente rivolti uno sopra ed uno sotto il piano della catena principale a cui sono legati, e che il periodo di identità risulta di $5,14 \text{ \AA}$, corrispondente a un tratto di 4 atomi di carbonio di una catena planare paraffinica a zig-zag.

Si è convenuto di chiamare polimeri di tale struttura «sindiotattici».

E' stato ora sorprendentemente trovato che, impiegando particolari tipi di catalizzatori, è possibile ottenere un polimero cristallino del butadiene, che, dall'esame dello spettro nell'infrarosso, risulta avere anch'esso un concatenamento prevalentemente 1-2 delle unità monomeriche, ma che all'esame mediante i raggi X rivela una struttura cristallina nettamente diversa da quella del polibutadiene sindiotattico.

Tale nuovo polimero presenta proprie-

tà fisiche diverse da quelle del polibutadiene 1-2 sindiotattico stesso. La sua temperatura di transizione del 1° ordine (fusione roentgenografica) è di circa 120°C , mentre quella del polibutadiene sindiotattico risulta di 154°C . Allo stato cristallino il nuovo prodotto presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X del quale si calcola un periodo di identità lungo l'asse della fibra di $6,45 \text{ \AA}$, corrispondente a un tratto di catena di 6 atomi di carbonio. Lo spettro risulta molto simile (a parte leggere differenze nella posizione dei singoli riflessi) a quello del polibutene isotattico descritto nel brev. it. n. 538.453.

La struttura a concatenamento 1-2 del nuovo polimero del butadiene è dimostrata dalla presenza nello spettro infrarosso di una intensa banda a 14.40μ e di altre di più debole intensità a 12.40 , 11.42 , 8.36 e 8.12μ , e dalla assenza o scarsa intensità, delle bande a 15.02 e 12.70μ , caratteristiche della struttura sindiotattica.

Alcuni dati fisici e roentgenografici relativi al nuovo polibutadiene a concatenamento 1-2, al polibutadiene sindiotattico e al polibutene isotattico sono riportati nella tabella I.

La struttura del nuovo polimero 1-2 del butadiene si interpreta ammettendo che i successivi atomi di carbonio terziari contenuti in ogni catena polimerica abbiano la stessa configurazione sterica per lun-

40

45

50

55

60

65

70

TABELLA I

	Polibutadiene 1-2 sindiotattico	Polibutadiene 1-2 isotattico	Polibutene isotattico forma I (esagonale)
5	Periodo di identità	5,14 Å	6,45 Å
	N. di unità monomeriche corrispondenti	2	3
10	Struttura della catena nei cristalli	planare	spiraliforme a simmetria ternaria
	Densità dei cristalli	0,963	0,96
15	Temp. fusione (roentgenografica)	154° C	120° C

ghissimi tratti della catena stessa. Le catene del nuovo polimero risultano quindi avere la stessa struttura isotattica del polibutene già descritto, dal quale differiscono solo per la natura dei sostituenti agli atomi di carbonio terziari (gruppi vinilici nel polibutadiene, gruppi etilici nel polibutene). Questo nuovo polimero del butadiene può pertanto esser chiamato isotattico.

La differenza, allo stato cristallino, tra la struttura della catena del polibutadiene sindiotattico e quella del polibutadiene e del polibutene isotattici risulta evidente dalla fig. 1 nella quale A rappresenta la struttura del polibutene, B quella del polibutadiene isotattico e C quella del polibutadiene sindiotattico. (i dischi bianchi indicano gli atomi di C della catena principale e i tratteggiati quelli delle catene laterali).

Il polimero cristallino isotattico del butadiene è stato ottenuto polimerizzando il butadiene in presenza di catalizzatori ottenuti per reazione di composti metalorganici del 3° gruppo del sistema periodico con carbonili o derivati di carbonili di metalli del 6° gruppo, o con composti del tipo $Me(OR)_n$ dove Me è un metallo del 5° o 6° gruppo del sistema periodico, e OR è un alcossile od un raggruppamento del tipo $R'-CO-CH=CR''-O-$ dove R' e R'' sono alchili: eguali o diversi tra loro.

Risultano adatti allo scopo i catalizzatori ottenuti per reazione tra alluminio trietile e cromo carbonile e particolarmente quelli ottenuti per reazione tra alluminio trietile ed alcuni derivati del cromo carbonile, quali il dipiridintetracarbone di cromo o il tripiridintricarbone di cromo.

Tra i composti del tipo $Me(OR)_n$, che per reazione con alluminio trietile danno,

come si è detto, catalizzatori capaci di fornire polibutadiene isotattico, si sono mostrati particolarmente adatti alcuni derivati del cromo e del vanadio, come il cromotriacetilacetato ed il vanadio triacetilacetato.

Già nel brevetto n. 558.453 è stata indicata la possibilità di usare catalizzatori ottenuti da composti del tipo $Me(OR)_n$ sopra indicati e alluminio trietile per la sintesi di polibutadiene sindiotattico. Sorprendentemente è stato ora trovato che questi stessi composti, qualora vengano fatti reagire con un forte eccesso di alluminio trietile (ad es., nel caso del cromoacetilacetato, con più di 8 moli di alluminio alchile per mole di composto del cromo) forniscono un catalizzatore che, invece di produrre polibutadiene sindiotattico, produce polibutadiene isotattico; qualora l'eccesso di alluminio alchile non sia molto forte si possono anche ottenere miscele di polibutadiene iso- e sindiotattico.

La reazione di polimerizzazione viene preferibilmente condotta in soluzione, impiegando come solventi idrocarburi alifatici od aromatici, ed operando a temperature comprese tra -80° e $+150^\circ C$, preferibilmente tra 0° e $65^\circ C$. Entro questo intervallo di temperatura la velocità di reazione risulta sufficientemente elevata, e d'altra parte reazioni secondarie, come per es. quelle che portano alla formazione di legami a ponte, hanno luogo solo in minima misura; infatti il prodotto che si ottiene risulta in gran parte solubile a caldo nei solventi aromatici, come benzolo, toluolo ecc. Operando a temperatura più alta di quella indicata ($>65^\circ C$) si ha formazione notevole di prodotti che, a causa della formazione di legami a ponte tra le diverse catene lineari, sono insolubili, anche a caldo, nei solventi aromatici.

Operando a temperatura inferiore a zero gradi, la formazione di legami a ponte è praticamente nulla e il polimero ottenuto risulta costituito da catene completamente lineari, ma la velocità di reazione risulta estremamente lenta.

Impiegando i catalizzatori sopraindicati, la formazione di polimero cristallino è sempre accompagnata dalla formazione di quantità variabili di polimero amorfo, in cui le unità monomeriche hanno ancora per una percentuale notevole concatenamento 1-2. La separazione del prodotto cristallino dal prodotto amorfo può essere agevolmente effettuata allontanando quest'ultimo dal prodotto di reazione mediante

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- 5 estrazione con opportuni solventi, operando preferibilmente in assenza di ossigeno. Ad es., mediante estrazioni successive con acetone, etere, eptano o benzolo, si possono separare i polimeri amorfi solubili in acetone (se a basso peso molecolare), o in etere (se a basso peso molecolare più devoto), dai polimeri cristallini solubili in eptano od in benzolo all'ebollizione.
- 10 Il polibutadiene cristallino 1-2 isotattico può essere impiegato come materia plastica per la produzione di lamine e oggetti vari, con i metodi di stampaggio per estrusione od iniezione normalmente usati.
- 15 Gli oggetti stampati possono essere resi meno cristallini e meno solubili mediante formazione di legami a ponte tra le varie catene.
- 20 La formazione di legami a ponte può essere ottenuta per via chimica, mescolando al polibutadiene 1-2 isotattico, prima dello stampaggio, sostanze capaci di vulcanizzare con i metodi convenzionali (ad es. zolfo ed acceleranti di vulcanizzazione) oppure sostanze capaci di fornire radicali liberi; oppure può essere ottenuta mediante irraggiamento del polimero stampato con radiazioni β . γ .
- 30 Il polibutadiene 1-2 isotattico può essere anche estruso in fili, che dopo stiro, presentano buone caratteristiche di resistenza meccanica, paragonabili a quelle delle migliori fibre sintetiche.
- 35 Il polibutadiene 1-2 può anche essere mescolato con sostanze, come stirolo, che in piccole quantità si comportano come plastificanti e che possono poi copolimerizzare per azione di iniziatori che agiscono fornendo radicali liberi.
- 40 Data l'alta reattività dei gruppi vinilici, il polibutadiene 1-2 si presta in generale a dare copolimeri di varia specie, e all'introduzione di gruppi funzionali diversi.
- 45 *Esempio 1.*
In un autoclave oscillante da 0,51, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria sostituendola con N_2 puro, vengono introdotti nell'ordine:
cromoesacarbonile 0,004 moli
alluminio trietile 0,0285 moli disciolte in 110 cm^3 di n-eptano anidro
55 butadiene tecnico 70 g.
L'autoclave viene messo in agitazione e mantenuto alla temperatura di 60-65°C per la durata di 20 ore circa.
La reazione viene arrestata mediante introduzione di metanolo. Il prodotto di reazione viene trattato più volte con metanolo acido per HCl, poi lavato con metanolo puro e infine essiccato sotto vuoto. Si ottengono g. 11,2 di polimero solido che, mediante estrazioni successive con etere e n-eptano, viene frazionato come segue:
- 65 *Estratto etereo*
All'esame ai raggi X risulta di struttura amorfa. L'esame all'infrarosso mostra che il 59% delle unità monomeriche è di tipo 1-2, il 28% del tipo 1-4 trans e il 13% del tipo 1-4 cis.
- 70 *Estratto eptanico*
All'esame con i raggi X risulta cristallino isotattico.
L'esame dello spettro infrarosso di questa frazione indica che almeno il 90% dei doppi legami è di tipo vinilico.
- 75 *Residuo all'estrazione eptanica.*
All'esame con i raggi X mostra la stessa struttura cristallina dell'estratto eptanico.
- 80 *Esempio 2.*
In un autoclave oscillante da 0,25 l ed in atmosfera di N_2 puro vengono introdotti nell'ordine:
90 dipiridin-tetracarbonile di cromo 0.0024 moli sospese in 40 cm^3 di n-eptano anidro; alluminio trietile 0.014 moli disciolte in 40 cm^3 di n-eptano anidro.
Dopo 3' di agitazione vengono introdotti g. 50 di butadiene tecnico.
- 95 Si mantiene l'autoclave in agitazione alla temperatura di 10-15° per la durata di 15 ore; dopodichè si interrompe la reazione introducendo metanolo.
- 100 Il polimero ricavato viene purificato ed essiccato nel modo precedentemente indicato (es. 1).
Si ricavano g. 6,75 di polimero solido che, mediante estrazione con etere e benzolo, vengono così frazionati:
Estratto etereo.
Risulta possedere struttura amorfa all'esame con i raggi X;
- 105 *Estratto benzonico.*
All'esame mediante i raggi X risulta cristallino, di tipo isotattico, con impurezze dovute a tracce di polibutadiene 1-4 trans e 1-2 sindiotattico;
Dall'esame all'infrarosso si deduce che non meno del 90% dei doppi legami è del tipo vinilico.
- 110 *Residuo all'estrazione benzenica.*
All'esame ai raggi X risulta nettamente cristallino di tipo isotattico.
- 115
- 120

Esempio 3.

5 In un autoclave oscillante della capacità di l 0,5, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, vengono introdotti: cromo acetilacetato moli 0,0028, sciolte in cm³ 50 di benzolo
alluminio trietile moli 0,028, sciolte in cm³ 50 di benzolo.

10 Dopo 1-2' di agitazione vengono introdotti da una bomboletta g. 80 circa di butadiene tecnico (95%).

15 L'autoclave viene mantenuto in agitazione, alla temperatura di 10-15°C, per 10 ore circa, dopo di che la reazione viene arrestata mediante introduzione di cm³ 20 di metanolo. Dopo avere recuperato il butadiene non reagito, si coagula il polimero ottenuto con metanolo acido per
20 acido cloridrico dil.; lo si lava a lungo con metanolo e lo si essicca sotto vuoto a temperatura non superiore a 50°C.

25 Si ottengono g. 11 di polimero, che vengono frazionati mediante estrazione con acetone, etere e benzolo. La parte insolubile in acetone e etere, ma solubile in benzolo all'ebollizione, risulta all'esame mediante i raggi X cristallina di tipo isotattico; all'infrarosso risulta che le
30 unità monomeriche hanno prevalentemente concatenamento di tipo 1-2.

Esempio 4.

35 In un autoclave oscillante da 0,5 l, ed in atmosfera di N₂ puro, vengono introdotti: vanadio acetilacetato 0,014 moli, sciolte in 50 cm³ di benzolo anidro
alluminio trietile 0,043 moli sciolte in 50 cm³ di benzolo anidro;
40 butadiene tecnico 40 g.

45 L'autoclave viene mantenuto in agitazione per 17 ore alla temperatura di 10-15°C; poi la reazione viene interrotta iniettando metanolo. Il butadiene non reagito viene recuperato, indi si coagula il polimero ottenuto con metanolo acido per HCl diluito. Dopo lavaggio ripetuto con metanolo ed essiccamento sotto vuoto, il polimero ottenuto viene sottoposto a successive estrazioni con acetone, etere e
50 benzolo.

55 L'estratto benzenico risulta, all'esame mediante i raggi X, costituito da una miscela di polimeri cristallini del tipo sindiotattico ed isotattico.

RIVENDICAZIONI

60 1. Procedimento per la preparazione di polimeri solidi del butadiene aventi

concatenamento delle unità monomeriche prevalentemente 1-2, testa-coda, e configurazione isotattica; caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese fra -80° e +150°C, in presenza di un catalizzatore ottenuto per reazione tra un composto metallorganico di un metallo del III gruppo del sistema periodico con un composto del tipo X_mMeY_n, in cui Me indica un metallo di transizione del V e VI gruppo del sistema periodico, Y comprende CO ed RO, R comprendendo residui idrocarburici alifatici o aromatici o radicali del tipo R'-COCH=CR'', dove R' ed R'' sono gruppi alchilici uguali o diversi fra loro, X è una base organica, n è un numero intero compreso fra 2 e 6, m è uguale a 6-n quando Y = CO ed m = 0 quando Y = RO, e che il polibutadiene 1-2 a configurazione isotattica viene separato dai polimeri non cristallizzabili presenti nel prodotto di reazione mediante estrazione di questi ultimi con solventi.

2. Procedimento come da riv. 1, in cui il composto metallo organico del metallo del III gruppo del sistema periodico è un composto alluminio alchilico.

3. Procedimento come da riv. precedente, in cui il composto alluminio alchilico è scelto fra alluminio-trietile, mono-idruro di alluminio-trietile e diidruro di alluminio monoetile.

4. Procedimento come da riv. 1, in cui il composto X_mMeY_n è un carbonile di un metallo del VI gruppo del sistema periodico.

5. Procedimento come da riv. precedente, in cui il carbonile metallico è un carbonile di cromo.

6. Procedimento come da riv. precedente, caratterizzato dal fatto che il carbonile di cromo è il cromo esacarbonile.

7. Procedimento come da riv. 1 caratterizzato dal fatto che il composto X_mMeY_n è un carbonile in cui uno o più gruppi CO sono sostituiti da molecole coordinate equivalenti di piridina.

8. Procedimento come da riv. precedente, in cui il composto X_mMeY_n è un carbonile sostituito del cromo.

9. Procedimento come da riv. precedente, in cui il composto X_mMeY_n è scelto nel gruppo comprendente il dipiridinetetracarbonile di cromo e il tripiridintricarbonile di cromo.

10. Procedimento come da riv. 1, in cui quando Y è RO si opera in presenza di un elevato rapporto molare tra il composto metallo alchilico e il composto X_mMeY_n.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

11. Procedimento come da riv. precedente, in cui il composto X_mMeY_n è il triacetilacetato di cromo.
- 5 12. Procedimento come da riv. precedente, in cui il composto X_mMeY_n è il triacetilacetato di vanadio.
13. Procedimento come da riv. 11, in cui il composto metallo alchilico è un alluminio-alchile, usato in rapporto molare col composto dnicromo superiore a 8.
- 10 14. Procedimento come da riv. 12, in cui il composto metallo-alchilico è un composto alluminio-alchilico, usato in rapporto molare col composto di vanadio superiore a 20.
- 15 15. Procedimento come da riv. 1, in cui si opera a temperature non superiori a 65°C, preferibilmente fra 0 e 50°C.
- 20 16. Procedimento come da riv. 1, in cui l'estrazione dei polimeri non cristallizzabili dal prodotto di reazione viene eseguita mediante solventi comprendenti eteri e chetoni alifatici.
- 25 17. Polimeri solidi lineari del butadiene, a concatenamento prevalentemente 1-2; con configurazione isotattica, oltre il 90% dei doppi legami essendo di natura vinilica, aventi periodo d'identità lungo le catene, determinato roentnograficamente, di circa 6.5 Å, temperatura di completa fusione superiore a 120°C, altamente cristallini a temperature inferiori.
18. Polimeri solidi sostanzialmente lineari del butadiene, a concatenamento prevalentemente 1-2, con configurazione isotattica, come da riv. precedente, aventi temperatura di completa fusione dei cristalli inferiore a quella di completa fusione.
- 40 19. Lamine, pellicole, fogli, filamenti, corpi stampati od estrusi ottenuti da o contenenti i polimeri del butadiene di cui alle rivv. precedenti.
- 45 20. Lamine, corpi stampati od estrusi ottenuti da o contenenti i polimeri del butadiene di cui alle rivv. precedenti vulcanizzati mediante formazione di legami a ponte fra le molecole.
- 50

Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 200

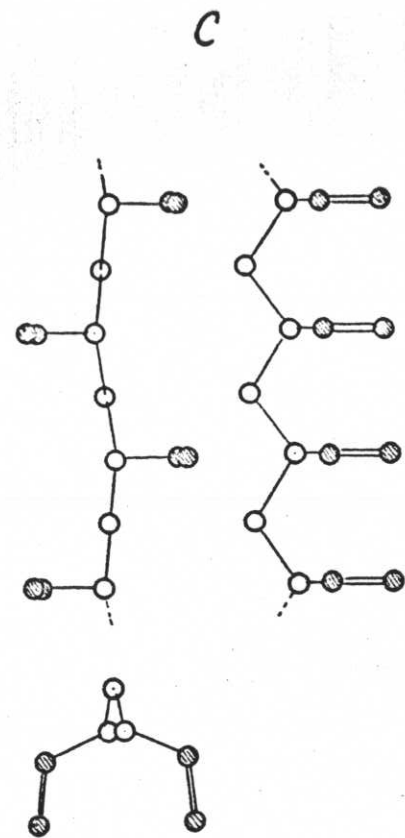
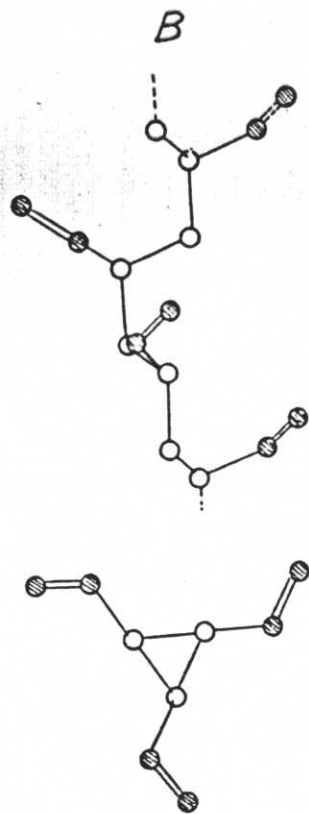
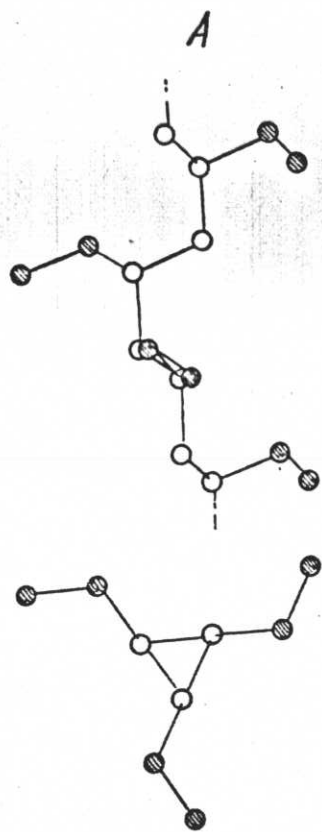


Fig- 1