

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

96
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 566940

C.G.I.A.
MILANO

— classe

C08f1

u 121

MONTECATINI - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Lido Porri e Paolo Corradini

Data di deposito: 31 luglio 1956

Data di concessione: 21 settembre 1957

Polimeri cristallini del butadiene a configurazione 1,4-cis e procedimento per la loro preparazione

E' stato descritto come sia possibile polimerizzare le diolefine ad alti polimeri lineari con catalizzatori ottenuti per reazione tra alcuni composti di certi metalli di transizione (per es. 5 Ti, Zr, V ecc.) e composti metallorganici del 1°, 2°, 3° gruppo del sistema periodico.

E' noto pure che è possibile indirizzare la polimerizzazione del butadiene e di altre diolefine in modo selettivo, a seconda del catalizzatore impiegato, verso la formazione di polimeri con configurazione prevalentemente 1,4, oppure con configurazione prevalentemente 1,2. 10

Mentre nel caso dei polimeri a configurazione 1,2 isotattica ed 1,2 sindioattica, ed a configurazione 1,4-trans era stato possibile ottenere prodotti sufficientemente puri, cristallini all'esame coi raggi X a temperatura ambiente, non era stato possibile sinora separare un polimero del butadiene a configurazione 1,4 cis di 20 purezza sufficiente ad impartire al polimero una cristallinità rilevabile ai raggi X a temperatura ambiente.

I polimeri 1,4-cis impuri ottenuti, non avendo la capacità di cristallizzare a temperatura 25 ambiente, nemmeno sotto stiro, non potevano essere utilizzati per la preparazione di elastomeri di buone proprietà.

Nel brevetto italiano 536.631 e nella domanda di brevetto italiano 17.969 del 22.XII.55 è stato descritto un procedimento per ottenere 30 polimeri lineari del butadiene aventi, almeno per il 90%, concatenamento 1,4 delle unità monomeriche.

Il polibutadiene ottenuto secondo questo procedimento può essere separato, come è stato in-

dicato nei brevetti sopracitati, mediante estrazione frazionata con solventi, in una parte amorfa a temperatura ambiente, solubile in etere dietilico a caldo, ed in una parte cristallina a temperatura ambiente, insolubile in etere dietilico, ma parzialmente solubile nei solventi, come n-eptano, benzolo o toluolo, all'ebollizione. Questa seconda frazione cristallina a temperatura ambiente, all'esame nell'infrarosso risulta essere costituita quasi esclusivamente da unità a struttura 1,4-trans. 40 45

Il rapporto tra la frazione solubile in etere ed il residuo all'estrazione eterea varia a seconda del composto di metallo di transizione impiegato. Operando secondo il metodo descritto nei brevetti indicati, usando cioè catalizzatori ottenuti per reazione tra metallo alchili e composti cristallini a bassa valenza di metalli di transizione, specialmente del titanio si ottenevano prevalentemente polimeri a struttura 1,4-trans, operando con rapporti tra composto alluminio alchilico e composto del metallo di transizione variabili entro larghi limiti. 50 55

Si è trovato ora che se si impiegano invece composti di metalli di transizione a valenza superiore (TiCl₄, TiCl₃OR, ecc.) si ottengono in maggior proporzione polimeri a struttura 1,4-cis, soprattutto quando si operi con rapporto molare alluminio trietile composto del titanio compresi fra 1 e 2,5. 60 65

Era già stato indicato, nei brevetti sopracitati, che la frazione solubile in etere, a caldo, amorfa a temperatura ambiente, contiene contemporaneamente unità monomeriche a concatenamento 1, 2, 1,4-cis e 1,4-trans, con percen-

40

45

50

55

60

65

70

tuale di unità a concatenamento 1,4-cis più elevata rispetto a ciascuno degli altri due tipi di concatenamento. Se però si estrae prima il polimero greggio con acetone e successivamente con metil-etil-chetone, il successivo estratto etero contiene più del 50% delle unità monomeriche a struttura 1,4-cis. Questa frazione solubile in etere ed insolubile in metil-etil-chetone risulta amorfa a temperatura ambiente, ma esaminata a circa -30°C risulta, almeno parzialmente, cristallina ai raggi X, e mostra uno spettro nettamente diverso da quello del polibutadiene 1,4 trans.

La parziale cristallinità a bassa temperatura può essere attribuita al fatto che una parte delle macromolecole presenti è costituita esclusivamente da unità 1,4-cis, oppure al fatto che le macromolecole sono costituite da tratti di catene formate da unità 1,4-cis intercalate con tratti costituiti da unità diverse.

Si è trovato anche che frazionando ulteriormente, nella maniera che sarà in seguito indicata, questa frazione, solubile in etere ed insolubile in metil-etil-chetone all'ebollizione, si riesce ad isolare un polimero che, all'esame nell'infrarosso, risulta prevalentemente a struttura 1,4-cis, e che all'esame con i raggi X risulta cristallino non solo a bassa temperatura ma anche a temperatura ambiente.

Un polimero del butadiene avente queste caratteristiche non è stato fino ad oggi descritto da alcuno. Sono stati descritti (v. il brevetto Belga 543.292) polimeri dell'isoprene aventi una struttura prevalentemente 1,4-cis, simili alla gomma naturale, ma capaci di cristallizzare soltanto se deformati per stiro per oltre il 600%; sono stati anche descritti polimeri del butadiene aventi circa il 90% delle unità monomeriche a concatenamento 1,4-cis, ma non è stato sinora mai descritto un polimero del butadiene avente struttura 1,4-cis, cristallino anche a temperatura ambiente.

Come è noto, nell'esame con i raggi X di sostanze cristalline, si osservano fotogrammi ricchi di riflessioni nette solo quando i singoli cristalli presentano dimensioni superiori a $100 + 200 \text{ \AA}$.

Cristalli più piccoli, aventi dimensioni comprese tra 50 e 100 \AA , sono rilevabili dalla presenza di riflessioni molto poco nette.

I fotogrammi del polibutadiene 1,4-cis da noi ottenuti sono caratterizzati dalla presenza di riflessioni nette, cosa abbastanza sorprendente, tenuto conto del fatto che il prodotto è stato esaminato a temperatura non molto distante dalla temperatura di fusione.

Si deve da ciò ritenere che i singoli cristalli presentino dimensioni dell'ordine di grandezza delle centinaia di Å .

Se ne può dedurre che i polimeri da noi esaminati contengono tratti di catena di tali dimensioni costituiti solo da unità 1,4-cis.

Per la preparazione di polimeri del butadiene da cui è possibile separare per estrazione frazioni a struttura prevalentemente 1,4-cis, si impiegano catalizzatori ottenuti per reazione di composti metallorganici del 1°, 2°, 3° gruppo del sistema periodico con composti a valenza massima di metalli di transizione, in cui tutte le valenze o tutte le valenze meno una siano saturate da alogeni.

Particolarmente adatti risultano i catalizzatori ottenuti per reazione tra alluminio trietile e un tetralogenuro o in trialogeno monoalcolato di titanio o di zirconio.

Il polimero ottenuto viene sottoposto ad estrazione frazionata con acetone, metil-etil-chetone ed etere. L'estratto etero, che mostra un tenore in unità a concatenamento 1,4-cis superiore al 50%, viene sottoposto a ripetute cristallizzazione od estrazioni frazionate, con etere o con altro solvente, quale pentano, butano ecc. a temperature da -30° a 50°C .

La frazione in solubile a bassa temperatura nei solventi impiegati, per es. la frazione insolubile residua dopo ripetute estrazioni con etere a -30° sino a -50°C , risulta arricchita in unità 1,4 cis rispetto alla frazione di partenza, ed esaminata con i raggi X risulta parzialmente cristallina a temperatura ambiente.

Le riflessioni più caratteristiche sono quelle a cui corrispondono le distanze reticolari di 4,75 e 3,98 Å .

La cristallinità appare molto più evidente nei campioni stirati, e soprattutto in quelli molto stirati, denotanti un elevatissimo orientamento, notevolmente maggiore di quello che si osserva nella gomma naturale.

I fotogrammi di fibra presentano una cinquantina di riflessioni ben rilevabili. Nei campioni stirati i cristallini risultano orientati con l'asse c della catena parallelamente alla direzione di stiro.

Le riflessioni dei fotogrammi ai raggi X sono attribuibili ad una cella elementare corrispondente ad una struttura monoclinica con le seguenti costanti: $a = 4.6 \text{ Å}$, $b = 9.5 \text{ Å}$, $c = 8.6 \text{ Å}$, $\beta = 109^{\circ}$.

Ogni cella elementare contiene 2 tratti di catena comprendenti ciascuno 2 unità monomeriche. In considerazione delle riflessioni mancanti e delle intensità delle riflessioni osservate risulta che i cristalli appartengono al gruppo spaziale C_{2h}^0 .

La posizione degli atomi corrisponde alle seguenti coordinate:

	r	y	z
C ₁ (CH ₂)	0,094	0	0,094
C ₂ (CH)	0,041	0,133	0,184

5 I polimeri 1,4-cis cristallini a temperatura ambiente possono essere vulcanizzati con zolfo secondo i metodi convenzionali e con impiego di buoni acceleranti di vulcanizzazione; si ottengono così delle gomme elastiche le quali, se la vulcanizzazione è stata sufficiente, risultano amorfe a temperatura ordinaria. I prodotti vulcanizzati con poco zolfo risultano buone gomme elastiche e presentano un diagramma sforzo-allungamento caratterizzato da un relativamente basso modulo di elasticità iniziale e da un modulo di elasticità più elevato in corrispondenza ai forti allungamenti; la curva del diagramma sforzo-allungamento presenta una forma simile a quella della gomma naturale vulcanizzata. Tali proprietà oltre, alla cristallinità rilevabile ai raggi X, caratterizzano polimeri ad elevato tenore 1,4-cis, contenenti lunghi tratti di catene esclusivamente 1,4-cis.

25 Esempio 1

In un autoclave da cm³ 500, da cui è stata allontanata l'aria vengono introdotti:

30 titanio tetracloruro, moli 0,0075 sciolto in m³ 50 di n-eptano

alluminio trietile, moli 0,01, sciolto in cm³ 50 di n-eptano.

35 Si agita per 30', dopo di che vengono introdotti, sempre a temperatura ambiente, g 80 di butadiene. Si mantiene in agitazione l'autoclave per 7-8 h, dopo di che si arresta la reazione, mediante introduzione di cm³ 30 di metanolo. Il prodotto ottenuto viene coagulato con metanolo acido per acido cloridrico, lavato a fondo con metanolo puro ed infine essiccato sotto vuoto.

40 Si ottengono g 40 di polimero solido che viene frazionato per estrazioni successive con acetone, metil-etil-chetone, etere dietilico, all'ebollizione.

45 Si ottengono le seguenti frazioni:

estratto acetonic (20% del polimero solido ottenuto).

50 Amorfo all'esame con o raggi X, a temperatura ambiente; l'esame all'infrarosso mostra che il 69% delle unità monomeriche ha concatenamento 1,4-trans, il 15% 1,4-cis, il 16% 1,2.

55 Estratto metil-etil-chetonico (28% del polimero solido ottenuto) - Amorfo all'esame con i raggi X a temperatura ambiente; l'esame nell'infrarosso mostra che circa il 75% delle unità monomeriche ha concatenamento 1,4-trans, il 15% 1,4-cis, il 10% 1,2.

Estratto etereo (35% del polimero solido ottenuto)

All'esame con i raggi X risulta amorfo a temperatura ambiente; cristallino 1,4-cis a -40°C. All'esame nell'infrarosso risulta che il 65% circa delle unità monomeriche ha struttura 1,4-cis, il 32% 1,4-trans, il 3% 1,2.

Residuo (17% del polimero solido ottenuto).

All'esame con i raggi X a temperatura ambiente risulta cristallino 1,4-trans.

L'estratto etereo viene ridisciolto in etere a temperatura ambiente e parzialmente precipitato per raffreddamento a -50°C. Si ripete la cristallizzazione due, tre volte. La parte insolubile in etere a -50° risulta, a temperatura ambiente, cristallina 1,4-cis.

Esempio 2

L'estratto etereo ottenuto come in 1, avente circa il 65% di unità monomeriche 1,4-cis viene estratto per circa 100 n con butano o pentano a 30°C. Il residuo all'estrazione risulta all'esame con i raggi X cristallino 1,4-cis a temperatura ambiente.

Esempio 3

In un autoclave da cm³ 500, da cui è stata allontanata l'aria, vengono introdotti:

90 titanio triclorigruo monobutilato, moli 0,0071 disciolto in cm³ 50 di n-eptano.

Alluminio trietile moli 0,0142 disciolto in cm³ 50 di n-eptano.

95 Si agita per 30', dopo di che vengono introdotti, sempre a temperatura ambiente g 80 di butadiene. Si mantiene in agitazione per 5 ore dopodichè si arresta la reazione mediante introduzione di cm³ 30 di metanolo. Il prodotto ottenuto viene coagulato con metanolo acido per acido cloridrico, lavato a fondo con metanolo puro ed infine essiccato sotto vuoto. Si ottengono g 40 di polimero solido che viene frazionato per estrazione successiva con acetone metil-etil-chetone etere dietilico all'estrazione. Si ottengono le seguenti frazioni:

100 Estratto acetonic (45% del polimero solido ottenuto)

105 Amorfo all'esame con i raggi X a temperatura ambiente; l'esame all'infrarosso mostra che il 64% delle unità monomeriche ha concatenamento 1,4-trans, il 10% 1,4-cis, il 26% 1,2.

115 Estratto con metil-etil-chetone (18% del polimero solido ottenuto) Amorfo all'esame con i raggi X a temperatura ambiente;

Estratto etereo (15% del polimero solido ottenuto)

All'esame con i raggi X risulta amorfo a tem-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

100

115

120

peratura ambiente e cristallino 1,4 cis a -40°C.

All'esame con i raggi infrarossi risulta che il 60% circa delle unità monomeriche ha struttura 1,4-cis, il 30% 1,4-trans, il 10% 1,2.

5 Residuo (22% del polimero solido ottenuto)

All'esame con i raggi X a temperatura ambiente risulta cristallino 1,4-trans.

10 L'estratto etero ottenuto, avente circa il 60% di unità monomeriche, 1,4-cis, viene estratto a lungo con etere a -30°. Il residuo all'estrazione risulta, all'esame con i raggi X, cristallino 1,4-cis a temperatura ambiente.

15 RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di polimeri cristallini del butadiene a struttura sostanzialmente 1,4-cis, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il butadiene con catalizzatori preparati per reazione tra composti a valenza massima di metalli di transizione del 4° gruppo del sistema periodico, in cui almeno una parte delle valenze del metallo è saturata da atomi di alogeno e composti metallo alchilici di metalli del I, II e III gruppo del sistema periodico, separando quindi dal prodotto grezzo di reazione, mediante operazioni di dissoluzione e precipitazione con solventi diversi, la parte costituita prevalentemente da polimero a struttura 1,4-cis, solubile in etere etilico a temperatura ambiente e insolubile a temperatura inferiore a 0°C.

35 2. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che il butadiene viene polimerizzato con catalizzatori preparati per reazione tra composti a valenza massima del titanio comprendenti gli alogenuri e gli alogeno alcoolati e composti alluminio alchilici.

40 3. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che il butadiene viene polimerizzato con catalizzatore preparato da tetracloruro di titanio e alluminio trietile con un rapporto molecolare tra composto di alluminio e composto del titanio compreso fra 1:1 e 45 2,5:1.

4. Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che il polimero grezzo del butadie-

ne viene estratto successivamente con acetone, metil-etil-chetone ed etere etilico all'ebollizione che l'estratto etero viene ridisciolto in un suo solvente a temperatura ambiente e quindi riprecipitato per raffreddamento a temperatura inferiore a 0°C. 50

5. Procedimento come da riv. precedente, caratterizzato dal fatto che dall'estratto etero per ripetute operazioni di dissoluzione a temperatura ambiente e raffreddamento a temperature comprese fra -30 e -50°C, si separa una frazione insolubile in etere a bassa temperatura cristallina a temperatura ambiente, costituita sostanzialmente da un polimero del butadiene a struttura 1,4-cis. 55 60

6. Procedimento come da riv. 4, caratterizzato dal fatto che il polimero grezzo del butadiene viene estratto successivamente con acetone metil-etil-chetone ed etere, che l'estratto etero viene successivamente estratto con un solvente a temperatura inferiore a 0°C ottenendo un residuo cristallino a temperatura ambiente costituito sostanzialmente da polibutadiene a struttura 1,4-cis. 65 70

7. Procedimento come da riv. precedente caratterizzato dal fatto che l'estratto etero viene successivamente estratto con propano e butano a temperatura compresa fra -30 e 50° ottenendo un residuo cristallino a temperatura ambiente. 75

8. Altri polimeri lineari del butadiene contenenti tratti di catene costituite da unità monomeriche a concatenamento esclusivamente 1,4-cis cristallini a temperatura ambiente. 80

9. Polibutadiene cristallino a temperatura ambiente, le cui interferenze ai raggi X sono interpretabili con una struttura reticolare avente cella elementare monoclinica a costanti reticolari di circa $a = 4,6\text{A}$, $b = 9,5\text{A}$, $c = 8,6\text{A}$, $\beta = 109^\circ$, contenente 2 tratti di catena comprendenti ciascuno 2 unità monomeriche 1,4-cis. 85

10. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione di polimeri cristallini a temperatura ambiente del polibutadiene 1,4-cis, caratterizzati da elevate rese elastiche, e da basso modulo di elasticità iniziale e che presentano una curva sforzo allungamento analoga a quella della gomma naturale. 90 95

Prezzo L. 200.