

REPUBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

112
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **599661**

- classe

C 08f

U 107/A

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natto, Lido Porri, Attilio Palvarini

Data di deposito: 10 luglio 1957

Data di concessione: 13 novembre 1959

Polimeri cristallini del butadiene e procedimento per la loro preparazione

5 Nel brevetto principale n. 563.507 è stato descritto un nuovo polimero cristallino del butadiene, a concatenamento 1,2 delle unità monomeriche, il quale per la sua struttura, determinata mediante i raggi X, è stato chiamato polibutadiene 1,2 isotattico; nello stesso brevetto sono messe in evidenza le differenze nella struttura molecolare e cristallina e nelle proprietà fisiche tra il nuovo polimero isotattico e quello sempre a concatenamento 1,2 delle unità monomeriche, chiamato sindiotattico, descritto in un precedente brevetto della richiedente.

10 Nel brevetto principale è stato descritto anche un procedimento per la preparazione del polimero del butadiene a struttura 1,2 isotattica; quali catalizzatori adatti alla preparazione di questo polimero vengono indicati principalmente quelli che si ottengono per reazione tra composti metallo organici del 3° gruppo del sistema periodico e alcuni composti del cromo, quali il cromo esacarbonile o il cromo carbonile in cui uno o più grandi CO sono sostituiti da basi organiche, come per esempio il cromo dipiridintetracarbonile, il cromo-tripiridintricar-
25 bonile ecc.

30 Abbiamo ora trovato che non solo il cromo esacarbonile ed i derivati del cromo esacarbonile sopra indicati, ma anche altri composti del cromo, che come questi contengono almeno un legame cromo-carbonio, possono dare, per reazione in determinati rapporti con i composti metallo organici del 3° gruppo del sistema periodico, catalizzatori adatti per la preparazione di polibutadiene isotattico. Esempi di questi
35 composti sono i carbonili di cromo in cui uno

o più gruppi CO sono sostituiti da ammoniaca, lo cromo esaalchil- od esaarilcarbilammine, oppure le cromo-esacarbilammine in cui uno o più gruppi isonitrilici sono sostituiti da gruppi coordinati equivalenti, come basi organiche od ammoniaca od ossido di carbonio. Catalizzatori particolarmente efficaci sono stati ottenuti dalla cromoesafenilcarbilammina e dalla cromopara-metossifenilcarbilammina.

40 Come abbiamo accennato, il composto metallo organico del 3° gruppo ed il composto del cromo devono essere fatti reagire in determinati rapporti, al fine di ottenere un catalizzatore capace di polimerizzare il butadiene dando un polimero a struttura isotattica. Abbiamo infatti sorprendentemente trovato che i composti del cromo che abbiamo sopra indicato.

45 Così come anche il cromo esacarbonile e i suoi derivati rivendicato nel brevetto principale, possono dare per reazione con composti metallorganici del 3° gruppo del sistema periodico sia catalizzatori specifici per la preparazione di polibutadiene 1,2 sindioattico, sia catalizzatori specifici per la preparazione di polibutadiene 1,2 isotattico, a seconda delle proporzioni in cui il composto metallo organico ed il composto del cromo vengono fatti reagire.

50 Più precisamente, se il composto del cromo è fatto reagire con una quantità relativamente piccola di composto metallo organico del 3° gruppo del sistema periodico, si ottiene un catalizzatore specifico per la polimerizzazione del butadiene a polibutadiene 1,2 sindioattico. In queste condizioni quindi il catalizzatore ottenuto dal composto del cromo si comporta nella stes-
70

- sa maniera dei catalizzatori ottenuti da composti organici ossigenati di altri metalli di transizione, come titanio e vanadio, o del cromo stesso, descritti nel brevetto italiano 538.453.
- 5 Se invece il composto del cromo è fatto reagire con un forte eccesso di composto metallo organico del 3° gruppo, il catalizzatore che si ottiene è specifico per la polimerizzazione del butadiene a polibutadiene 1,2 isotattico.
- 10 Il fattore che determina in pratica l'ottenimento di un catalizzatore per la preparazione di polibutadiene isotattico, oppure l'ottenimento di un catalizzatore per polibutadiene sindioattico è il rapporto molare tra il composto metallo organico del 3° gruppo del sistema periodico ed il composto del cromo impiegato. In generale, noi abbiamo trovato che quando questo rapporto è inferiore a 6, il catalizzatore che ne risulta dà prodotti di polimerizzazione la frazione cristallina dei quali è sostanzialmente polibutadiene sindioattico; quando invece tale rapporto è più alto di 6 e particolarmente se esso è sensibilmente più alto di 6, il catalizzatore ottenuto da prodotti di polimerizzazione, la frazione cristallina dei quali è sostanzialmente polibutadiene isotattico.
- 25 Per rapporti intermedi tra quelli che danno catalizzatori specifici per la preparazione di polibutadiene sindioattico e quello che danno catalizzatori specifici per la preparazione di polibutadiene isotattico, si ottengono catalizzatori che danno una miscela di polibutadiene isotattico e sindioattico.
- 30 La composizione di tale miscela dipende dal rapporto particolare tra i componenti del catalizzatore impiegato, a parità di rapporto, lo specifico composto del cromo usato può influenzare la composizione della miscela.
- 35 Nello scegliere il rapporto molare più adatto per la preparazione del catalizzatore vale la seguente regola generale, quando si desidera ottenere polibutadiene sostanzialmente esotattico il rapporto molare tra il composto metallo organico del 3° gruppo del sistema periodico e composto del cromo viene scelto tra 8 e 20; quando invece si desidera ottenere polibutadiene sostanzialmente sindioattico, il rapporto molare sopra indicato viene scelto tra 1 e 5.
- 40 Come composto metallo organico del 3° gruppo del sistema periodico viene preferibilmente impiegato un composto di alluminio. Particolarmente adatti si sono mostrati gli alluminio alchili od arili; in questi composti i gruppi alchilici od arilici possono essere uguali o diversi tra di loro e possono contenere ciascuno da 1 a 16 atomi di carbonio. Composto tipico dell'alluminio, adatto per la preparazione di catalizzatori oggetto della presente invenzione è l'alluminio trietile.
- 45 La polimerizzazione del butadiene mediante i catalizzatori sopra descritti viene condotta preferibilmente in soluzione, usando come solventi idrocarburi alifatici od aromatici, come per esempio pentano, esano, eptano, benzolo, toluolo ecc., ed operando a temperature comprese tra 90°C e +150°C, preferibilmente tra 0°C e +60°C. Il catalizzatore viene preferibilmente preparato facendo una soluzione del composto metallo organico dell'alluminio nel solvente che viene adoperando nella polimerizzazione, ed aggiungendo gradualmente in 1 o 2 minuti questa soluzione o sospensione del composto del cromo nello stesso solvente, tenuta in agitazione.
- 50 Il reattore in cui viene effettuata la polimerizzazione deve essere previamente essiccato, e da esso deve essere allontanata ogni traccia di ossigeno; anche il butadiene ed i solventi adoperati per la polimerizzazione devono essere esenti da umidità. Il prodotto che si ottiene polimerizzando il butadiene secondo la presente invenzione è costituito, oltre che da polibutadiene cristallino (isotattico e/o sindioattico), da quantità variabili di polimeri amorfi, aventi anch'essi, come la parte cristallina, un concatenamento prevalentemente 1,2 delle unità monomeriche. Il polimero amorfo può essere facilmente separato dal polimero cristallino mediante estrazione con opportuni solventi; particolarmente adatti per questa separazione sono gli eterealifatici, come l'etere dietilico, che scioglie il polimero amorfo, ma non scioglie il polimero cristallino, che è invece, almeno parzialmente, solubile in solventi idrocarburi, come n-eptano, benzolo, toluolo ecc., all'ebollizione.
- 55 Esempio 1.
- 60 In un autoclave oscillante della capacità di cm³ 250, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, vengono introdotti nell'ordine 0,00225 moli di cromo-esafenilcarbiammina disciolte in cm³ 50 di benzolo anidro e 0,0071 di alluminio trietile disciolte in cm³ 30 di benzolo anidro. Si mette in agitazione l'autoclave e, dopo un paio di minuti, si aggiungono g 50 di butadiene tecnico (98%).
- 65 L'autoclave è mantenuto in agitazione alla temperatura di 20°C per circa 6 ore, vengono quindi aggiunti cm³ 30 di metanolo per decomporre il catalizzatore ed il butadiene non reagito viene recuperato. Il prodotto di reazione viene coagulato e purificato mediante metanolo acido per HCl; il polimero, dopo ulteriori lavaggi con metanolo, viene seccato sotto vuoto a 50°C.
- 70 Si ottengono g 30 di polibutadiene solido, che viene frazionato mediante successive estrazioni con acetone, etere e benzolo bollenti. Si ricavano le seguenti frazioni:
- 75
- 80
- 85
- 90
- 95
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120

- estratto acetone: 29% del polimero totale;
- estratto etero: 24% del polimero totale; amorfo all'esame mediante i raggi X;
- 5 estratto benzenico: 11% del polimero totale; cristallino all'esame mediante i raggi X, a struttura 1,2 sindiotattica, l'esame all'infrarosso mostra che il 94% dei doppi legami provengono da gruppi vinilici;
- 10 residuo: 36% del polimero totale; cristallino all'analisi mediante i raggi X, a struttura 1,2 sindiotattica; lo spettro nell'infrarosso mostra che praticamente tutti i doppi legami sono di natura vinilica.
- 15
- Esempio 2.
- 20 In un autoclave da cm^3 250, da cui è stata allontanata l'aria, vengono introdotti successivamente: cromo - esafenilcarbilammina, 0,00106 moli, disciolte in cm^3 50 di benzolo anidro; alluminio trietile, 0,0090 moli, disciolte in cm^3 30 di benzolo anidro.
- 25 L'autoclave è messo in agitazione e, dopo un paio di minuti, vengono aggiunti g.60 di butadiene tecnico 98%. L'autoclave è mantenuto in agitazione alla temperatura di 20°C per circa 6 ore; vengono quindi aggiunti cm^3 30 di metanolo per decomporre il catalizzatore, e il butadiene non reagito viene recuperato. Il prodotto di reazione viene trattato come descritto nell'esempio 1. Si ricavano g.26 di polibutadiene solido, che viene frazionato mediante successive estrazioni con acetone, etere e benzolo bollenti, nelle seguenti frazioni:
- 30 estratto acetone: 39% del polimero totale; amorfo all'esame mediante i raggi X;
- 40 estratto etero: 43% del polimero totale; amorfo all'esame mediante i raggi X;
- 45 estratto benzenico: 11% del polimero totale; all'esame con i raggi X risulta cristallino e costituito da una miscela di polibutadiene 1,2 sindioattico e 1,2 isotattici, con prevalenza della seconda forma;
- 50 residuo: 7% del polimero totale; prodotto altamente cristallino, costituito, come l'estratto benzenico, da una miscela di polimero isotattico e sindiotattico, con prevalenza della forma isotattica.
- 55
- Esempio 3.
- 60 In un autoclave da cm^3 250, da cui è stata allontanata l'aria, si introducono successivamente: 0,00102 moli di cromo-esafenilcarbilammina disciolte in cm^3 50 di benzolo anidro e 0,0143 moli di alluminio trietile disciolte in cm^3 30 di benzolo anidro.
- L'autoclave è messo in agitazione, e, dopo 2 minuti, si aggiungono g.50 di butadiene tecnico 98%.
- Si mantiene l'autoclave in movimento alla temperatura di 20°C per circa 10 ore. La polimerizzazione viene quindi interrotta mediante iniezione di metanolo.
- Il prodotto ottenuto viene trattato come indicato negli esempi precedenti. Si ricavano g.15 di polimero solido che, mediante successive estrazioni con acetone, etere e benzolo bollenti, viene così frazionato:
- estratto acetone: 70% del polimero totale, amorfo all'esame mediante i raggi X.
- 80 estratto etero: 22% del polimero totale; amorfo all'esame mediante i raggi X;
- 85 estratto benzenico: 8% del polimero totale; cristallino all'esame mediante i raggi X, a struttura 1,2 isotattica; viscosità intrinseca-5 (in toluolo a 30°C); punto di fusione $123-124^\circ\text{C}$; lo spettro all'infrarosso mostra che almeno il 95% dei doppi legami è di natura vinilica.
- 90
- Esempio 4.
- In un autoclave oscillante della capacità di cm^3 250, da cui è stata allontanata l'aria, si introducono successivamente 0,00107 moli di cromo-esa p. metossifenilcarbilammina disciolto in cm^3 50 di benzolo anidro e 0,0107 moli di alluminio trietile disciolte in cm^3 40 di benzolo anidro.
- L'autoclave è messo in agitazione e si aggiungono g.65 di butadiene tecnico 98%.
- Operando quindi nel modo indicato negli esempi precedenti, si ottengono g.17 di polimero solido, che viene così frazionato:
- 105 estratto acetone: 50% di polimero totale;
- 110 estratto etero: 19% di polimero totale; amorfo all'esame mediante i raggi X;
- 115 estratto benzenico: 9% di polimero totale; all'esame mediante i raggi X risulta cristallino, a struttura 1,2 isotattica; lo spettro all'infrarosso mostra che almeno il 95% dei doppi legami è di natura vinilica;
- residuo: 22% del polimero totale, cristallino all'esame mediante i raggi X, a struttura 1,2 isotattica; si rivelano tracce di polimero 1,2 sindiotattico; lo spettro all'infrarosso mostra
- 120

che almeno il 95% dei doppi legami è di natura vinilica.

Esempio 5.

5 In un autoclave oscillante della capacità di cm^3 250, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria, si introducono successivamente 0,00107 moli di cromo-esa p. metossifenilcarbiammina disciolte in cm^3 50 di benzolo anidro e 0,0150 moli di alluminio trietile disciolte in cm^3 50 di benzolo anidro. L'autoclave è messo in agitazione e si aggiungono g.35 di butadiene tecnico 98%. Si mantiene l'autoclave in agitazione per 6 ore alla temperatura di 20°C .

10 Si ottengono g.10 di polimero solido, che viene sottoposto ad estrazione con etere bollente per eliminare la frazione amorfa. Il residuo è cristallino all'esame con i raggi X, a struttura 1,2 isotattica; lo spettro nell'infrarosso mostra che almeno il 95% dei doppi legami sono di natura vinilica.

Esempio 6.

25 In un pallone di cm^3 500, da cui è stata allontanata l'aria, vengono introdotte 0,00365 moli di tripiridin-tricarbonile di cromo sospese in cm^3 60 di n-eptano anidro.

30 Da un imbuto gocciolatore vengono rapidamente aggiunte, sotto veloce agitazione, 0,0123 moli di alluminio trietile disciolte in cm^3 40 di n-eptano anidro.

35 Si fa quindi gorgogliare butadiene nel pallone, mentre la temperatura viene mantenuta a $10-15^\circ\text{C}$; dopo 2 ore la reazione viene interrotta mediante introduzione di metanolo.

40 Il prodotto ottenuto è purificato come negli esempi precedenti; si ricavano così g.4 di polimero solido che viene sottoposto ad estrazione con etere bollente allo scopo di allontanare la parte amorfa. Il residuo risulta cristallino all'esame mediante i raggi X, a struttura 1,2 sindiotattica.

Esempio 7.

50 In un autoclave oscillante della capacità di cm^3 250, da cui è stata allontanata l'aria, vengono introdotte 0,0053 moli di tripiridin-tricarbonile di cromo, sospese in cm^3 30 di n-eptano anidro e 0,053 moli di alluminio trietile disciolte in cm^3 40 di n-eptano anidro. Dopo 2 minuti di agitazione, si aggiungono g.30 di butadiene tecnico 98%. L'autoclave viene mantenuto in agitazione per 6 ore alla temperatura di $10-15^\circ\text{C}$, dopodichè si inietta metanolo per decomporre il catalizzatore; il butadiene non reagito viene recuperato.

60 Dopo purificazione ed essiccamento si ricavano

g.7 di polibutadiene solido che vengono così frazionati:

estratto etereo: 58% del polimero totale; amorfo all'esame con i raggi X; 65

estratto benzenico: 4,5% del polimero totale; cristallino all'esame con i raggi X, a struttura 1,2 isotattica; lo spettro all'infrarosso mostra che circa il 93% dei doppi legami sono di natura vinilica; 70

residuo: 37,5% del polimero totale, cristallino a struttura 1,2 isotattica all'esame con i raggi X, mentre l'analisi all'infrarosso mostra che almeno il 95% dei doppi legami sono vinilici. 75

Esempio 8.

In un pallone da cm^3 500, da cui è stata accuratamente allontanata l'aria sostituendola con azoto puro, si introducono 0,003 moli di trimin-tricarbonile di cromo sospeso in cm^3 70 di n-eptano anidro. Da un imbuto gocciolatore si raggiunge, in 2 minuti circa e sotto veloce agitazione, una soluzione di 0,018 moli di alluminio trietile in cm^3 30 di n-eptano anidro. Si fa quindi gorgogliare nella soluzione butadiene tecnico 98% per alcune ore, mantenendo la temperatura a circa 20°C ; la reazione è quindi interrotta mediante aggiunta di cm^3 25 di metanolo. Il prodotto di reazione viene completamente coagulato mediante ulteriori aggiunte di metanolo e purificato come descritto negli esempi precedenti. 80

Dopo estrazione con etere bollente per eliminare la frazione amorfa, si ricava un residuo che all'analisi mediante i raggi X si rivela cristallino a struttura 1,2 sindiotattica, con tracce di cristallinità isotattica. 85

Esempio 9.

In un pallone da cm^3 500, da cui è stata allontanata l'aria sostituendola con azoto, si pongono 0,0031 moli di triammintricarbonile di cromo sospese in cm^3 70 di n-eptano anidro. Si aggiunge, quindi, da un imbuto gocciolatore ed in circa 2 minuti una soluzione di 0,0435 moli di alluminio trietile in cm^3 30 di n-eptano anidro. 100

Si fa quindi gorgogliare nella soluzione butadiene tecnico 98% per 2 ore, mantenendo la temperatura a circa 20°C ; la reazione è interrotta mediante aggiunta di cm^3 25 di metanolo. Il prodotto viene completamente coagulato mediante successive aggiunte di metanolo, e purificato nel modo già indicato negli esempi precedenti. Dopo estrazione con etere bollente on- 115

de eliminare la frazione amorfa, si ottiene un residuo che risulta cristallino all'esame con i raggi X, a struttura 1,2 isotattica. L'esame all'infrarosso mostra che almeno il 95% dei doppi legami sono di natura vinilica.

RIVENDICAZIONI

1. Perfezionamento nel procedimento, secondo il brevetto principale, per la preparazione di polimeri solidi del butadiene aventi concatenamento dalle unità monomeriche prevalentemente 1,2 testa-coda, caratterizzato dal fatto che il butadiene viene polimerizzato a temperature tra -80 e + 150°C in presenza di un catalizzatore ottenuto facendo reagire un composto metallo organico del 3° gruppo del sistema periodico con un complesso del cromo, in cui esiste almeno un legame cromo-carbonio, a polimero prevalentemente a struttura isotattica, usando un rapporto molare tra il composto metallo organico del 3° gruppo ed il composto del cromo superiore a 6 : 1, o a polimero prevalentemente a struttura sindiotattica, usando un rapporto molare tra il composto metallo organico del 3° gruppo ed il composto del cromo inferiore a 6/1, e che il polibutadiene 1,2 isotattico o sindiotattico viene separato dai polimeri non cristallizzabili presenti nel prodotto di reazione mediante estrazione di questi ultimi con solventi.
2. Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che, per ottenere polimero 1,2 isotattico, il rapporto molare tra composto metallo organico del 3° gruppo e composto del cromo è compreso tra 8 e 20 e, per ottenere polimero 1,2 sindiotattico, detto rapporto è compreso tra 1 e 5.
3. Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il composto del cromo è una cromo-carbilammina.
4. Procedimento come da rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la cromo-carbilam-

mina è cromo-esafenil-carbilammina.

5. Procedimento come da rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la cromo-carbilammina è cromo-esa-para-metossifenilcarbilammina.

6. Procedimento come da rivendicazione 1 per ottenere un polimero prevalentemente 1,2 sindiotattico, caratterizzato dal fatto che si usa come componente del catalizzatore un carbonile del cromo.

7. Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il carbonile del cromo è cromo esacarbonile.

8. Procedimento come da rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che nel cromo carbonile uno o più gruppi CO sono sostituiti da molecole coordinate equivalenti di piridina.

9. Procedimento come da rivendicazione precedente in cui il cromo carbonile è scelto nel gruppo comprendente il dipiridintetracarbonile di cromo e il tripiridintricarbonile di cromo.

10. Procedimento come da rivendicazioni 1 a 6 caratterizzato dal fatto che nel cromo carbonile uno o più gruppi CO sono sostituiti da molecole coordinate di ammoniaca.

11. Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che si usa cromo triammintricarbonile.

12. Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il composto metallo organico del 3° gruppo è un composto alluminio-alchilico.

13. Procedimento come da rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che il composto alluminio-alchilico è alluminio trietile.

14. Procedimento come da rivendicazione 1 in cui si opera a temperature comprese tra 0°C e + 50°C.

15. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'estrazione dei polimeri non cristallizzabili dal prodotto di reazione viene eseguita mediante solventi comprendenti eteri e chetoni alifatici.

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

Prezzo L. 200