

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **588211**

Classe

C - 08f

L 195

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

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Umberto Giannini

Data di deposito: 19 dicembre 1957

Data di concessione: 2 febbraio 1959

Catalizzatori di polimerizzazione e loro impiego nella preparazione di poli-
meri degli eteri vinilici

Il presente brevetto si riferisce a un nuovo tipo di catalizzatori di polimerizzazione costituiti da composti complessi contenenti 2 atomi metallici, uno almeno dei quali è ti-
tania, e all'impiego di questi nuovi catalizza-
tori nella preparazione di polimeri ad elevata
crystalinità degli eteri alchil e aril-vinilici.

La polimerizzazione di alcuni eteri alchil-
vinilici a polimeri contenenti una piccola
percentuale di polimeri cristallini ai raggi X
era stata descritta in precedenza da C.E.
Schildknecht e coll. (Ind. Ing. Chem., 40 (1948
2104, 41 (1949) 1998, 2891). Questi polimeri
erano stati ottenuti lavorando a basse tempe-
rature, dell'ordine di -70°C, impiegando come
catalizzatore l'eterato del tri-fluoruro di boro,
e la parziale cristallinità era stata attribuita
alla presenza, nelle catene dei polimeri, di
tratti in cui erano presenti alternanze regolari
delle due possibili opposte configurazioni
steriche degli atomi di carbonio terziario.

In realtà questa cristallinità, come risulta
da un recente lavoro di G.Natta e coll., è
dovuta a una struttura di tipo isotattico.

Tentativi di ottenere polimeri degli eteri
vinilici ad alto tenore di prodotto cristallino,
impiegando catalizzatori di coordinazione del
tipo di quelli ottenuti da composti metal-
lorganici e composti di metalli di transizione,
non avevano d'altra parte portato ad alcun
risultato positivo, i polimeri ottenuti essendo
costantemente amorfi.

Si è ora trovato che certi composti comples-
si contenenti 2 atomi metallici, almeno uno
dei quali titanio, dei quali non era sino qui

nota l'attività catalitica in processi di poli-
merizzazione, permettono, se impiegati a
basse temperature, di ottenere, con ottimi
rendimenti, polimeri degli eteri vinilici ad
alto contenuto di macromolecole con struttura
isotattica, e quindi altamente cristallini. I
complessi anzidetti hanno la formula generale:



dove: Me è un metallo trivalente, che può
essere Alluminio, Ferro, Titanio, e X e X' sono
alogeni, eguali o diversi. Questi complessi
possono essere ottenuti per reazione di un
bisciclopentadienil-titanio-monoalogenuro con
alogenuri dei metalli trivalenti anzidetti.

I bis-ciclopentadienil-titanio monoalogenuri
possono essere a loro volta preparati per
reazione di un trialgenuro di titanio con sodio-
ciclo-pentadiene, operando a temperatura
ambiente, in atmosfera di azoto, in un solvente
del sodio ciclopentadiene, per esempio tetra-
drofurano.

Nel caso si usi tricloruro di titanio il pro-
dotto della reazione con sodiociclopentadiene
cristallizza da benzolo sotto forma di cristalli
verde-grigio, a punto di fusione 279-281°C.
Da questo composto, per reazione con alogenu-
ri dei metalli anzidetti, si ottengono nuovi
complessi ad azione catalitica che sono un og-
getto del presente brevetto.

Questi complessi non contengono gruppi
organici legati ad atomi metallici con legami
di tipo sigma, come sono contenuti per esempio
nei composti alluminio-alchilici.

I radicali ciclopentadienili sono, in questi
complessi, legati al titanio con legami di tipo

40

45

50

55

60

65

70

π (pi greco), del tipo cioè di quelli presenti ad esempio nel ferrocene.

5 Detti legami fra titanio e gruppi ciclo-
pentadienilici presentano infatti una notevole
stabilità termica e non vengono attaccati
dall'ossigeno o da composti contenenti H
mobile, a differenza dei legami titanio-car-
bonio del tipo sigma, presenti nei composti
10 metallorganici del titanio preparati da Herman
e Nelson (J. Amer. Chem. Soc. 75, 3882
(1953)).

I complessi in questione, la cui attività
catalitica in processi di polimerizzazione non
era stata sino qui rilevata, agiscono in realtà
15 come catalizzatori di polimerizzazione più
o meno efficaci a seconda del monomero che
si vuole polimerizzare.

Essi funzionano come catalizzatori di po-
limerizzazione anche nel caso dell'etilene,
20 con formazione di polimeri lineari cristallini,
tuttavia la loro efficacia catalitica è molto
limitata.

Sorprendentemente, questi complessi fun-
zionano invece come catalizzatori molto ef-
ficaci nella polimerizzazione degli eteri vinilici.

25 La polimerizzazione degli eteri vinilici con
i complessi descritti, è preferibilmente condot-
ta in soluzione, usando come solventi idrocar-
buri, preferibilmente aromatici. Onde poter
30 ottenere polimeri altamente cristallini, è
vantaggioso operare a temperature basse,
inferiori a 0°, preferibilmente tra -30° e -80°C.
La polimerizzazione avviene con elevata velo-
cità, ottenendosi in breve tempo conversioni
35 quasi complete del monomero a polimeri che
sono pressochè privi di frazioni solubili in
acetone a temperatura ambiente, a differenza
dei polimeri degli eteri vinilici precedentemente
conosciuti, e che risultano altamente
40 cristallini ai raggi X.

Gli eteri vinilici polimerizzabili ad alti
polimeri lineari cristallini con i catalizzatori
della presente invenzione sono quelli corri-
spondenti alla formula generale $\text{CH}_2\text{-CH-OR}$,
45 dove R è alchile, cicloalchile, arile.

Esempio 1

Per la preparazione del complesso $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
50 $\text{TiCl}_2 \text{ AlCl}_3$ si può seguire p. es. il metodo se-
guente. Ad una soluzione di $9,8 \times 10^3$ moli di
bis (ciclopentadienil) titanio monocloruro in
60 cm^3 di toluolo anidro vengono aggiunte, in
atmosfera di azoto $9,8 \times 10^3$ moli di cloruro
55 di alluminio sublimato. La soluzione si colora
immediatamente in verde e poi in azzurro. Si
scalda per alcune ore a 60°C e si filtra la solu-
zione così ottenuta in atmosfera di azoto,
attraverso un setto poroso. Dopo allontana-
60 mento del solvente, si tratta il residuo con

80 cm^3 di n-eptano a caldo. Per raffreddamento
della soluzione eptanica così ottenuta preci-
pitano, in forma di cristalli azzurri, circa 2 g di
prodotto avente punto di fusione 155-160°C,
corrispondente alla formula $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 65
 AlCl_3 .

Esempio 2

In un palloncino di vetro munito di agita-
tore meccanico, contenente 10 cm^3 di n-eptano
70 mantenuto in atmosfera di azoto e termosta-
tizzato alla temperatura di -70°C, si introduce
lentamente una soluzione di g 0,27 di $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
 $\text{TiCl}_2 \text{ AlCl}_3$ 40 cm^3 di toluolo anidro e contem-
poraneamente g. 7 di isobutil-vinil etere. 75

Dopo pochi minuti si può rilevare che la
massa diviene sempre più vischiosa e si rac-
coglie intorno all'agitatore.

Dopo circa due ore si scarica il prodotto
80 di reazione, che viene disciolto in circa 200
 cm^3 di benzolo.

La soluzione benzenica così ottenuta viene
coagulata per aggiunta di un notevole
eccesso di metanolo. Precipita un polimero
85 bianco che, dopo filtrazione, è essiccato in
vuoto a caldo, e risulta costituito da g. 6,2
di poliisobutil-vinil etere, altamente cristal-
lino all'esame con i raggi X, solubile in acce-
tione soltanto per circa il 3%. 90

Esempio 3: In un palloncino di vetro della
capacità di 150 cm^3 munito di agitatore
meccanico e di due imbuto gocciolatori,
mantenuto alla temperatura di -70°C si intro-
95 ducono 15 cm^3 di toluolo anidro e quindi
lentamente, goccia a goccia una soluzione di
8 gr di vinil-isobutil etere, in 60 cm^3 di to-
luolo.

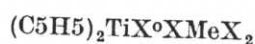
Durante l'aggiunta del monomero si intro-
duce pure per lento gocciolamento una solu-
zione di g 0,06 di complesso avente formula
100 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{ TiCl}_2 \text{ AlCl}_3$.

Dopo circa 2 ore si cessa l'agitazione e si
scarica il prodotto di reazione che, dopo de-
purazione, risulta costituito da una massa
bianca non appiccicosa insolubile in acetone
e altamente cristallina all'esame con i raggi X.

La conversione del monomero è risultata
quasi totale. 110

RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatori di polimerizzazioni costi-
tuiti da complessi bimetallici aventi la for-
115 mula generale



dove C_5H_5 è il radicale ciclopentadienilico, 120

- Me un metallo trivalente scelto fra alluminio, ferro e titanio e X e X' sono alogeni eguali o diversi.
- 5 2. Catalizzatore di polimerizzazione come da rivendicazione 1, costituito dal complesso
- $(C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_3$
- 10 3. Impiego dei catalizzatori di polimerizzazione di cui alle rivendicazioni precedenti
- nella polimerizzazione degli eteri vinilici, $CH_2-CH-OR$, dove R è alchile, cicloalchile o arile, ad altri polimeri cristallini contenenti una elevata percentuale di macromolecole aventi almeno lunghi tratti di catena con struttura isotattica. 15
4. Altri polimeri lineari, cristallini degli eteri vinilici $CH_2-CH-OR$, in cui R è alchile, cicloalchile o arile, ottenuti con i catalizzatori di cui alle precedenti rivendicazioni. 20

Prezzo L. 200