

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

Data di deposito: 22 gennaio 1958

Data di concessione: 19 febbraio 1959

Procedimento migliorato per la polimerizzazione delle diolefine coniugate

Il presente brevetto si riferisce a certi miglioramenti nel processo di polimerizzazione di diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, mediante catalizzatori ottenuti a partire da triclورو di titanio.

Nel brevetto italiano n. 536631 della richiedente è stato descritto un processo per la polimerizzazione di detto diolefine mediante catalizzatori ottenuti da alluminio alchili e triclورو di titanio. I polimeri ottenuti secondo il procedimento rivendicato risultano costituiti, all'esame nell'infrarosso, da unità monomeriche a configurazione 1,4.

Come è stato recentemente confermato, il triclورو di titanio può esistere in due differenti modificazioni cristalline, una delle quali, nota da più lungo tempo, ha una struttura a strati, l'altra una struttura aghiforme. La prima modificazione si presenta in cristalli di colore violetto, la seconda in cristalli di colore marrone; tali colori possono variare notevolmente a seconda delle dimensioni dei cristalli.

A seconda del metodo di preparazione, è possibile ottenere del triclورو di titanio che all'esame con i raggi X risulta praticamente costituito da una sole delle due forme cristalline. Per esempio, per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno a 600° circa, si ottiene $TiCl_3$ cristallino, di colore violetto costituito dalla forma a strati; se invece si sottopone una miscela gassosa di $TiCl_4$ ed idrogeno, a tempera-

tura ambiente, alla azione di scariche oscure si ottiene $TiCl_3$ cristallino, di colore marrone, costituito dalla modificazione aghiforme.

Un'altro metodo per ottenere quest'ultima modificazione cristallina si basa sulla decomposizione del titanio triclоромоalchili, composti che sono stati recentemente descritti nel Brev. belga N° 553.477 e che è possibile ottenere allo stato puro.

A causa della loro instabilità i titanio triclоромоalchili si decompongono spontaneamente, anche a temperatura ambiente, con sviluppo di gas e formazione di $TiCl_3$ che si ottiene come precipitato risulta costituito, secondo l'esame ai raggi X, dalla modificazione aghiforme, di colore marrone, praticamente pura. Se la decomposizione avviene invece in assenza di solvente, si ottiene una miscela delle due modificazioni cristalline, con prevalenza della forma violetta.

La modificazione cristallina aghiforme è la meno stabile delle due; per riscaldamento di 2÷3 ore a 300° essa può essere trasformata nella forma a strati, di colore violetto.

Noi abbiamo trovato che le proprietà dei polimeri dipendono notevolmente dal modo di preparazione del $TiCl_3$ e che le due modificazioni cristalline di $TiCl_3$ e che le due modificazioni cristalline di $TiCl_3$ danno, per reazione con alluminio alchili, catalizzatori che hanno differen-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

te stersospecificità nella polimerizzazione delle diolefine coniugate.

Più precisamente abbiamo trovato che, mentre con i catalizzatori da $TiCl_3$ violetto avente struttura a strati, come quelli usati secondo il brevetto 536.631 citato, si hanno polimeri delle diolefine coniugate che sono in generale cristallini a temperatura ambiente, le cui macromolecole presentano una struttura prevalentemente 1,4 - trans, se si usa nella preparazione dei catalizzatori $TiCl_3$ violetto, aghi-forme, comunque ottenuto, si ottengono invece polimeri delle diolefine coniugate che hanno anch'essi concatenamento 1,4, una struttura prevalentemente cis. Nel caso dell'isoprene si hanno così polimeri con struttura simile a quella della gomma naturale; nel caso del butadiene si hanno polimeri amorfi, praticamente esenti da unità a concatenamento 1, 2, e con prevalenza della struttura cis.

La preparazione di polimeri dell'isoprene aventi struttura simile a quella della gomma naturale e di polimeri amorfi del butadiene costituiti da miscele di unità cis e trans e praticamente privi di unità 1,2, è già stata descritta.

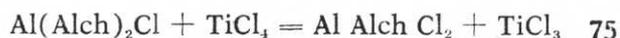
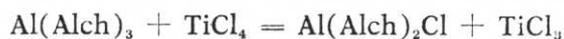
Come catalizzatore di polimerizzazione è stato indicato, fra gli altri, il prodotto della reazione tra alluminio trialchili e di tetracloruro di titanio in soluzione idrocarburica.

Il prodotto della reazione tra alluminio alchili e $TiCl_4$ contiene $TiCl_3$, ma questo non è mai allo stato puro; ciò è dovuto al fatto che nella reazione tra alluminio trialchile e $TiCl_4$ si formano, insieme con il $TiCl_3$, prodotti secondari insolubili di natura non nota. L'analisi chimica del precipitato ottenuto nella reazione tra alluminio trialchile e $TiCl_4$ mostra che esso contiene, oltre al titanio e cloro, anche carbonio, idrogeno e piccole quantità di alluminio.

Anche filtrando il precipitato fuori dal contatto dell'aria e lavando a fondo con un solvente idrocarburico, non si riesce ad ottenere $TiCl_3$ aghi-forme puro. Le sostanze estranee che si formano insieme con il $TiCl_3$ non sono del tutto inerti agli effetti della polimerizzazione delle diolefine. Ciò può essere facilmente provato dal fatto che il precipitato che si ottiene nella reazione tra un alluminio trialchile e $TiCl_4$, filtrato, lavato e risospeso in solvente idrocarburico senza ulteriore aggiunta di alluminio alchile, dà piccole quantità di polimero irregolare che non sono dovute al $TiCl_3$, il quale, senza allu-

minio alchili, non ha attività catalitica. Questi polimeri estranei vanno ad inquinare il prodotto della polimerizzazione, costituito dai polimeri a struttura 1,4.

Un altro inconveniente che si riscontra nella polimerizzazione con i catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e $TiCl_4$ è dovuto al fatto che, durante la reazione si ha formazione di piccole quantità di dicloruro di alluminio monoalchile, secondo le equazioni:



La presenza del dialogeno di alluminio monoalchile nel liquido di polimerizzazione non è desiderabile, perchè esso favorisce la formazione di legami a ponte tra le singole catene e di « geli » insolubili.

L'azione nocivo dell'alluminio monoalchilidialogeno può essere facilmente provata disciogliendo un polimero perfettamente solubile nel butadiene o dell'isoprene in un solvente idrocarburico ed aggiungendo alla soluzione piccole quantità di alluminio monoalchilidicloruro; lasciando a sé la soluzione si forma dopo qualche ora, anche a temperatura ambiente, un precipitato costituito da un gelo insolubile del polimero.

E' noto d'altra parte, a chi è esperto nell'arte, che le proprietà di una gomma sono tanto migliori quanto più basso è il contenuto in gelo del polimero da vulcanizzare.

L'alluminio monoalchilidicloruro non può essere allontanato completamente dal liquido di reazione, neanche mediante filtrazione del precipitato e risospensione di quest'ultimo in solvente fresco; infatti una parte dell'alchilalluminio dicloruro viene chemiadsorbita sulla superficie del $TiCl_3$ cristallino e questa parte non può essere in alcun modo allontanata.

Questi inconvenienti sono ora eliminati operando secondo il procedimento della presente invenzione con $TiCl_3$ puro ottenuto da $TiCl_4$ e idrogeno sotto l'azione di scariche oscure, oppure per decomposizione di tricloromonoalchili di titanio.

Nella polimerizzazione dell'isoprene, impiegando $TiCl_3$ aghi-forme puro, secondo l'oggetto della presente invenzione, vengono vantaggiosamente impiegati, come composti alluminio alchilici, alluminio trialchili, per es. alluminio trimetile, alluminio trietile o alluminio trialchili con-

tenenti catene alcriliche a maggior numero di atomi di carbonio.

5 Il rapporto molare fra alluminio trialchile e $TiCl_3$ può variare entro ampi limiti, in pratica tra 0,3 e 1,5.

Usando alluminio dialchil monoalogenuri si hanno invece conversioni molto basse, economicamente non convenienti.

10 Nella polimerizzazione di butadiene è vantaggioso invece impiegare alluminio dialchilmonoalogenuri, che contrariamente a quanto si nota nel caso dell'isoprene danno buone conversioni in polimero.

15 Anche in questo caso il rapporto fra composto alluminio alchilico e tricloruro di titanio può variare entro limiti vasti.

20 In pratica si opera con rapporti molari compresi fra 0,5 e 5. Possono essere impiegati anche alluminio trialchili, ma in rapporti molari rispetto al $TiCl_3$ non superiori a 0,3; con rapporti superiori si ottengono miscele di polimeri irregolari.

25 La tecnica operativa per la polimerizzazione delle diolefine con i catalizzatori ottenuti da $TiCl_3$ aghiforme e alluminio alchili è uguale a quella descritta dai richiedenti nel brevetto principale, per i catalizzatori preparati da $TiCl_3$ violetto avente struttura a strati.

30 La polimerizzazione viene preferibilmente effettuata in soluzione; come solventi possono essere adoperati idrocarburi alifatici o aromatici come etere di petrolio, eptano, benzolo, toluolo, ecc.

35 E' necessario agire in assenza di aria e di umidità e per questo i solventi ed il reattore devono essere accuratamente essiccati e dal reattore deve essere allontanata l'aria e sostituita con azoto od altro gas inerte. La temperatura di polimerizzazione può variare entro limiti vasti da -80° a $+100^\circ C$ circa; preferibilmente si lavora tra -20 e $+50^\circ C$ circa.

45 ESEMPIO 1

50 Si sospende in cm^3 80 di n-eptano g 0,97 di $TiCl_3$ ottenuto per azione di scariche oscure su una miscela gassosa di $TiCl_4$ e idrogeno e previamente lavato più volte con etere di petrolio anidro ed essiccato sotto vuoto a $50-60^\circ$. Il $TiCl_3$ impiegato si presenta in cristalli di colore marrone ed all'esame con i raggi X risulta costituito dalla forma cristallina aghiforme.

55 Alla sospensione si aggiungono cm^3 1,1 di alluminio dietilmonobromuro, quindi essa viene introdotta per aspirazione in un autoclave oscillante da cm^3 250, in cui

è stato fatto il vuoto.

L'autoclave è munito di camicia esterna in cui circola acqua a $14^\circ C$.

65 Si introducono successivamente da una bomboletta g 41 di butadiene al 98%. Si pone l'autoclave in agitazione e si fa procedere la reazione per 10 ore circa, sempre alla temperatura di $14^\circ C$; essa viene poi interrotta mediante introduzione di cm^3 40 di metanolo. 70

Il prodotto scaricato dall'autoclave viene coagulato con metanolo, acido per acido cloridrico, per allontanare la parte minerale, lavato ripetutamente con metanolo puro ed infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente. 75

80 Si ottengono g 21 di polimero solido, che alla analisi con i raggi X risulta completamente amorfo e all'analisi nell'infrarosso mostra la seguente composizione: 1,4 trans 40; 1,4 cis 55%; 1,2 5%.

ESEMPIO 2

85 In un autoclave oscillante della capacità di cm^3 250, in cui è stato fatto il vuoto, vengono introdotti nell'ordine:

— una sospensione, in cm^3 40 di n-eptano, di g 0,75 di $TiCl_3$ aghiforme, di colore marrone 90

— una soluzione contenente cm^3 0,34 di alluminio trietile in cm^3 50 di n-eptano

— cm^3 50 di isoprene al 99%.
95 Si mette in agitazione l'autoclave, mentre la temperatura viene mantenuta a $14^\circ C$ mediante circolazione di acqua nella camicia esterna dell'autoclave.

100 Dopo 10 ore si arresta la reazione mediante introduzione nell'autoclave di cm^3 30 di metanolo. Il prodotto ottenuto viene coagulato con metanolo acido per acido cloridrico, lavato a fondo con metanolo puro e poi essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

105 Si ottengono g 10,5 di poliisoprene che all'esame all'infrarosso risulta costituito per il 90-94% di unità 1,4-cis e che dà uno spettro simile a quello della gomma naturale. 110

ESEMPIO 3

115 In un autoclave oscillante della capacità di cm^3 250, in cui è stato fatto il vuoto, vengono introdotti nell'ordine:

— una sospensione in cm^3 40 di n-eptano di g 1,1 di $TiCl_3$ agriforme di colore marrone

— una soluzione contenente cm^3 0,87 di alluminio trimetile in cm^3 50 di n-eptano. 120

— cm³ 45 di isoprene al 99%.

Subito dopo si inizia l'agitazione dell'autoclave e la temperatura viene mantenuta a 14° mediante circolazione di acqua corrente nella camicia dell'autoclave.

5 Dopo 10 ore si arresta la reazione mediante introduzione di cm³ 30 di metanolo. Il prodotto che si scarica dall'autoclave viene coagulato con metanolo acido per acido cloridrico, lavato a fondo con metanolo e poi essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

10 Si ottengono g 9 di poliisoprene simile a quello dell'esempio precedente.

15

ESEMPIO 4

g 0,9 di TiCl₃ di struttura cristallina aghiforme, ottenuto per decomposizione a temperatura ambiente in soluzione eptanica del TiCl₃, ed accuratamente lavato più volte con n-eptano anidro e successivamente essiccato sotto alto vuoto a 50-60°, vengono sospesi in 90 cm³ di n-eptano anidro.

20 Alla sospensione si aggiungono cm³ 1 di alluminio dietilmonobromuro. Il tutto viene poi introdotto in autoclave da cm³ 250 in cui è stato fatto prima il vuoto.

25 Da una bomboletta si introducono g 50 di butadiene al 98%.

30 Si pone l'autoclave in agitazione, e, mediante circolazione di acqua, si mantiene la temperatura a 14°C.

35 Dopo circa 10 ore si sospende la reazione mediante introduzione nell'autoclave di cm³ 40 di metanolo. Si scarica il polimero, il quale viene prima lavato e coagulato con metanolo acido per acido cloridrico e successivamente lavato a fondo con metanolo puro.

40 Il prodotto si secca sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si ottengono g 26 di polimero solido che ai raggi X si rivela amorfo ed all'analisi nell'infrarosso risulta avere la seguente composizione:
1,4 trans 36%; 1,4 cis 60%; 1,2 4%.

45

RIVENDICAZIONI

50

1. - Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari aconcatenamento 1,4 prevalentemente cis delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di catalizzatori solidi ottenuti per reazione di composti alluminio alchilici con triclورو di titanio puro costituito esclusivamente dalla modificazione cristallina aghiforme.

55

2. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizzano il butadiene, usando come composto alluminio alchilico un alogenuro di alluminio dialchile con un rapporto molare alluminio/titanio compreso fra 0,5 e 5.

65

3. - Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il butadiene, usando come composto alluminio alchilico un alluminio trialchile, con un rapporto molare alluminio/titanio non superiore a 0,3.

70

4. - Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizza l'isoprene, usando come composto alluminio alchilico un alluminio trialchile, con un rapporto molare alluminio/titanio compreso fra 0,3 e 1,5.

75

5. - Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperatura compresa fra - 20 e + 40°C.

80

85

Prezzo L. 200