

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 587976

— classe

U 202 C 08 d

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

Inventori designati: Giulio Natta, Lido Porri e Leonardo Fiore

Data di deposito: 28 febbraio 1958

Data di concessione: 27 gennaio 1959

Catalizzatore di polimerizzazione e suo impiego nella preparazione di polimeri del butadiene ad alto tenore di forma 1,4 cis.

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo catalizzatore di polimerizzazione a base di composti del cobalto solubili in idrocarburi, ed al suo impiego nella polimerizzazione del butadiene.

5 In precedenti brevetti della richiedente è stata rivelata la preparazione di polimeri del butadiene aventi struttura prevalentemente 1,4-cis; in un brevetto recente è stato in particolare rivendicato l'impiego di catalizzatori ottenuti
10 da composti alluminio alchilici e dalla modificazione aghiforme bruna-marrone, (forma β) del $TiCl_3$.

Nello stesso brevetto è stata messa in evidenza la diversa stereospecificità nella polimerizzazione delle diolefine della forma α , violetta, e
15 di quella β in relazione alla loro diversa struttura cristallina.

La forma α possiede una struttura a strati che la rende comparabile a un polimero $(TiCl_3)_n$
20 avente una struttura bidimensionale, come quella della grafite e della mica. Essa è da mettere in relazione con la presenza di piani addensati di titanio posti a sandwich tra piani di cloro che li coordinano planarmente. La modificazione bruna presenta invece una struttura cristallina
25 completamente diversa, tale da poterla far considerare come costituita da un polimero lineare formato da catene di atomi di titanio di cui ciascuno è unito al successivo da tre ponti di cloro
30 strettamente coordinati. La forma α fornisce un polimero del butadiene che contiene delle macromolecole a struttura 1,4-trans pratica-

mente pura. La forma β fornisce invece un polimero del butadiene sempre a concatenamento 1,4 ma ricco di forma 1,4-cis.

Altri composti del titanio sono stati proposti come componenti di catalizzatori per la polimerizzazione del butadiene a polimeri ricchi in
35 struttura 1,4-cis.

Inoltre sono stati proposti per lo stesso scopo catalizzatori eterogenei a base di dialogenuri ed
40 altri composti di cobalto insolubili in idrocarburi, e composti alluminio alchilici, ed infine catalizzatori omogenei, sempre a base di dialogenuri di cobalto in cui il composto di cobalto è
45 legato in complessi con la piridina od altre basi analoghe, complessi che sono però solubili soltanto in benzolo.

Una parte dei catalizzatori proposti forniscono polimeri ricchi di unità a struttura 1,4-cis, ma
50 non tanto da consentire che i prodotti possano cristallizzare per raffreddamento a temperatura inferiore all'ambiente, e per stiro a temperatura ambiente.

I catalizzatori eterogenei a base di dialogenuri di cobalto, e così quelli a base complessi anzi-
55 detti del cobalto con basi organiche, forniscono in realtà polimeri ad altissimo tenore di struttura cis, cristallizzabili sotto stiro a temperatura ambiente. Essi presentano però qualche inconveniente nell'uso pratico, in particolare danno
60 basse rese in polimero rispetto al peso di catalizzatori impiegato, col risultato che il polimero contiene quantità relativamente rilevanti di

residui inorganici di non facile eliminazione. I catalizzatori ottenuti dai complessi con basi piridiniche non presentano questo inconveniente ma sono solubili soltanto in benzolo che, avendo la proprietà di rigonfiare il polimero, è da esso difficilmente eliminabile. Essi non permettono l'uso nella polimerizzazione di solventi più volatili, più facilmente eliminabili e recuperabili dalla massa di reazione. Noi abbiamo ora trovato che composti del tipo $Co(NO)_2Cl$, che presentano una struttura ad aghi analoga a quella del $TiCl_3$ (modificazione β), nella quale sono presenti delle catene lineari di atomi di cobalto, se usati per la polimerizzazione del butadiene, forniscono polimeri costituiti quasi esclusivamente da unità 1,4 cis, i quali hanno la proprietà di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente. I composti indicati sono leggermente solubili in idrocarburi sia aromatici che alifatici, e forniscono per reazione con dialchilmonoalogenuri di alluminio dei composti pure solubili negli idrocarburi che sono catalizzatori omogenei. Il dinitrosilmonocloruro di cobalto p. es. si scioglie in idrocarburi a basso punto di ebollizione (per es., propano, butano) che possono essere adoperati come solventi di polimerizzazione e che alla fine della polimerizzazione possono essere facilmente recuperati per distillazione a temperatura ambiente, con notevole economia del processo.

La polimerizzazione può essere anche effettuata senza solventi estranei, utilizzando come solvente del catalizzatore il butadiene stesso allo stato liquido.

Sono evidenti i vantaggi pratici che si hanno nell'impiego di un catalizzatore di questo tipo. La quantità di dinitrosilagenuro, in particolare di dinitrosilcloruro di cobalto necessaria per la polimerizzazione è estremamente piccola. Noi abbiamo anzi trovato, e questo è un'altro aspetto della presente invenzione, che più bassa è la concentrazione del dinitrosilmonocloruro nel solvente adoperato, più elevato è il tenore in unità 1,4 cis del polimero che si ottiene.

Questo fenomeno è molto più evidente quando si impiegano come solventi di polimerizzazione idrocarburi alifatici.

L'influenza della concentrazione del dinitrosilmonocloruro nel solvente di polimerizzazione sulla composizione stereoisomerica del polimero è evidente dagli esempi riportati. In genere noi abbiamo trovato che per ottenere polimeri aventi oltre il 95 % di unità 1,4 cis è conveniente, soprattutto quando si operi in solvente alifatico, adoperare una quantità di $CoCl(NO)_2$ non superiore a g 0,015/litro solvente. L'impiego di quantità così piccole di catalizzatore richiede l'uso di prodotti puri; sia il solvente che il butadiene devono essere assolutamente anidri e privi di ossigeno disciolto.

Come composto metallorganico per la preparazione del catalizzatore viene preferibilmente adoperato un alluminio dialchilmonoalogenuro, ma possono essere impiegati anche composti metallorganici di altri elementi, come *Be, Zn, Mg, Cd.*

Il rapporto molare tra composto metalloalchilico e dinitro-silmonoalogenuro di cobalto non ha influenza sensibile sulle caratteristiche del prodotto ottenuto: esso può essere variato da valori inferiori a 1 fino a valori superiori a 100. Data la estrema sensibilità del monocloro cobalto dinitrosile all'azione dell'umidità e dell'aria, e tenuto conto che ne vengono usate quantità estremamente piccole, è consigliabile preparare il catalizzatore mescolando i reattivi nell'ordine seguente. Al solvente viene prima aggiunto il composto metallo alchilico, il quale elimina eventuali tracce di umidità ed altre impurezze, successivamente viene aggiunto il composto di cobalto allo stato solido o preferibilmente sotto forma di soluzione nel solvente scelto per la polimerizzazione; subito dopo si introduce il butadiene.

Usando i catalizzatori che sono oggetto del presente brevetto si possono ottenere, come accennato, polimeri del butadiene contenenti oltre il 95 % di unità 1,4-cis (Per la determinazione del tenore in cis si è fatto uso del metodo già descritto in precedenti brevetti della richiedente).

I polimeri che contengono oltre il 94 % di unità 1,4 cis presentano una alta cristallinità allo stato stirato a temperatura ambiente ed anche allo stato non stirato a temperatura più bassa. La temperatura di fusione allo stato non stirato risulta dipendente dalla purezza stereoisomerica, e nei prodotti più puri è di circa zero gradi centigradi.

I prodotti aventi titolo inferiore al 90 % hanno temperatura di fusione notevolmente inferiore.

I polimeri ad altissimo tenore di unità 1,4-cis, ottenuti possono essere vulcanizzati con i procedimenti normalmente adoperati per la gomma naturale.

Mentre i prodotti contenenti meno del 90 % di unità 1,4-cis presentano in genere allo stato vulcanizzato bassi carichi di rottura, i prodotti aventi almeno il 95 % di unità 1,4-cis, ottenuti secondo il presente ritrovato, presentano carichi di rottura che all'incirca corrispondono a quelli della gomma naturale.

Il polimero ottenuto secondo l'esempio 4, vulcanizzato per 30' a 150° usando la miscela seguente:

polimero.	parti	100	115
fenil β naftilammina	»	1	
S	»	0,5-1	
ZnO	»	3	
acido stearico	»	2	
mercaptopbenzotiazolo	»	1	120

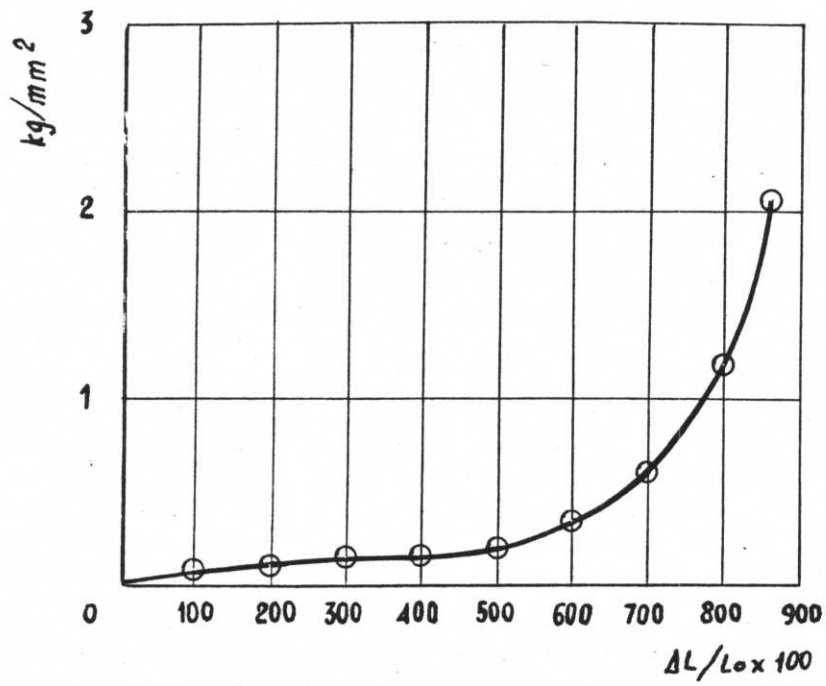


Fig. 1

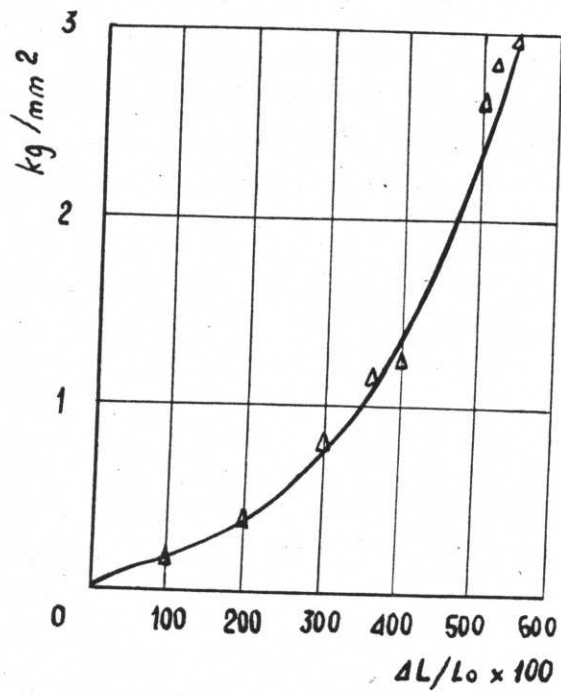


Fig. 2

dà un prodotto che presenta il diagramma sforzo allungamento riportato in figura 1, che è praticamente eguale a quello caratteristico della gomma naturale quando sia vulcanizzata nello stesso modo. Si raggiungono valori del carico di rottura di 2 Kg/mm² con allungamento a rottura dell'800%. (Determinazione secondo il metodo ASTM D 412-51, provini tipo D, velocità di allontanamento dei morsetti 50 mm/1'.

Vulcanizzando lo stesso polimero ottenuto secondo l'esempio 4 usando la miscela seguente, a 160° per 45', si ottiene un prodotto che presenta il diagramma sforzo-allungamento riportato in figura 2.

15	plimero	parti 100
	fenil β naftilamina	» 1
	acido stearico	» 2
	ZnO	» 5
20	nerofumo EPC	» 40
	mercaptobenzotiazolo	» 0,8
	difenilguanidina	» 0,5
	zolfo	» 0,5

I polimeri ottenuti secondo l'esempio 1 e 2, dopo vulcanizzazione, gomme che hanno caratteristiche meccaniche inferiori (carichi di rottura intorno a kg. 0.5/mm²); ciò mostra l'influenza della purezza stereoisomerica del polimero sulle caratteristiche del vulcanizzato.

ESEMPIO 1.

In un pallone da cm³ 250, munito di agitatore a tenuta, vengono introdotti, dopo aver allontanato l'aria sostituendola con azoto:

cm³ 100 di *n*-eptano;
cm³ 0,4 di alluminio dietilmonocloruro;
g 0,01 di cobalto dinitrosilmonocloruro.

Quando tutto il composto del cobalto si è disciolto, si fa gorgogliare nella soluzione butadiene al 99% ad una velocità tale che venga completamente assorbito. La temperatura del liquido di reazione, che tende a salire, viene mantenuta a 10-15° mediante raffreddamento esterno.

Dopo 20' circa la massa di reazione è diventata solida gommosa e non è più possibile tenerla in agitazione; si interrompe allora la reazione mediante introduzione di cm³ 50 di metanolo. Sono stati introdotti complessivamente g 30 di butadiene. Il prodotto ottenuto viene coagulato con metanolo acido per acido cloridrico, lavato a fondo con metanolo ed infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si ottengono g 22 di polimero solido che risulta avere le seguenti caratteristiche:

analisi all'infrarosso:	1,4-trans	11 %
	1,4-cis	81 %
	1,2	7,5 %

ESEMPIO 2.

In un pallone da 250 cm³, munito di agitatore, da cui l'aria è stata allontanata e sostituita con azoto, si introducono cm³ 100 di *n*-eptano anido, successivamente cm³ 0,2 di alluminio dietil monocloruro e infine g. 0,0050 di cobalto dinitrosil monocloruro.

Dopo qualche minuto di agitazione, si fanno gorgogliare nella soluzione del catalizzatore in 30' circa g 20 di butadiene al 99% mantenendo la temperatura di reazione tra i 10 e 15° C. Si interrompe la reazione di polimerizzazione versando nel pallone cm³ 50 di metanolo; il prodotto ottenuto viene coagulato e purificato con metanolo come descritto nell'esempio precedente.

Dopo essiccamento sotto vuoto a temperatura ambiente si ottengono g 11 di polimero solido che all'esame all'infrarosso risulta della seguente composizione:

1,4-cis	88 %
1,4-trans	6,5 %
1,2	5,5 %

ESEMPIO 3.

Nell'apparecchiatura descritta negli esempi precedenti, si introducono nell'ordine:

cm³ 100 di *n*-eptano;
cm³ 0,10 di alluminio dietil monocloruro;
g 0,001 di cobalto dinitrosil monocloruro.

Dopo aver agitato per qualche minuto, si introducono g 20 di butadiene al 98% in 20', mantenendo la massa in reazione ad una temperatura tra 10 e 20° C.

Si decompone il catalizzatore introducendo nel pallone cm³ 50 di metanolo. Il polimero purificato e coagulato risulta di g 10,5.

All'analisi infrarossa risulta della seguente composizione:

14,-cis	95,3 %
1,4-trans	2,2 %
1,2	2,5

viscosità intrinseca in toluolo a 30° 5,22 cm³/g.

ESEMPIO 4.

Nell'apparecchiatura descritta negli esempi precedenti si introducono successivamente cm³ 100 di benzolo, cm³ 0,1 di Al (C₂H₅)₂ Cl e infine g 0,0015 Co(NO)₂Cl. Quando tutto il composto di cobalto si è disciolto si inizia a fare gorgogliare nel pallone del butadiene al 99%, ad una velocità tale che venga tutto assorbito. La tempera-

tura di reazione viene mantenuta tra 10 e 20°. Dopo 20', quando sono stati introdotti g 16 circa di butadiene, la massa del pallone diventa densa, ed allora si arresta la reazione mediante introduzione di cm³ 50 di metanolo.

Il polimero viene coagulato e purificato con metanolo come già descritto nell'esempio 1.

Si ottengono g 11,1 di polimero solido secco, che all'analisi nell'infrarosso risulta così costituito:

1,4-cis	94,5 %
1,4-trans	2 %
1,2	3,5 %

Viscosità intrinseca in toluolo a 30° 4,17 cm³g

RIVENDICAZIONI

1^a Catalizzatori omogenei di polimerizzazione costituiti dalla combinazione di un composto alogenato di cobalto solubile in idrocarburi e di un composto metallorganico, in un solvente idrocarburo.

2^a Catalizzatore secondo la rivendicazione 1^a,

in cui il composto metallorganico è un alogenuro di alluminio dialchile.

3^a Catalizzatore secondo la rivendicazione 1^a, in cui il composto alogenato di cobalto solubile in idrocarburi è un dinitrosilmonoalogenuro.

4^a Catalizzatori secondo le rivendicazioni precedenti costituiti dalla soluzione in un solvente idrocarburo di dinitrosilmonocloruro di cobalto e di cloruro di alluminio dialchile.

5^a Catalizzatori secondo le rivendicazioni precedenti in cui il solvente è un idrocarburo alifatico.

6^a Catalizzatori secondo le rivendicazioni precedenti in cui il solvente è un idrocarburo aromatico.

7^a Catalizzatori secondo le rivendicazioni precedenti in cui il solvente del catalizzatore è il monomero da polimerizzare, allo stato liquido.

8^a Catalizzatori secondo le rivendicazioni precedenti, in cui la soluzione contiene meno di 0,0001 moli di dinitrosil mono-alogenuro di cobalto per litro di solvente.

9^a Impiego di catalizzatori secondo le precedenti rivendicazioni nella polimerizzazione di diolefine contenenti almeno un doppio legame vinilico, in particolare del butadiene, ad alti polimeri sostanzialmente a struttura 1,4-cis.

Allegati 2 fogli di disegni

Prezzo L. 200

(Ord. 81297 del 29-3-961)

S. A. Arti Grafiche Panetto & Petrelli - Spoleto