

REPUBBLICA ITALIANA

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

597770

U 207

Classe

C08d

Montecatini - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Natta Giulio, Porri ^{Lido} ~~Carlo~~, ^{Fiori} ~~Leone~~ ^{Leonardo}

Data di deposito: 27 giugno 1958

Data di concessione: 5 settembre 1959

**Perfezionamenti nel procedimento di polimerizzazione del butadiene
ad alti polimeri di struttura regolare**

- Il presente brevetto si riferisce a perfezionamenti nel procedimento di polimerizzazione del butadiene ad alti polimeri di struttura regolare. In particolare si riferisce ad un metodo mediante il quale è possibile indirizzare la polimerizzazione di detto idrocarburo selettivamente verso la formazione di polimeri aventi sostanzialmente struttura 1,4-cis.
- 5 L'importanza di ottenere polimeri del butadiene a titolo molto elevato in struttura 1,4-cis è nota; soltanto da polimeri a titolo in cis elevato, non inferiore al 93-94%, si possono infatti ottenere vulcanizzati caratterizzati da buone proprietà meccaniche, paragonabili a quelle della gomma naturale, mentre da polimeri a titolo anche di poco inferiore, per es. 85-90%, si ottengono vulcanizzati caratterizzati da proprietà meccaniche scadenti.
- 10 In precedenti brevetti della richiedente è stato rivendicato l'impiego, per la preparazione di polibutadiene a struttura 1,4-cis, di catalizzatori solubili, costituiti da composti di metalli dell'8° gruppo del sistema periodico e da dialchilmonoalogenuri di alluminio.
- 15 In uno di detti brevetti, relativo all'impiego di un catalizzatore ottenuto a partire da dinitrosimonocloruro di cobalto e da cloruri di alluminio dialchile, è stato rivelato come il titolo in cis del polibutadiene vari col variare della concentrazione del dinitrosilmonocloruro nel
- 20 solvente di polimerizzazione, e più precisamente che il titolo in cis del polimero è tanto più elevato quanto più bassa la concentrazione del composto di cobalto. Soltanto per concentrazioni inferiori ad un determinato valore si ottenevano polimeri con titolo in cis non inferiore al 95%.
- 25 Noi abbiamo ora trovato, e ciò costituisce un oggetto del presente brevetto, che, al fine di ottenere polimeri del butadiene con tenori di cis di almeno il 95%, è necessario in generale, quando si adoperino catalizzatori solubili ottenuti da composto di metalli dell'8° gruppo del sistema periodico, specie del cobalto e del nichel, regolare opportunamente la concentrazione del composto nel solvente usato nella polimerizzazione. Come solventi di polimerizzazione si possono usare idrocarburi aromatici come benzolo, toluolo, ecc., oppure idrocarburi alifatici come per es. eptano, ottano ecc. o aliciclici, come il cicloesano.
- 30 Coò vale in particolare per es. per gli acetil-acetonati di cobalto o di nichel dai quali erano stati precedentemente ottenuti polimeri a titolo in cis non superiore al 65%. Noi abbiamo infatti trovato che, analogamente a quanto era stato trovato nel caso del $\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}$, diminuendo la concentrazione del cobalto o nichel acetilacetato nel solvente di polimerizzazione si ottengono polimeri a titolo in cis progressivamente più elevato.
- 35 L'influenza della concentrazione del co-

5	balto o nichel acetilacetato sul tenore in unità 1,4-cis dei polimeri è messa in evidenza negli esempi più sotto riportati, dai quali risulta che quando si impieghi, per es., una quantità di cobaltodiacetilacetato intorno a 1 millimole per litro di solvente di polimerizzazione, o inferiore, il titolo in cis del polimero che si ottiene è superiore al 95%.	65
10	In modo identico agli acetilacetati si comportano altri composti del cobalto e nichel a struttura analoga, e cioè tutti i composti di questi metalli con i β -dicetoni in genere, con i composti β -ossicarbonilici o ossicarbossilici, con i β -ossinitrosi derivati; sono esempi di questa numerosa serie i vari aril od alcrilacetati, i complessi con l'aldeide salicilica, con l' α -nitroso β -naftolo ecc.	70
15	L'influenza della concentrazione sulla purezza del polimero si verifica, oltre che per i composti citati, anche per molti complessi solubili del cobalto e del nichel. Sono un esempio di questi complessi	75
20	quelli che possono essere ottenuti da alogenuri di cobalto (e nichel) con composti del fosforo, antimonio, arsenico, capaci di comportarsi da donatori di elettroni, come i trialogenuri dei suddetti elementi (PCl_3 , ecc.) oppure i loro derivati in cui l'alogeno è parzialmente o totalmente sostituito da gruppi alchilici, oppure arilici, oppure da idrogeno.	80
25	Sono particolarmente interessanti i complessi del cobalto (o del nichel) con le trialchilfosfine (oppure stibine od arsine), perchè questi complessi sono solubili, nelle concentrazioni di impiego, anche in idrocarburi alifatici e permettono quindi di usare, come solventi di polimerizzazione, idrocarburi basso bollenti facilmente recuperabili (propano, butano, ecc.) oppure il monomero stesso allo stato liquido, con evidente economia del processo di preparazione.	85
30	Poichè è difficile ottenere, in molti casi, complessi chimicamente definiti tra sali di cobalto (o nichel) e fosfine (o leganti analoghi), la loro preparazione, per gli scopi della presente invenzione, è stata effettuata direttamente nel solvente di polimerizzazione introducendo una certa quantità di legante nella sospensione del sale di cobalto (o di nichel) nel solvente e separando per filtrazione la soluzione del complesso sale di cobalto-legante, dal sale non disciolto.	90
35	Una volta preparata una soluzione del complesso sale di cobalto (o nichel)-legante, si possono da questa ottenere, per	95
40	reazione con alluminio alchili, catalizzatori adatti per la preparazione di polibutadiene 1,4 cis; anche in questo caso si verifica quanto precedentemente notato per gli acetilacetati, che cioè più bassa è la concentrazione del complesso di cobalto o nichel nel solvente di polimerizzazione, più elevato è il tenore in cis del polimero che si ottiene. Si riesce, per opportune concentrazioni, a ottenere polimeri a titolo in cis del 95% circa.	100
45	Come metallo-alchili, da adoperare insieme con i composti o complessi di cobalto (o nichel) per preparare i catalizzatori di polimerizzazione conformemente alla presente invenzione, si impiegano preferibilmente dialchil-monoalogenuri di alluminio, ma possono anche essere impiegati composti metallorganici di altri metalli come Be, Mg, Zn, ecc.	105
50	Il rapporto tra composto metallo organico e composto del cobalto può variare entro larghi limiti; è tuttavia conveniente operare con rapporti elevati, soprattutto quando si impieghino prodotti non molto puri, perchè alcune impurezze (acqua, ossigeno, composti solforati, ecc.) distruggono il composto metallo organico.	110
55	La polimerizzazione può essere condotta, come abitualmente con catalizzatori di questo tipo, a temperatura vicina all'ambiente, secondo le modalità già descritte in precedenti brevetti della richiedente. Anche le modalità di separazione e purificazione del polimero sono quelle già descritte.	115
60	ESEMPIO 1	120
	Si usano 50 cm ³ di una soluzione di triacetilacetato di cobalto in benzolo; la soluzione viene sifonata in una autoclave oscillante da 250 cm ³ , termostata con circolazione di liquido.	
	Si introducono quindi 50 cm ³ di benzolo contenente disciolto del monocloruro di dietilalluminio, nella quantità indicata in tabella 1 e, dopo circa 30 secondi di agitazione, 50 g di butadiene (a titolo 99%).	
	L'autoclave viene messa in agitazione e la temperatura è mantenuta a 15°C per un'ora dopo di che la polimerizzazione viene arrestata pompando nell'autoclave 50 cm ³ di metanolo.	
	Il polimero viene coagulato e purificato ancora con metanolo e successivamente essiccato sotto vuoto.	

I risultati ottenuti usando, a parità di tutte le altre condizioni, quantità decrescenti di triacetilacetato di cobalto sono riportati in tabella 1.

T A B E L L A 2

5	Analisi I.R. del polimero							65	
	1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %	Conversione %	Co triacetilacetato moli	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl moli	T. °C		
10	0,0005		0,025	15	50	15	35	59	70
	0,00016		0,005	15	87,5	3,5	9	91	
	0,000097		0,005	15	95	2,5	2,5	80	
	0,000016		0,005	15	95	3	2	72	

15 (solvente : benzolo, 100 cm³). 75

ESEMPIO 2

20 Si opera come nell'esempio 1, ma con diacetilacetato di cobalto, che si scioglie in 100 cm³ di benzolo, a temperatura ambiente, in un pallone a 3 colli da 250 cm³, munito di agitatore, in atmosfera di azoto. 80

25 A questa soluzione viene aggiunto monoclورو di dietil-alluminio, nella quantità indicata in Tabella 2. 85

Dopo un minuto si fa gorgogliare sotto agitazione butadiene alla velocità di circa 30 g per ora, regolando la temperatura interna intorno ai 15°C, mediante raffreddamento con bagno di acqua e ghiaccio.

Si arresta la reazione, dopo un'ora, con metanolo, indi si procede alla coagulazione e purificazione del polimero.

I risultati ottenuti, a parità di altre condizioni, usando quantità decrescenti di diacetilacetato di cobalto sono riportati in tabella 2.

30 T A B E L L A 2 90

35	Analisi I.R. del polimero							95
	Co diacetilacetato moli	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl moli	T. °C	1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %	Conversione %	
40	0,00195	0,0164	15	71	10	19	96	100
	0,000155	0,005	15	92,5	4,3	3,2	81	
	0,0001	0,005	15	95	2,7	2,3	75	
	0,000012	0,005	15	95,5	2	2,5	70	
	0,000008	0,005	15	97	1,2	1,8	43	

45 (solvente : benzolo, 100 cm³). 105

ESEMPIO 3

Si opera con la stessa procedura e nelle stesse condizioni di cui all'esempio n. 1 usando però diacetilacetato di nichel e

0,0045 moli di monoclورو di dietil-alluminio.

I risultati ottenuti usando, a parità di altre condizioni, quantità decrescenti del composto di nichel sono riportati in tabella 3.

50 T A B E L L A 3 110

55	Analisi I.R. del polimero							115
	Co diacetilacetato moli	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl moli	T. °C	1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %	Conversione %	
60	0,0004	0,0045	15	82,5	11,5	6	62	120
	0,0002	0,0045	15	90,5	5,5	4	53	
	0,00009	0,0045	15	95	2	3	50	
	0,00002	0,0045	15	95	2,5	2,5	44	

(solvente : benzolo, 100 cm³).

ESEMPIO 4

- 5 g 1 di CoCl₂ sono sospesi in cm³ 100 di n-eptano, ed alla sospensione si aggiungono cm³ 0,75 di tributilfosfina. Si lascia in agitazione per 35', dopo di che si filtra.
- 10 La soluzione ottenuta, che contiene disciolte moli 0,0004 di CoCl₂ e moli 0,0008 di fosfina, viene posta nel pallone di reazione, da 250 cm³; si aggiungono quindi cm³ 0,5 di Al(C₂H₅)₂Cl.
- 15 Sotto agitazione, e mantenendo la temperatura a 15° circa, si fanno gorgogliare g 30 di butadiene, in 50'. La reazione viene quindi arrestata mediante introduzione di cm³ 20 di metanolo e il polimero ottenuto viene trattato come descritto negli esempi precedenti.

Polimero ottenuto g 12.
 All'analisi IR: 1,4 cis 77%
 1,4 trans 12%
 1,2 11%

T A B E L L A 4

Soluzione clorurato di cobalto-tributilfosfina c.c.	Solvente cm ³	Butadiene g	Polimero			
			g	analisi all'I.R.		
				1,4-cis %	1,4-trans %	1,2 %
5	100 (**)	25	10	94	tracce	5,9
10	100 (*)	20	9	95	2.3	2.7

(*) benzolo
 (**) n-eptano

RIVENDICAZIONI

1. - Nel procedimento di polimerizzazione del butadiene ad alti polimeri di struttura regolare, mediante catalizzatori solubili a base di composti di metalli dell'8° gruppo del sistema periodico, specie del cobalto e del nichel, e di composti metallorganici, specie alogenuri di alluminio dialchile, in presenza di un solvente idrocarburico, il perfezionamento che consiste nell'indirizzare la polimerizzazione verso la produzione di polimeri a struttura sostanzialmente 1,4-cis mediante regolazione della concentrazione del composto del metallo dell'8° gruppo nel solvente.
2. - Il perfezionamento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, operando con catalizzatori a base di un composto del cobalto o del nichel, si usa una concentrazione del composto stesso corrispondente a 1 millimole per litro o meno.
3. - Il perfezionamento come da rivendicazioni precedenti applicato all'impiego di catalizzatori ottenuti da un acetilacetato di cobalto o di nichel e da un cloruro di alluminio dialchile.
4. - Il perfezionamento come da rivendicazioni 1 e 2, applicato all'impiego di catalizzatori ottenuti da un sale di cobal-

ESEMPIO 5

In cm³ 100 di n-eptano si sospendono g 0,6 di CoCl₂ e si aggiungono cm³ 0,1 di tributilfosfina (moli 0,0004). La sospensione viene tenuta in reazione per 24 ore sotto agitazione e quindi filtrata. Da questa soluzione, 10 cm³ della quale contengono 7,12.10⁻⁶ moli di cobalto e 1,4.10⁻⁵ di fosforo, vengono prelevate quantità variabili, che si diluiscono in un palloncino da 250 cm³, con quantità variabili di n-eptano anidro o di benzolo, infine si aggiungono 5 cm³ di monocloruro di alluminio dietile.

Sotto agitazione, e mantenendo la temperatura tra 15-20°C, si fa quindi gorgogliare lentamente butadiene alla velocità di circa 30 g/ora.

L'arresto della polimerizzazione ed il successivo trattamento del polimero seguono le stesse modalità espresse negli esempi precedenti.

Variando la diluizione del complesso di cobalto si ottengono i risultati esposti nella Tabella 4.

to o nichel reso solubile mediante formazione di complessi, per es. con fosfine, e da cloruro di alluminio dialchile.

5. - Alti polimeri del butadiene, costi-

tuiti da macromolecole sostanzialmente a struttura 1,4-cis, ottenuti secondo il procedimento perfezionato di cui alle rivendicazioni precedenti.

Prezzo L. 200