

REPUBBLICA ITALIANA

MINISTERO
DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 601432

— Classe u 217 C 08 d

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Lido Porri, Italo Pasquon, Adolfo Zambelli

Data di deposito: 27 novembre 1958
Data di concessione: 20 gennaio 1960

Perfezionamenti nel procedimento di polimerizzazione del butadiene a polimeri sostanzialmente 1,4-cis

Il presente brevetto si riferisce a perfezionamenti nel procedimento per la preparazione di polimeri del butadiene a struttura sostanzialmente 1,4-cis. Più particolarmente si riferisce a perfezionamenti che consentono di ottenere un polimero a peso molecolare medio determinato avente una distribuzione ristretta dei pesi molecolari.

5 In precedenti brevetti della richiedente è stato descritto un procedimento per la preparazione di polibutadiene sostanzialmente 1,4-cis mediante l'impiego di catalizzatori solubili a base di metalli dell'8° gruppo e di composti metallorganici. I catalizzatori rivendicati permettono di ottenere, con alte rese, polimeri che, per il loro elevato tenore in unità 1,4-cis, sono capaci di cristallizzare spontaneamente a temperature inferiori a 0°C, e sotto stiro a temperature più alte, evitando così l'impiego di processi di frazionamento a bassa temperatura, che erano stati in precedenza considerati necessari per ottenere polimeri del butadiene a concatenamento 1,4-cis cristallizzabili.

10 Le proprietà di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente, il basso valore del modulo elastico per piccole deformazioni, la bassa isteresi elastica e gli alti

carichi di rottura fanno del polibutadiene sostanzialmente 1,4-cis (del 95%) il polimero sintetico di un monomero diverso dall'isoprene le cui caratteristiche più si avvicinano a quelle della gomma naturale. Esso risulta anche migliore della gomma naturale per quanto riguarda le proprietà elastiche a bassissime temperature.

15 E' noto però, a chi è esperto nell'arte, che le proprietà elastomeriche e la resistenza a trazione di un polimero amorfo vulcanizzabile dipendono non solo dalla flessibilità della catene e dalla proprietà di cristallizzare sotto stiro (proprietà entrambe possedute in alto grado dal polibutadiene 1,4-cis) ma anche da altre caratteristiche, quali il peso molecolare medio ed in particolare la distribuzione dei pesi molecolari.

20 In generale i polimeri aventi peso molecolare medio basso, e quelli contenenti porzioni elevate di componenti a basso peso molecolare presentano bassi carichi di rottura, elevati scorrimenti viscosi e relativamente basse rese elastiche. Polimeri invece a pesi molecolari molto alti presentano difficoltà di lavorazione e di miscela con altri ingredienti, e forniscono mescole aventi scarsa adesività.

25 Nel caso di sostanze facilmente degra-

dabili, come la gomma naturale, il fatto che i polimeri presentino pesi molecolari molto alti non è un inconveniente grave, poichè il peso molecolare può essere ridotto attraverso trattamenti termici e meccanici. Durante questi trattamenti si ha una parziale ossidazione che provoca una graduale demolizione delle catene; questa generalmente si verifica in grado maggiore sulle catene più lunghe, con conseguente abbassamento del peso molecolare medio, che può così essere regolato entro certi limiti, allo scopo di migliorare la lavorabilità del prodotto. Nel caso del polibutadiene 1,4-cis, i sopraindicati trattamenti, che sono efficaci nel caso della gomma naturale, non forniscono risultati altrettanto soddisfacenti, a meno di non prolungare per un tempo lunghissimo la permanenza nel mescolatore, il che richiede l'immobilizzo costoso di apparecchiature ed un notevole consumo di energia. D'altra parte, nella produzione diretta di polimeri a pesi molecolari medi tali da acconsentire una facile lavorabilità si ha in generale simultanea formazione di una notevole quantità di polimeri a basso peso molecolare, che peggiorano le caratteristiche meccaniche dei vulcanizzati ottenibili.

Appare quindi evidente l'importanza pratica di un procedimento che consenta di ottenere un polimero avente, insieme con un peso molecolare medio desiderato, una distribuzione dei pesi molecolari la più ristretta possibile. Questo risultato non era praticamente raggiungibile con i procedimenti fin qui descritti per la polimerizzazione del butadiene.

Noi abbiamo trovato che con i catalizzatori solubili il cui impiego è stato rivendicato in precedenti brevetti, è possibile, operando in opportune condizioni e con particolari accorgimenti, regolare a volontà, oltre al peso molecolare medio, anche la distribuzione dei pesi molecolari dei polibutadieni ottenuti; in particolare è possibile ottenere polimeri aventi, oltre al peso molecolare medio desiderato, una distribuzione dei pesi molecolari così ristretta da poter essere considerati praticamente come mono-dispersi.

Questo interessante risultato è ottenuto operando in particolari condizioni nella preparazione del catalizzatore e seguendo un ordine determinato nel mettere a contatto il catalizzatore col monomero.

Secondo un aspetto dell'invenzione, la soluzione idrocarburica ottenuta mescolando la soluzione di un composto di

un metallo dell'8° gruppo con quella di un composto metallo alchilico, secondo le modalità già note, viene fatta stagionare per un certo tempo in particolari condizioni, più sotto descritte. Quando si usi, in particolare, un composto di cobalto solubile negli idrocarburi e un alluminio monocloro-di-alchile, si opera come segue:

a) si mescolano le due soluzioni contenenti l'alluminio alchile ed il composto di cobalto, nei rapporti e quantità indicati in precedenti brevetti della richiedente, e che sono di nuovo specificati negli esempi che seguono;

b) la soluzione limpida così ottenuta viene lasciata stagionare per un tempo più o meno lungo. La durata della stagionatura dipende da diversi fattori, principalmente dalla temperatura a cui si opera; essa può variare anche in dipendenza del particolare composto di cobalto usato e del rapporto fra le quantità di alluminio monocloro-dialchile e composto di cobalto.

In generale si può dire che a temperatura ambiente (18°C) è necessaria una stagionatura di almeno 15', che dovrà essere prolungata se si operi a temperatura più bassa, e che a parità di temperatura si dovrà in generale aumentare la durata della stagionatura col diminuire del rapporto Al/Co nella miscela.

L'optimum della stagionatura può essere determinato in modo esatto per via colorimetrica. Infatti, mescolando i reagenti si ha subito una decolorazione rispetto al colore iniziale della soluzione del composto di cobalto; mentre appare poi una colorazione gialla paglierina, che aumenta di intensità col tempo.

Il tempo di stagionatura corrisponde a quello occorrente per giungere ad una costanza del coefficiente di assorbimento di tale colore.

Tempi di stagionatura molto lunghi devono essere evitati perchè causano una diminuzione dell'attività catalitica che è accompagnata da un annerimento della soluzione con separazione di fase solida.

In genere la stagionatura potrà essere eseguita a temperature inferiori a 50° e preferibilmente comprese fra 0° e 30°C. Secondo un altro aspetto dell'invenzione, il catalizzatore così ottenuto, dopo stagionatura, viene messo a contatto in brevissimo tempo con tutto il butadiene da polimerizzare. Si è infatti osservato che, pur preparando il catalizzatore secondo il metodo della presente invenzione, qua-

lora si usi monomero di purezza industriale e si aggiunga il monomero gradualmente, nel corso della polimerizzazione, alla soluzione del catalizzatore, i risultati ottenuti non sono soddisfacenti per quanto riguarda la distribuzione dei pesi molecolari del polimero, che risulta piuttosto larga.

Soltanto se la polimerizzazione viene effettuata mettendo a contatto in una sola volta il catalizzatore con tutto il butadiene da polimerizzare, il polimero che si ottiene ha una distribuzione ristretta dei pesi molecolari.

Quando la polimerizzazione del butadiene sia condotta in continuo, con alimentazione continua del butadiene e del catalizzatore, la corrente di soluzione del catalizzatore viene addizionata alla corrente del monomero in un mescolatore precedente l'apparecchio di polimerizzazione o nella tubazione che conduce a questo apparecchio, così che il catalizzatore ed il monomero siano perfettamente miscelati all'inizio della polimerizzazione. Operando in questo modo, con determinate concentrazioni di catalizzatore e con conversioni prestabilite, seguendo per il resto le modalità operative già note da precedenti brevetti, è possibile ottenere polimeri il cui peso molecolare dipende (a parità di altre condizioni) soltanto dal tempo di polimerizzazione e che, per pesi molecolari medi superiori ad alcune migliaia, risulta praticamente monodisperso. Infatti, polimeri dal peso molecolare dell'ordine di grandezza per esempio delle centinaia di migliaia, sottoposti a frazionamento, sono risultati costituiti almeno per il 95% da macromolecole di peso molecolare praticamente eguale; quest'ultimo d'altra parte può essere regolato a piacere, regolando il tempo di polimerizzazione.

L'andamento della polimerizzazione, quando si prepari il catalizzatore e lo si metta a contatto col monomero secondo l'invenzione, come sopra esposto, e come sarà più in dettaglio illustrato negli esempi, è assai diverso dall'andamento che si ha operando secondo la tecnica sin qui nota. Ciò è particolarmente evidente da un esame della cinetica di polimerizzazione con catalizzatore stagionato secondo l'invenzione, o non stagionato.

Un tipico confronto è dato dalle figure 1 e 2 dove la quantità in grammi di polimero formato è riportato in ordinate in funzione del tempo di polimerizzazione, riportato in ascisse in ore.

La figura 1 riporta i risultati ottenuti operando a 0°C con 12,5 g di butadiene, 1,1 10⁻³ g di Co e 1 cc di cloruro di alluminio dietile in 260 cc di toluolo, impiegando il catalizzatore immediatamente appena messi a contatto i due componenti. Le varie curve rappresentano: (A) la conversione del monometro in polimero col variare del tempo di polimerizzazione, (B) la variazione della velocità istantanea di polimerizzazione col tempo, (C) la variazione della velocità di polimerizzazione col tempo riportata con una relazione di proporzionalità alla concentrazione iniziale del butadiene.

La curva (B) è stata ottenuta per derivazione grafica della curva (A). La curva (C) è stata ottenuta dalla (B) riportando le velocità istantanee alle velocità che si avrebbero se la concentrazione del butadiene fosse mantenuta costante nel tempo; quest'ultima operazione è lecita perchè è stato dimostrato che con questi catalizzatori la velocità di polimerizzazione è direttamente proporzionale alla concentrazione del butadiene. La curva (C) indica che la velocità di polimerizzazione aumenta gradualmente dall'inizio fino ad assumere, dopo un tempo indicato in figura con t_i (tempo di induzione), un valore costante che viene mantenuto fino a quando la polimerizzazione non viene volontariamente interrotta per aggiunta di metanolo. L'esistenza del periodo di induzione indica che i complessi catalitici attivi nella polimerizzazione non si formano tutti fin dall'inizio, ma che essi si formano gradualmente e che si ha formazione completa solo dopo il tempo t_i . Le varie catene polimeriche, originandosi in tempi diversi e proseguendo poi con la stessa velocità di accrescimento, hanno necessariamente peso molecolare diverso.

La figura 2 riporta i risultati ottenuti con un analogo catalizzatore, stagionato però per 30' a 18°C, prima di essere messo a contatto col monomero. Le curve di questa figura, che hanno significato analogo a quelle corrispondenti della figura 1, mostrano che col catalizzatore stagionato si ha invece una velocità di polimerizzazione praticamente costante sin dall'inizio della polimerizzazione. Le catene polimeriche, originandosi in pratica contemporaneamente, hanno, dopo un certo tempo di regolare accrescimento, lunghezze praticamente eguali. La stagionatura del catalizzatore ha in conclusione il pratico effetto di eliminare il periodo di induzione e con esso la disper-

sione di pesi molecolari che ne deriva, rendendo possibile l'ottenimento di polimeri praticamente monodispersi.

Per quanto riguarda la influenza del modo di porre a contatto il catalizzatore col monomero sulle caratteristiche del polimero, notiamo quanto segue.

Nel butadiene comunemente usato esistono impurezze (tiocomposti, composti acetilenici, umidità, ossigeno), capaci di reagire col catalizzatore, distruggendone l'attività catalitica. Butadiene assolutamente puro può essere preparato solo attraverso processi assai laboriosi e costosi, come per esempio la decomposizione del suo solfone, operando con speciali cautele, ma un monomero così prodotto, dato il suo costo elevatissimo, non ha alcuna possibilità d'impiego industriale. Il butadiene usato industrialmente, per quanto venga purificato attraverso vari processi, non è mai completamente esente da impurezze, che agiscono distruggendo i complessi catalitici.

Quando il butadiene da polimerizzare viene messo in contatto tutto insieme con il catalizzatore, una parte di quest'ultimo viene subito distrutta dalle impurezze presenti nel monomero; la rimanente parte dà inizio alla formazione di catene polimeriche, la cui crescita procede indisturbata fino a quando la polimerizzazione non viene volutamente arrestata per decomposizione del catalizzatore (ad esempio aggiunta di metanolo). Trattandosi di catalizzatori solubili costituiti da molecole tutte eguali, queste risultano tutte egualmente attive e stabili, cosicché il peso molecolare dipende soltanto dal tempo di polimerizzazione e dalla concentrazione del monomero.

Quando invece il monomero viene aggiunto gradualmente, durante il corso della polimerizzazione, alla soluzione del catalizzatore, man mano che il butadiene viene introdotto una parte del catalizzatore viene distrutta per effetto delle impurezze presenti nel monomero e si ha così un arresto della crescita di alcune catene e quindi la formazione di prodotti a peso molecolare variabile, a seconda del periodo di vita del complesso catalitico attivo distrutto.

Quando si operi nel modo indicato, cioè introducendo fin dall'inizio tutto il butadiene a contatto col catalizzatore, si è osservato che in breve tempo le impurezze sono distrutte e che successivamente ha luogo solo la reazione di accrescimento della catena e non la reazione

di terminazione. Il peso molecolare, qualora si operi a temperatura costante ed a concentrazione costante di catalizzatore, risulta proporzionale al tempo di polimerizzazione ed alla concentrazione del monomero o, il che è equivalente, alla quantità di monomero polimerizzato.

E' così chiaro come il metodo operativo secondo il presente trovato possa condurre alla produzione di polimeri aventi le desiderabili caratteristiche sopra indicate, che si prestano meglio di quelli preparati secondo i procedimenti descritti in precedenza alla preparazione di elastomeri pregiati.

Negli esempi riportati più avanti il metodo sarà descritto con qualche maggiore dettaglio; negli esempi stessi si sono usati esclusivamente catalizzatori di cobalto diacetilacetato (CoAc.) o da complesso cloruro cobaltoso-piridina, con cloruro di alluminio dietile. Risultati analoghi si riscontrano tuttavia anche quando si operi con altri catalizzatori solubili a base di composti di metalli dell'8° gruppo e composti metallo-alchilici, che secondo quando rivelato in precedenti brevetti della richiedente sono atti a polimerizzare il butadiene a polimeri a struttura sostanzialmente 1,4-cis.

Si è notato che i catalizzatori stagionati secondo quanto precedentemente indicato non sono in genere stabili per un tempo indefinito a temperatura ambiente; essi tendono infatti ad alterarsi in un tempo che può variare da alcune ore a più giorni a seconda del particolare composto di cobalto usato e dalla temperatura.

Ciò può costituire un inconveniente, perchè in pratica può essere necessario conservare i catalizzatori stagionati per un tempo notevolmente lungo prima dell'impiego.

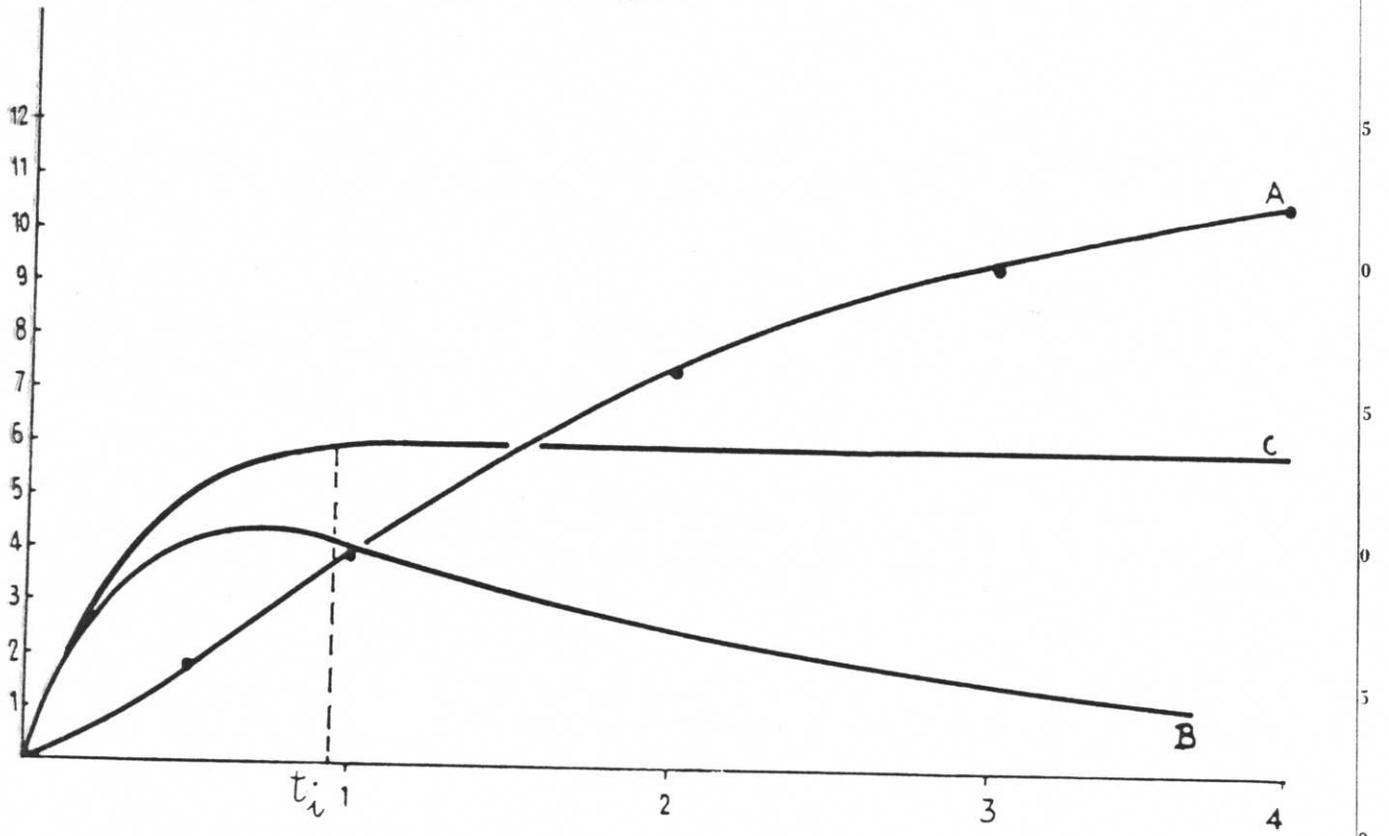
E' stato ora trovato, e questo costituisce un ulteriore aspetto dell'invenzione, che è possibile stabilizzare i catalizzatori stagionati, ritardando notevolmente la velocità di alterazione, mediante aggiunta ai medesimi di piccole quantità di sostanze che possono coordinarsi con i composti a bassa valenza del cobalto, in maniera però meno stabile del butadiene, così da poter essere facilmente sostituiti da questo.

Fra queste sostanze citiamo in primo luogo certi idrocarburi alifatici o nafte-nici contenenti doppi legami preferibilmente non coniugati, per esempio l'acetilene, il propilene e altre olefine alifatiche, il cicloesene, etc. Altre sostanze

12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

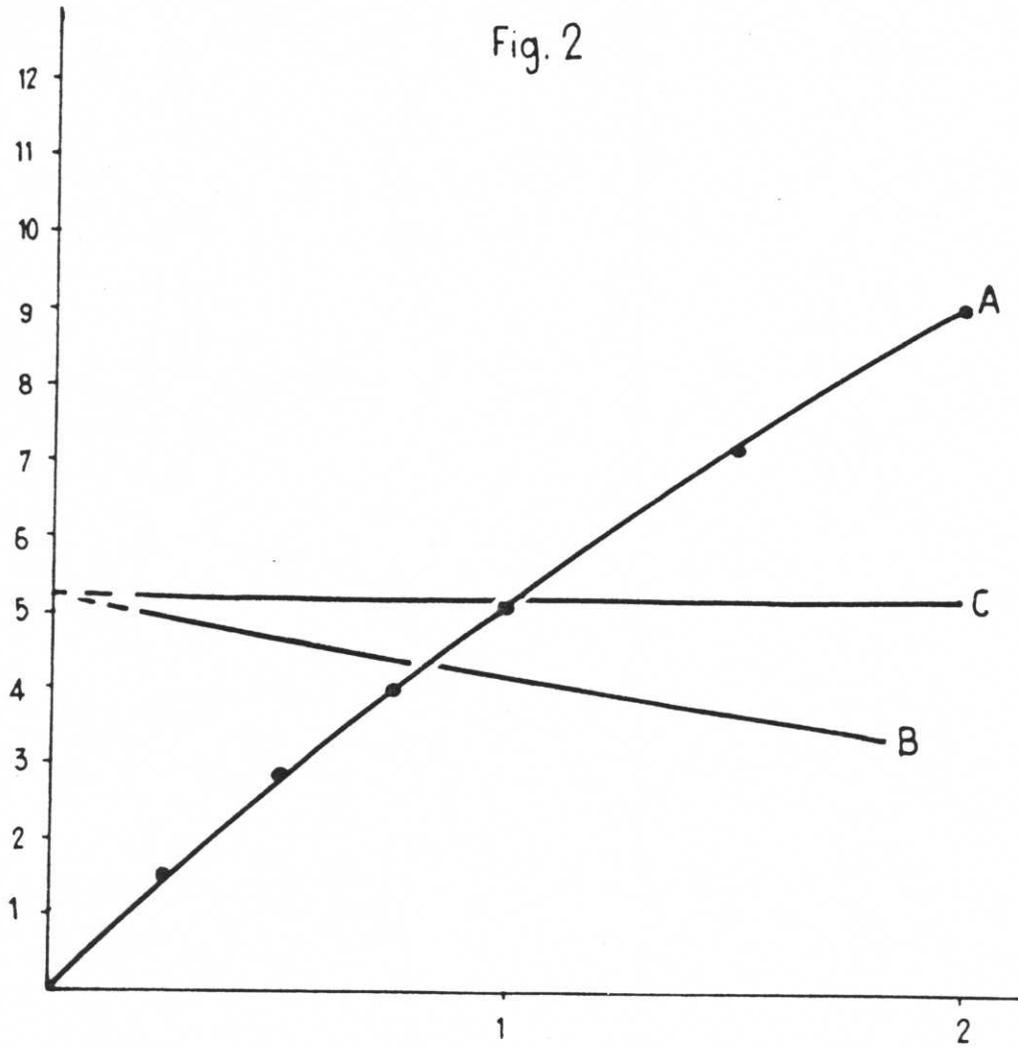
601432

Fig.1



601432

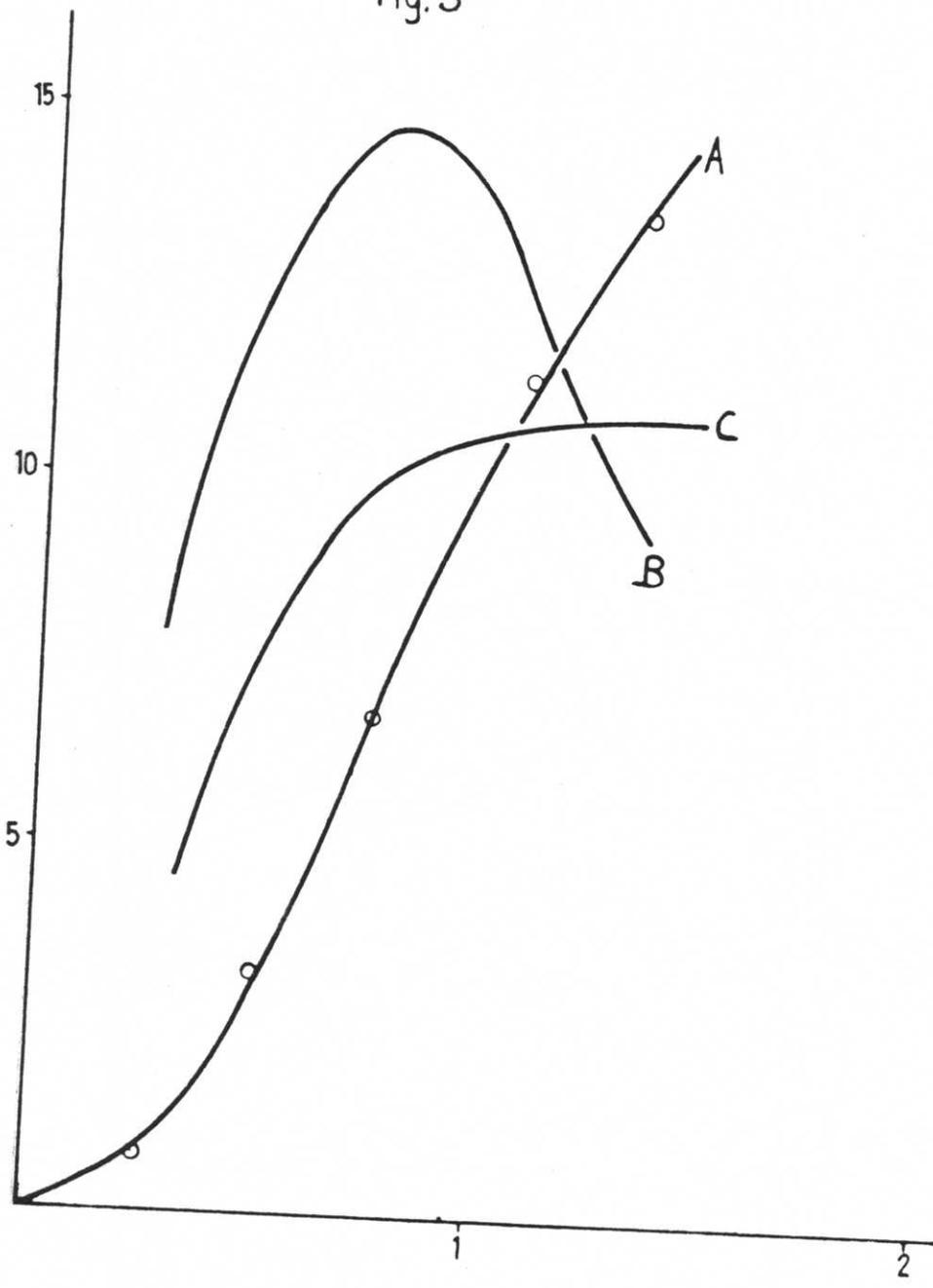
Fig. 2



5
0
5
0
5
00
05
10
15
20

601432

Fig. 3



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
100
105
110
115
20

che possono agire nel senso indicato sono donatori di elettroni del tipo degli eteri, della piridina ed altre basi analoghe, fosfine, etc.

L'aggiunta di queste sostanze rende possibile la conservazione del catalizzatore anche a temperature relativamente elevate (30-35°) senza che si abbia sensibile alterazione, nel tempo successivo alla stagionatura medesima, delle caratteristiche di attività dei catalizzatori stessi.

La quantità di sostanza stabilizzatrice da aggiungere alla soluzione contenente il prodotto di reazione tra alluminio alchile e composto di cobalto deve essere contenuta in limiti molto ristretti.

Nel caso si usi etilene, ne sono in genere sufficienti meno di 0,2 moli per litro di soluzione. E' anzi utile che la quantità di composto insaturo aggiunto non sia superiore a questo limite, perchè altrimenti si verificano in quantità sensibile fenomeni di « chain transfer » che portano ad un arresto nella crescita delle catene con formazione di catene nuove; questo fenomeno di « chain transfer » interviene sulle catene in accrescimento in modo casuale, dando luogo ad un polimero avente una distribuzione statistica (e quindi polidispersa) dei pesi molecolari.

E' interessante notare che il presente trovato rende possibile ottenere anche polimeri contenenti un numero qualsivoglia di frazioni aventi ciascuna il peso molecolare desiderato. A tale scopo è sufficiente avviare la polimerizzazione (in presenza della totalità del butadiene da polimerizzare) con una quantità nota di catalizzatore preformato, aggiungendo poi, ad intervalli di tempo opportuni, ulteriori quantità note di catalizzatore preformato.

Supponiamo per esempio di voler ottenere un polimero costituito da 3 frazioni in cui i pesi molecolari stiano nel rapporto 1 : 2 : 3 e le cui quantità stiano rispettivamente nel rapporto 1 : 1 : 1. E' sufficiente a tale scopo operare nel modo seguente:

- avviare la polimerizzazione con una quantità q di catalizzatore preformato
- dopo aver polimerizzato la quantità Q di butadiene, introdurre nel sistema reagente una ulteriore quantità $1,5 q$ di catalizzatore preformato
- dopo aver polimerizzato una ulteriore quantità $3,5 Q$ di monomero, introdurre un'ultima quantità $3 q$ di catalizzatore preformato
- dopo aver polimerizzato una ulteriore quantità $5,5 Q$ di monomero, interrom-

pere la reazione.

Il tempo occorrente per ottenere le quantità sopraindicate può essere praticamente controllato o mediante misure di viscosità o di peso specifico od altre proprietà fisiche delle soluzioni, o mediante determinazione del calore svolto dalla reazione.

Gli esempi che seguono illustrano i metodi operativi sopra descritti.

ESEMPIO 1

Si esegue una serie di prove di polimerizzazione del butadiene in un pallone da 500 cc munito di agitatore a tenuta e di imbuto gocciolatore.

Tutte le operazioni vengono effettuate in assenza di aria, sotto azoto.

Si introducono nel pallone g 25 di butadiene al 99% e 210 cm³ di toluolo; nell'imbuto gocciolatore si pongono 50 cm³ di toluolo, 0,6 cm³ di cloruro di Al dietile, e $2,29 \times 10^{-3}$ g di diacetil acetato di cobalto.

Si mantiene la soluzione nell'imbuto per 30' a 18° e poi la si introduce nel pallone che è raffreddato a 0°C.

Si fanno diverse prove con durate diverse di polimerizzazione, sempre a 0°C; la soluzione del polimero viene coagulata con metanolo e il polimero viene essiccato e pesato.

La quantità in grammi di polimero ottenuto in funzione del tempo di polimerizzazione è riportata nella figura 2, curva A.

Derivando graficamente la A, si ottiene la curva B (velocità istantanea di polimerizzazione); da questa (moltiplicando per

25 - polim. ottenuto in g.) si

ottiene la curva C, che rappresenta l'andamento della velocità di polimerizzazione a concentrazione costante di butadiene.

Dall'andamento della curva C si può rilevare che la velocità di polimerizzazione è praticamente costante sin dall'inizio. (Nella figura, in ascisse è il tempo di polimerizzazione in ore, e in ordinate la quantità totale di polimero ottenuta nel tempo di polimerizzazione, per la curva A, e la quantità di polimero ottenuta per unità di tempo per le curve B e C). In una seconda serie di prove si introducono nel pallone g 12,5 di butadiene al 99%, 1 cm³ di cloruro di Al dietile, e 210 cm³ di toluolo, mentre nell'imbuto gocciolatore si pone la soluzione di g 4,8 10^{-3} di diacetil acetato di cobalto in 50 cm³ di to-

luolo. La soluzione viene introdotta dall'imbutto nel pallone, dando inizio alla polimerizzazione che viene condotta a 0°C.

5 Conducendo più prove con durate diverse di polimerizzazione, e operando per il resto come indicato precedentemente, riportando in diagramma le quantità di polimero ottenuto in funzione del tempo di polimerizzazione, si ottiene la curva A della figura 1.

10 Le curve B e C della stessa figura 1 sono derivate da A analogamente a quanto detto per la figura 2.

15 Risulta chiaro come, in assenza di stagionatura del catalizzatore, si abbia un notevole periodo di induzione della polimerizzazione.

20 Risultati analoghi a questi ultimi si ottengono anche operando con un catalizzatore a base di cloruro cobaltoso-piridina, anziché di diacetil acetato di cobalto.

25 Si opera come già indicato precedentemente, introducendo nel pallone 17,6 g di butadiene al 99%, cm³ 210 di toluolo, e cm³ 1 di cloruro di Al dietile, e nell'imbutto gocciolatore 50 cm³ di una soluzione in toluolo del complesso cloruro di cobalto piridina, corrispondente a g. $1,2 \times 10^{-3}$ di cobalto. La soluzione viene introdotta dall'imbutto nel pallone, dando inizio alla polimerizzazione, che viene condotta a 0°C. Eseguito più prove con durate diverse di polimerizzazione, si ottengono risultati che possono essere riportati in una curva analoga a quella A della fig. 1.

30 Risultati insoddisfacenti, dal punto di vista della distribuzione dei pesi molecolari del polimero, si ottengono anche miscelando i componenti del catalizzatore separatamente, in assenza del monomero, e poi aggiungendo, senza procedere a stagionatura, la miscela in una sola volta al butadiene da polimerizzare.

35 Si pongono nell'imbutto gocciolatore g $4,8 \times 10^{-3}$ di diacetil acetato di cobalto, disciolto in cm³ 70 di toluolo e vi si aggiunge 1 cm³ di cloruro di Al dietile. Subito dopo la soluzione viene introdotta nel pallone di reazione in cui si trovano 200 cm³ di toluolo e g. 25,6 di butadiene al 99%. L'andamento della polimerizzazione è riportato dalle curve della fig. 3 che hanno significato analogo a quelle delle figg. precedenti.

ESEMPIO 2

Si opera con le quantità di reagenti che seguono:

Nel pallone di polimerizzazione, g 25 di butadiene al 99% e 210 cm³ di toluolo.

Nell'imbutto gocciolatore: cm³ 50 di toluolo, 0,6 cm³ di cloruro di Al dietile e g $2,29 \times 10^{-3}$ di diacetil acetato di cobalto.

65 Si conduce la polimerizzazione per due ore e mezza a 0°C, ed il polimero ottenuto viene frazionato seguendo il metodo descritto da C.A. Bower, J. Chem. Soc. 1956/2352, ottenendo 60 frazioni.

70 Dal frazionamento si deduce che le frazioni dalla sesta in poi (corrispondenti a circa il 95% del polimero) hanno una viscosità intrinseca, misurata in toluolo a 30°C, compresa fra 6 e 6,4.

75 Se si opera con le stesse quantità di reagenti senza invecchiamento del catalizzatore e conducendo la polimerizzazione per 1 ora a 0°C, frazionando il polimero come detto sopra si trova che esso è fortemente disperso, la $[\eta]$ delle singole frazioni variando con continuità da bassi valori a valori di 2 circa.

ESEMPIO 3

85 Ad una soluzione contenente g $2,4 \cdot 10^{-3}$ di cobalto diacetilacetato e cm³ di alluminio dietilmonocloruro in cm³ 50 di toluolo vengono aggiunti g 0,3 di etilene. La soluzione, dopo essere stata tenuta a 15°C per 70 ore è ancora cataliticamente stabile.

RIVENDICAZIONI

95 1) Nel procedimento per la polimerizzazione del butadiene ad alti poteri sostanzialmente 1,4-cis mediante impiego di catalizzatori solubili a base di composti di metalli dell'8° gruppo e composti metallo-alchilici, in particolare di composti del cobalto ed alogenuri di alluminio dialchile, i perfezionamenti consistenti nel: a) stagionare la miscela dei componenti del catalizzatore a temperatura inferiore a 50° e preferibilmente compresa fra 0° e 30°C, prima di usarla nel processo di polimerizzazione; b) nell'aggiungere la soluzione del catalizzatore così stagionato al butadiene da polimerizzare in modo tale che tutto il catalizzatore sia miscelato col butadiene stesso prima che abbia inizio la polimerizzazione, ottenendo così un polimero avente una distribuzione molto ristretta dei pesi molecolari.

100 105 110 115 120 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che come composto di un metallo dell'8° gruppo si impiega acetilacetato di cobalto e la stagionatura del catalizzatore viene

effettuata tra 0 e 30°C per un tempo non inferiore a 15'.

3) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore stagionato viene stabilizzato per aggiunta di una piccola quantità di una sostanza stabilizzatrice, scelta fra le sostanze capaci di coordinarsi con i composti a bassa valenza di metalli dell'8° gruppo, in particolare del cobalto, in solvente idrocarburo, formando complessi in cui tali sostanze possono essere spostate dal butadiene.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la sostanza stabilizzatrice viene scelta fra etilene, alfa-olefine alifatiche superiori, cicloesene, eteri, piccole quantità di basi azotate e fosfatice.

5) Procedimento come da rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la sostanza stabilizzatrice è etilene, usato in quantità comprese fra 0,1 e 0,25 moli per litro di soluzione del catalizzatore.

6) Procedimento per la polimerizzazione del butadiene a polimeri sostanzialmente 1,4-cis, mediante catalizzatori solubili a base di composti del cobalto a valenza inferiore alla massima ed alogenuri di

alluminio dialchile, caratterizzato come segue: la miscela dei due ingredienti del catalizzatore in un solvente idrocarburo inerte viene stagionata a temperatura compresa fra 0°-30° per un tempo non inferiore a 15'; il catalizzatore così ottenuto viene poi messo a contatto tutto insieme col butadiene da polimerizzare, disciolto in solvente inerte, conducendo poi la polimerizzazione a temperatura compresa fra -20°C e +50°C sino ad ottenimento di un polimero a peso molecolare desiderato.

7) Procedimento per la polimerizzazione del butadiene a polimeri sostanzialmente 1,4-cis, ed aventi una dispersione prefissata del peso molecolare, mediante catalizzatori stagionati, solubili, a base di composti del cobalto ed alogenuri di alluminio alchile, secondo quanto descritto e quanto rivendicato nelle rivendicazioni precedenti.

8) Polimeri del butadiene a struttura sostanzialmente 1,4-cis, aventi una distribuzione molto ristretta dei pesi molecolari, ottenuti secondo il procedimento perfezionato di cui alle precedenti rivendicazioni.

Allegati 3 fogli di disegni

Prezzo L. 400