

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **611230**

- classe

C 08d

U 236

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

Data di deposito: 24 aprile 1959

Data di concessione: 22 ottobre 1960

Copolimeri del butadiene-1,3 con isoprene e procedimento per la loro preparazione

In precedenti brevetti della Richiedente è stato descritto l'impiego di catalizzatori solubili, ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e complessi di cobalto, per la preparazione di polimeri del butadiene aventi struttura sostanzialmente 1,4-cis. I catalizzatori rivelati in tali brevetti permettono di polimerizzare anche diolefine coniugate diverse dal butadiene, per esempio l'isoprene. E' stato però notato che da quest'ultimo monomero non si ottengono, almeno nelle condizioni ordinarie, polimeri molto ricchi in unità 1,4-cis, come nel caso del butadiene; i poliisopreni ottenuti a temperatura ambiente risultano generalmente costituiti da macromolecole aventi unità 1,4 (circa 55%) ed unità 3,4 (circa 45%).

La velocità di polimerizzazione dell'isoprene con detti catalizzatori è inoltre decine di volte più bassa di quella del butadiene, a parità di temperatura.

Mediante i catalizzatori sopradetti è possibile preparare copolimeri del butadiene con isoprene. Tuttavia non era stato possibile ottenere sinora copolimeri contenenti elevate proporzioni di isoprene nella macromolecola; nei copolimeri sinora ottenuti, contenenti sino a circa il 10% di isoprene, le unità di questo monomero presentavano varie strutture, con preponderanza delle strutture 1,4

-cis e 3,4.

Noi abbiamo trovato (e questo costituisce il primo aspetto di questa invenzione) che operando in opportune condizioni, impiegando in particolare monomeri esenti da idrocarburi acetilenici, allenici e da composti solforati, partendo cioè da monomeri praticamente puri, o da miscele contenenti, accanto ai monomeri, praticamente soltanto costituenti inerti rispetto al catalizzatore, come idrocarburi alifatici saturi, od olefinici non polimerizzabili con i catalizzatori in questione, idrocarburi aromatici, azoto o altri gas inerti, la copolimerizzazione mediante tali catalizzatori presenta caratteristiche particolari, non prevedibili, e può condurre facilmente ad ottenere copolimeri aventi la composizione percentuale voluta.

E' noto che quando si copolimerizzano due monomeri, questi ultimi di solito non entrano nel copolimero negli stessi rapporti molari in cui essi si trovano nella miscela di alimentazione, soprattutto nei casi, come quelli considerati, in cui le velocità di omopolimerizzazione dei due monomeri sono molto diverse tra loro. In altre parole se si indicano con $d[M_1]$ e $d[M_2]$ le moli dei due monomeri copolimerizzate in un intervallo di tempo infinitesimo, in cui sono $[M_1]$ e $[M_2]$ le concentrazioni dei monome-

ri non reagiti, si verifica di solito che é

$$5 \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \text{ diverso da } \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Per questo motivo, partendo da una data miscela dei due monomeri, la composizione di questi ultimi varia durante la copolimerizzazione e varia di conseguenza nel tempo la composizione dei copolimeri ottenuti.

15 Copolimeri di composizione costante possono essere preparati, esclusi rarissimi casi (polimerizzazione azeotropica), solo mantenendo costante durante la copolimerizzazione la concentrazione dei due monomeri; cioé 20 può essere ottenuto correggendo continuamente la composizione di alimentazione procede, oppure con altri accorgimenti tecnici, che rendono tutta 25 via laborioso il processo di preparazione.

E' stato ora trovato che, con i catalizzatori da noi impiegati e partendo da monomeri molto puri, come 30 indicato, si può in generale condurre la copolimerizzazione del butadiene coll'isoprene in modo che il rapporto tra le velocità di polimerizzazione dei due monomeri sia praticamente eguale alla loro concentrazione. In tali 35 condizioni i due monomeri entrano nel copolimero esattamente negli stessi rapporti molari in cui si trovano nella miscela di alimentazione; si verifica cioé che é ad ogni 40 istante (usando i simboli sopra indicati).

$$45 \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Ciò consente di eliminare, con evidente vantaggio pratico, gli accorgimenti sopra accennati, che si devono 50 seguire qualora i due monomeri da copolimerizzare, come avviene nella maggior parte dei casi, copolimerizzino con velocità diversa.

55 E' noto a chi é esperto nell'arte che per rappresentare l'andamento di una copolimerizzazione si introducono i coefficienti di reattività dei due monomeri, indicati di solito con r_1 e r_2 ; per la loro definizione rimandiamo a testi 60 specializzati (Cfr. per es. J.P. Flory

Principles of Polymer Chemistry Ed. 1953, pag. 179 e segg.) Nelle polimerizzazioni piú comuni di solito r_1 é diverso da r_2 ed il rapporto r_1/r_2 é in genere dello stesso ordine di grandezza del rapporto v_1/v_2 delle velocità di omopolimerizzazione; nella 65 copolimerizzazione dell'isoprene e del butadiene nelle condizioni da noi trovate si verifica che $r_1 = r_2 = 1$ 70 pur essendo v_1 (velocità di omopolimerizzazione dell'isoprene) decine di volte minore di v_2 (velocità di omopolimerizzazione del butadiene). Questo tipo di copolimerizzazione rappresenta quindi un caso particolare, non prevedibile da quanto noto sulla omopolimerizzazione dei due monomeri. 75

Oggetto della presente invenzione é 80 pertanto un processo per la preparazione dei copolimeri del butadiene-1,3 con isoprene mediante catalizzatori al cobalto, solubili nell'ambiente di reazione, caratterizzato dal fatto che, partendo da monomeri della 85 purezza anzidetta, si ottengono copolimeri la cui composizione percentuale dipende essenzialmente dalla composizione della miscela di monomeri, ed é in pratica molto vicina ad essa. 90

Negli esempi che seguono si riportano prove di copolimerizzazione, che 95 illustrano quanto sopra esposto. La composizione della miscela di alimentazione é stata fatta variare, nelle diverse prove, entro un intervallo notevolmente largo, da circa il 3% a circa il 90% di isoprene. 100

Durante la copolimerizzazione sono stati effettuati, in tempi successivi, prelievi del copolimero formato e questo é stato analizzato mediante spettroscopia nell'infrarosso. 105 I risultati delle analisi dei copolimeri, prelevati dopo successivi intervalli di tempo dall'inizio della copolimerizzazione, risultano praticamente eguali tra loro e indicano inoltre che il copolimero ha composizione molto vicina (entro i limiti di errore dell'analisi IR) a quella della miscela di alimentazione. 110

Per la preparazione di un copolimero di una composizione voluta basta quindi introdurre nel reattore di copolimerizzazione i due monomeri nello stesso rapporto che si desidera nel copolimero. 115

Abbiamo sopra osservato che, mentre gli omopolimeri del butadiene ottenuti con i catalizzatori qui impiegati risultano a configurazione sostanzialmente 1,4-cis (95%), gli omopolimeri dell'isoprene ottenuti con gli stessi catalizzatori hanno struttura mista 1,4 e 3,4, e le unità isopreniche contenute nei copolimeri prima ottenuti con catalizzatori di questo tipo presentano varie strutture, senza decisa prevalenza di una di esse sulle altre. Sorprendentemente, nei copolimeri ottenuti secondo il presente ritrovato, le unità isopreniche copolimerizzate hanno una struttura prevalentemente 1,4-cis, le unità 3,4 essendo in quantità notevolmente inferiore a quella che si riscontra negli omopolimeri prodotti con gli stessi catalizzatori o nei copolimeri precedentemente noti. Ciò costituisce una ulteriore conferma che i prodotti ottenuti sono effettivamente copolimeri e non miscele meccaniche dei due omopolimeri.

Nei copolimeri contenenti basse percentuali di unità isopreniche 10% queste ultime sono per almeno il 95% di configurazione 1,4-cis; nei copolimeri contenenti percentuali più elevate di unità isopreniche (60-70%) si nota un lieve aumento della percentuale di unità isopreniche 3,4, ma quelle 1,4-cis rimangono sempre predominanti (almeno l'80% circa delle unità isopreniche totali).

E' noto che negli elastomeri ottenuti da polimeri diolefinici le proprietà dinamiche (resa elastica, isteresi, ecc.) dipendono anche dalla configurazione delle unità monomeriche e che esse sono migliori quando le unità monomeriche hanno configurazione 1,4 invece che 1,2, oppure 3,4. Da ciò è evidente l'interesse pratico di quanto sopra detto sulla composizione dei prodotti da noi ottenuti.

Le caratteristiche dei copolimeri butadiene-isoprene preparati secondo il presente ritrovato variano col variare della loro composizione percentuale. I copolimeri aventi bassa percentuale di unità isopreniche (3-4%) hanno temperatura di fusione leggermente più bassa di quella del polibutadiene, ma sono ancora capaci di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente. Coll'aumentare del tenore in isoprene si abbassa la tem-

peratura di fusione del copolimero e si ottengono elastomeri non più capaci di cristallizzare sotto stiro.

E' possibile quindi, variando il tenore in isoprene, ottenere prodotti di proprietà notevolmente diverse, adatti a differenti impieghi.

Un aspetto interessante dei copolimeri butadiene-isoprene è costituito dal fatto che alcune caratteristiche sono migliori di quelle dei polimeri ottenuti da solo butadiene. E' noto infatti che i polibutadieni ricchi in unità 1,4-cis, presentano ottime proprietà elastiche e meccaniche; essi però presentano scarsa adesività ed una resistenza alla lacerazione minore di quella della gomma naturale.

E' stato ora trovato che tali proprietà vengono migliorate nei copolimeri ottenuti secondo il presente ritrovato.

Il catalizzatore di polimerizzazione viene preparato seguendo i metodi già descritti nei precedenti brevetti, cioè per reazione, di solito in solvente aromatico, tra il composto di cobalto (per esempio acetilacetato o complessi del tipo cloruro cobaltoso-piridina e $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Il catalizzatore può essere preparato in presenza di uno o di entrambi i monomeri.

La temperatura di polimerizzazione può essere variata entro larghi limiti, tra 100° e -80° circa, preferibilmente tra 50° e $-50^\circ C$. Il metodo pratico di operare non si differenzia da quello già descritto per la omopolimerizzazione del butadiene ed è comunque illustrato nell'esempio allegato.

Esempio

La copolimerizzazione può essere condotta, con le modalità anzidette, come risulta in dettaglio dalla tabella 1.

Descriviamo a titolo di esempio la copolimerizzazione secondo la prova N. 3.

Si opera in un reattore di vetro di 0,5 l, munito di agitatore e imbuto gocciolatore ed in cui l'aria è stata sostituita con azoto anidro.

Nel reattore si pongono:

- toluolo cm^3 140
- butadiene g 19,6

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Copolimerizzazione butadiene - isoprene

TABELLA 1

Prova	Co g. 10 ⁻³	AlEt ₂ Cl cm ³	Toluolo cm	Alimentazione isoprene		T °C	PRELIEVI										Conversione finale %	
				g	% in peso sulla som- ma dei due mo- nomeri		I°		II°		III°		IV°		V°			
							t min.	Isoprene % in peso	t min.	Isoprene % in peso	t min.	Isoprene % in peso	t min.	Isoprene % in peso	t min.	Isoprene % in peso		
1	0,6	1	60	7	90	-15	7.200	90,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
2	4	5	250	28,6	74	0	60	73	240	74	-	-	-	-	-	-	-	26
3	1	2	205	23,2	54	13	90	54	175	52	245	53	360	54	425	53	-	26
4	1	2	215	23	46	13	60	46	80	48	120	48	150	47	180	47	-	17
5	3	3	205	13,6	31	0	60	30	120	30	150	29	180	30	240	29	-	42
6	1	2	250	4,8	10	0	31	7	140	7	-	-	-	-	-	-	-	28
6 bis	9	10	600	1,5	3	0	60	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
7(*)	0,3	1	40	4	50	48	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
8(**)	0,8	4	60	5,3	55	20	45	55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50

(*) Il catalizzatore è stato preparato in presenza di butadiene.

(**) Il catalizzatore è stato preparato a partire da cloruro di cobalto-piridina ed è stato formato in presenza di butadiene. In tutte le altre prove si è usato il Co diacetilacetato

- isoprene g 23,2

- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ cm^3 1

Nell'imbuto gocciolatore si pongono:

5 toluolo cm^3 65

- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ cm^3 1

- cobalto diacetilacetato g 0,0045

Dopo 20' la soluzione del catalizzatore viene introdotta dal gocciolatore nel reattore (termostatico a 13° C) dando inizio alla copolimerizzazione. Dopo 90' dall'inizio viene prelevato dal reattore un campione della soluzione di polimerizzazione, il polimero contenutovi viene coagulato con metanolo e acido cloridrico, lavato con metanolo puro, seccato a temperatura

ambiente sotto vuoto, ed infine inviato all'analisi IR.

Il risultato dell'analisi indica che nel copolimero risulta presente il 54% di isoprene. Analoghi prelievi effettuati dopo 175', 245', 360', 425' dall'inizio della polimerizzazione mostrano che la composizione del copolimeri non cambia nel tempo.

Le altre prove della tabella sono state eseguite analogamente, variando soltanto la composizione dell'alimentazione o il catalizzatore.

Nella tabella 2 sono riportati i risultati dell'analisi all'infrarosso dei copolimeri ottenuti in alcune delle prove elencate nella tabella 1.

TABELLA 2

Analisi dei copolimeri butadiene-isoprene

Prova	Analisi copolimero					
	Isoprene			Butadiene		
	1-4 cis %	1-4 trans %	3-4 %	1-4 cis %	1-4 trans %	1-2 %
1	68,7	2,9	18,8	5,0	0,1	4,5
2	60,1	-	13,3	13,3	0,5	12,8
4	42,3	-	3,8	39,5	1,0	13,4
6 bis	~3	-	-	91	~2	~4
7	40,6	0,5	8,9	44,1	-	5,9
8	46	0,5	9,0	41,5	-	3

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, del butadiene -1,3 con isoprene, in cui le unità derivanti da entrambi i monomeri hanno, almeno prevalentemente, struttura 1,4-cis.

2. Copolimeri come da rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che contengono sino a 90% di isoprene copolimerizzato e che le unità derivanti da entrambi i monomeri hanno struttura 1,4-cis per almeno il 70%.

3. Procedimento per ottenere copolimeri del butadiene -1,3 con isoprene, secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela dei monomeri avente composizione in peso uguale a quella desiderata per il copolimero, la miscela essendo costituita soltanto dai due monomeri puri o contenendo accanto ai monomeri soltanto costituenti inerti rispetto al catalizzatore, usando un catalizza-

tore al cobalto solubile in idrocarburi.

4. Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri non contiene idrocarburi acetilenici, né allenici, né composti solforati.

5. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la miscela di alimentazione contiene, insieme con i monomeri, diluenti inerti rispetto al catalizzatore, come azoto o altri gas inerti, idrocarburi alifatici saturi o aromatici, od olefinici non polimerizzabili con i catalizzatori in questione.

6. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da acetilacetoni di cobalto, o da complessi cloruro cobaltoso-piridina, e da cloruri di alluminio dialchili.

7. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal-

fatto che la polimerizzazione é condotta tra + 100° e - 80°, preferibilmente tra + 50° e - 50°.

5

8. Elastomeri ed articoli vulcaniz-

zati costituiti da, o contenenti copolimeri del butadiene -1,3 con isoprene come da rivendicazioni precedenti.

10

Prezzo L. 200