

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **613456**

U 256

Classe

C08d

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

*Inventori designati: Giulio Natta, Lido Porri, Italo Pasquon
e Alessandro Mazzei*

Data di deposito: 3 agosto 1959

Data di concessione: 6 dicembre 1960

**Procedimento per la regolazione del peso molecolare del polibutadiene
1,4-cis**

- Oggetto della presente invenzione è un procedimento per la regolazione del peso molecolare del polibutadiene 1,4 cis ottenuto mediante catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti metalli dell'8° gruppo del sistema periodico in presenza di una miscela di solventi costituita da almeno un idrocarburo alifatico e uno aromatico.
- 5 Procedimenti di polimerizzazione del butadiene con dei catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti di cobalto sono noti. Tali procedimenti, che vengono effettuati con un monomero esente da sostanze capaci di distruggere il catalizzatore ed in presenza di un solvente della serie aromatica, in particolare benzolo, danno però dei polimeri i cui pesi molecolari tendono ad aumentare continuamente col progredire della polimerizzazione fino a raggiungere valori molto elevati, superiori comunque a 500.000.
- 10 Polibutadiene 1,4-cis aventi peso molecolare così elevato richiedono per il loro impiego per la produzione di manufatti elastici un tempo di lavorazione al mescolatore notevolmente lungo, nell'ordine di qualche ora, con un notevole consumo di energia poichè tali polimeri, diversamente dalla gomma naturale, si degradano molto difficilmente.
- 15 E' noto che il butadiene polimerizza in presenza dei summenzionati catalizzatori, fornendo polimeri ricchi in unità 1,4-cis anche se la polimerizzazione viene effettuata in presenza di solventi di vario tipo ad es. idrocarburi aromatici ed alifatici e loro miscele.
- 20 Non era però noto nè prevedibile che variando il rapporto fra il solvente aromatico e quello alifatico, variasse il peso molecolare medio del polibutadiene ottenuto.
- 25 La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato, che il peso molecolare medio del polibutadiene può venire regolato nel modo desiderato entro larghi limiti variando opportunamente il rapporto volumetrico idrocarburo aromatico/idrocarburo alifatico, nelle loro miscele usate come solvente durante la polimerizzazione.
- 30 Oggetto della presente invenzione è quindi un procedimento per la regolazione del peso molecolare del polibutadiene 1,4-cis, ottenuto mediante catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti di un metallo appartenente all'8° gruppo del sistema periodico, in presenza di una miscela di solventi costituita da almeno un idrocarburo aromatico ed uno alifatico, caratterizzato dal fatto che il peso molecolare del polibutadiene viene regolato variando il rapporto volumetrico tra idrocarburi aromatici e idrocarburi alifatici in detta miscela.
- 35 La Richiedente ha inoltre scoperto che l'effetto regolatore della miscela di sol-

5	venti sul peso molecolare non è legato all'impiego di particolari tipi di composti alifatici o aromatici, ma solamente come suddetto dalla quantità di un componente rispetto a quella dell'altro componente nella miscela. Più precisamente è stato scoperto che quanto più alta è la percentuale volumetrica del componente alifatico rispetto a quella del componente aromatico nella miscela, tanto più basso è il valore medio del peso molecolare del polimero ottenuto.	65
10	Quale solvente alifatico può venire impiegato, ai fini della presente invenzione, qualunque tipo di idrocarburo alifatico, non polimerizzabile nelle condizioni del processo, purchè sia miscibile col composto aromatico. Ad esempio quale componente alifatico del solvente misto si può usare butano, pentano, etere di petrolio, eptano, isoottano ecc.	70
15	Come componente aromatico si può impiegare del benzolo, toluolo od omologhi superiori, ecc. E' tuttavia preferibile impiegare il benzolo che ha più basso punto di ebollizione ed è quindi più facilmente recuperabile.	75
20	L'effetto che si ha impiegando un solvente misto risulta evidente dalla curva riportata in fig. 1, nella quale in ordinata sono riportati i pesi molecolari espressi in migliaia e in ascisse sono riportati i pesi in grammi di polimeri ottenuti.	80
25	Tali curve indicano come varia al progredire della polimerizzazione il peso molecolare del polibutadiene-1,4-cis ottenuto usando come solvente rispettivamente benzolo (curva a) o miscela benzolo-pentano a varia composizione (curva b 70% benzolo + 30% pentano; curva c 60% benzolo + 40% pentano, curva d 50% benzolo + 50% pentano, i valori essendo espressi in volume). I dati sperimentali delle polimerizzazioni a cui si riferiscono i grafici di fig. 1 sono riportati in Tabella 1.	85
30	Mentre nel caso che si usi solo benzolo, il peso molecolare continua a crescere col progredire della polimerizzazione, usando miscele di benzolo e pentano si ottengono risultati ben diversi.	90
35	Si osserva come impiegando miscele di benzolo con pentano o butano come solvente, il peso molecolare del polimero, col progredire della polimerizzazione raggiunge rapidamente un valore limite praticamente costante che dipende dal rapporto benzolo-pentano: ed è tanto più basso quanto maggiore è la percentuale di componente alifatico nella miscela.	95
40	E' pure possibile, variando, secondo la	100
45	presente invenzione, il rapporto volumetrico idrocarburo aromatico/idrocarburo alifatico, regolare il peso molecolare medio del polibutadiene 1,4-cis, ottenuto mediante catalizzatori a base di alluminio-dialchilmono-alogenuri e composti di nichel.	105
50	Un aspetto imprevedibile ed importante della presente invenzione è che i polimeri che si ottengono hanno una bassa dispersione dei pesi molecolari.	110
55	La dispersione di un polimero viene di solito misurata dal rapporto $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ tra peso molecolare medio ponderale e peso molecolare medio numerico; tale valore è uguale a 1 nel caso dei polimeri monodispersi.	115
60	I prodotti ottenuti col presente procedimento presentano valori del rapporto $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ compresi tra 1 e 1,2, il che sta appunto ad indicare una dispersione notevolmente ristretta. Ciò costituisce un vantaggio pratico notevole poichè, come è noto a chi è esperto nell'arte, polimeri molto dispersi, soprattutto se contengono frazioni a basso peso molecolare, danno vulcanizzati che presentano alcune proprietà inferiori a quelli dei vulcanizzati ottenuti da polimeri a dispersione ristretta.	120
	Un ulteriore vantaggio del presente ritrovato consiste nel fatto che si può usare come componente alifatico del solvente misto un idrocarburo bassobollente e quindi di facile recupero quale etano, propano, butano. Il recupero del solvente costituisce una spesa non trascurabile nell'economia generale del processo di polimerizzazione.	
	I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.	
	ESEMPIO 1	
	Si usa un reattore di vetro, di 500 cm ³ , munito di agitatore e imbuto gocciolatore. Tutte le operazioni vengono effettuate in assenza di aria ed umidità.	
	La soluzione del catalizzatore viene preparata nell'imbuto separatore, usando 50 cm ³ del solvente aromatico, 2,2 mg di Codiacetilacetato (pari a 0,5 mg di Co) e cm ³ 1,5 di Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl.	

Nel reattore vengono posti il rimanente del solvente aromatico ed il solvente alifatico (per un totale di 200 cm³) e g 25 di butadiene.

Dopo 30' di invecchiamento, la soluzione del catalizzatore viene introdotta dall'imbuto nel reattore, dando inizio alla polimerizzazione, che viene effettuata a 0 ÷ 4°C. Ad intervalli di tempo regolari si prelevano dal reattore aliquote del liquido reagente, su cui viene determinato il contenuto in polimero attraverso coagulazione e lavaggio con metanolo e successivo essiccamento sotto vuoto a tem-

peratura ambiente. Dal peso in polimero di ogni prelievo si risale alla quantità totale di polimero che si avrebbe nelle condizioni di volume iniziali. Sul polimero secco ottenuto in ogni prelievo, viene poi determinato il peso molecolare viscosimetrico.

In Tab. 1 sono riportati i risultati ottenuti usando benzolo come componente aromatico e butano o pentano come componente alifatico del solvente. In Tab. 2 sono riportati i risultati ottenuti usando toluolo come componente aromatico ed eptano o pentano come componenti alifatici. Anche in questo caso si osserva che

per valori della percentuale volumetrica del solvente alifatico superiori al 20%, il peso molecolare raggiunge rapidamente un valore praticamente costante, mentre per valori inferiori al 20% si ha un comportamento intermedio tra quello che si verifica operando col solo solvente aromatico, oppure operando con miscele più ricche di solvente alifatico.

Si ha infatti una riduzione del peso molecolare rispetto a quello che si ottiene col solo solvente aromatico, ma detto peso cresce alquanto col progredire della polimerizzazione.

T A B E L L A N. 1

Prova N.	Solvente		Quantità e peso molecolare del polimero formatosi dopo i tempi indicati dall'inizio della polimerizzazione									
	benzolo % vol.	solvente alifatico % vol.	30'		45'		1 h		1 h 30'		2 h	
			g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.
1 (*)	100	—	6,5	448.000	8,55	500.000	11,3	—	16,4	—	—	—
2	70	pentano 30	10,4	218.000	14,5	220.000	18,0	222.000	—	—	—	—
3	60	pentano 40	6,6	124.000	9,4	130.000	12,6	131.000	16	134.000	18	136.000
4	50	pentano 50	6,4	—	9,1	79.000	11,4	80.000	14,5	81.000	16,8	81.000
5	60	butano 40	6,3	121.000	9,3	127.000	18,	127.000	15,5	130.000	17,3	1

(*) E' stato impiegato metà catalizzatore delle prove seguenti

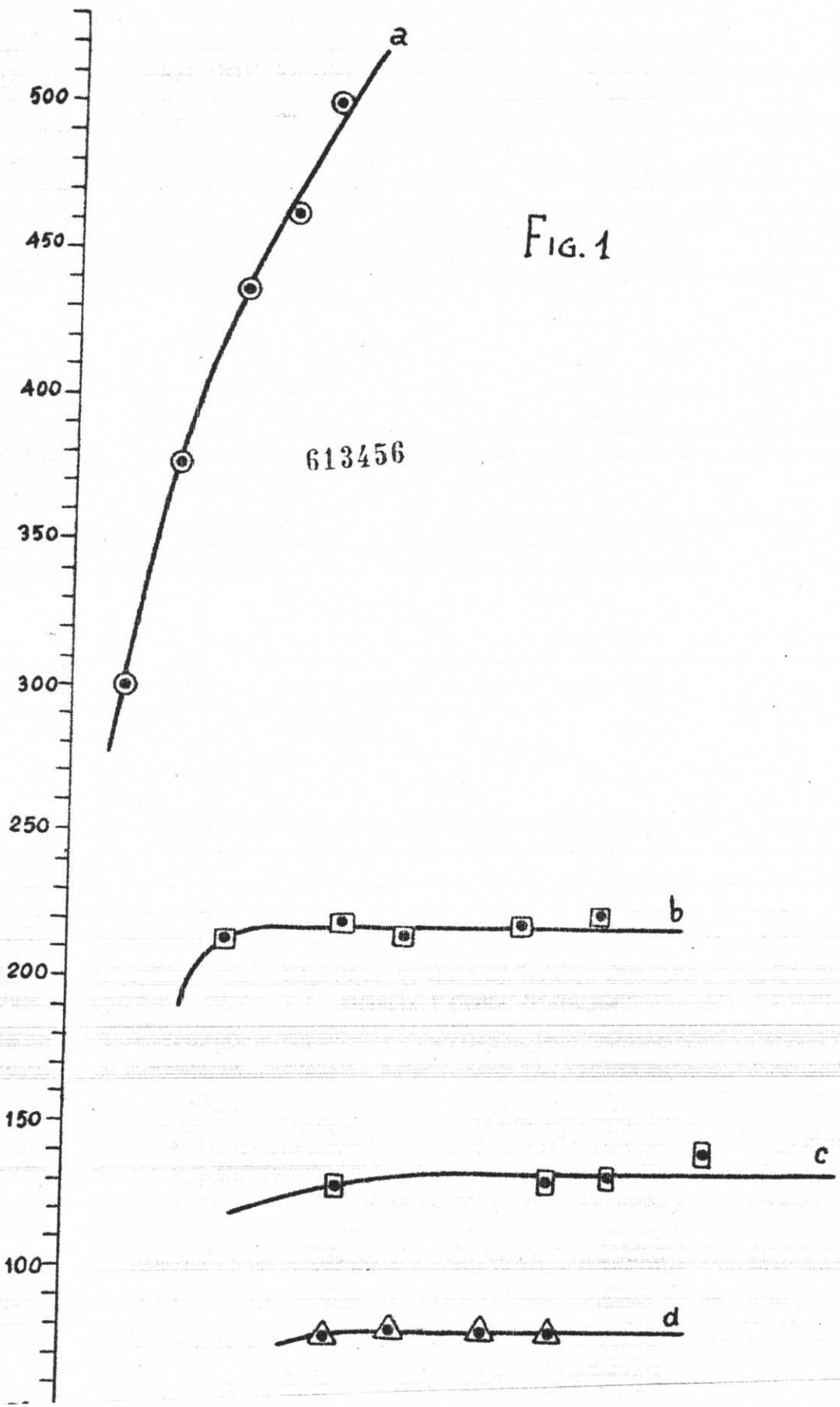


FIG. 1

T A B E L L A N. 2

Quantità e peso molecolare del polimero formatosi dopo i tempi indicati dall'inizio della polimerizzazione e

Prova N.	Solvente		Quantità e peso molecolare del polimero formatosi dopo i tempi indicati dall'inizio della polimerizzazione e									
	toluolo % vol.	solvente alifatico % vol.	30'		1 h		1 h 30'		2 h		2 h 30'	
			g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.
1	100	—	3,85	252.000	7	334.000	9,1	390.000	10,8	430.000	—	—
2	87,5	eptano 12,5	1,8	206.000	3,9	276.000	5,35	302.000	6,8	310.000	8,5	332.000
3	75	eptano 25	2,2	—	4,35	175.000	6,5	174.000	7,8	176.000	10	171.000
4	50	eptano 50	1	65.000	3	81.500	4,85	89.000	6,6	90.000	8,1	96.000
5	50	eptano 50	1	—	2,7	87.000	4,6	85.000	6,3	88.000	7,8	90.000
6	50	pentano 50	—	66.000	1,22	85.000	—	100.000	3,6	107.000	—	110.000

ESEMPIO 2

L'apparecchiatura e il modo di operare sono uguali a quelli descritti nell'esempio precedente. Il catalizzatore viene preparato da 3 mg. di Nichel-diacetilacetato e 2 cm³ di Al (C₂H₅)₂ Cl.

Si eseguono due prove usando come

solvente misto: benzolo 70% vol - pentano 30% vol, benzolo 50% vol - pentano 50% vol.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.

Da quanto risulta dagli esempi descrit-

ti e dalle tabelle soprastanti, appare chiaro che è possibile, variando il rapporto idrocarburo aromatico/idrocarburo alifatico, ottenere prodotti a peso molecolare medio desiderato, entro un intervallo.

T A B E L L A N. 3

Quantità e peso molecolare del polimero formatosi dopo i tempi indicati dall'inizio della polimerizzazione

Prova N.	Solvente		Quantità e peso molecolare del polimero formatosi dopo i tempi indicati dall'inizio della polimerizzazione									
	benzolo % vol.	pentano % vol.	30'		1 h		2 h		3 h		4 h	
			g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.	g	P.M.
1	70	30	4	~ 21.000	7,2	~ 20.000	13,3	~ 20.000	18	—	21,7	~ 23.000
2	50	50	3,5	~ 10.000	6,5	~ 16.000	12,4	~ 15.000	16,7	~ 15.000	19	—

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per la regolazione del peso molecolare del polibutadiene-1,4 cis ottenuto mediante catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti di metalli appartenenti all'8° gruppo del sistema periodico, specie cobalto e nichel, in presenza di una miscela di solventi costituita da un idrocarburo aromatico e uno alifatico miscibile con quello aromatico, caratterizzato dal fatto che il peso molecolare del polimero ottenuto viene regolato variando il rapporto volumetrico tra idrocarburi aromatici e idrocarburi alifatici in detta miscela.
2. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la diminuzione del peso molecolare del polimero corrisponde ad una funzione regolare della concentrazione volumetrica dell'idrocarburo alifatico nella miscela col'idrocarburo aromatico.
3. - Procedimento secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che si impiega un idrocarburo alifatico contenente da 3 a 10, preferibilmente da 4 a 6 atomi di carbonio.
4. - Procedimento secondo rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che si impiega quale solvente alifatico un composto scelto nel gruppo formato da butano, pentano, etere di petrolio, eptano e isoottano.
5. - Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che si impiega quale solvente aromatico un composto scelto nel gruppo formato da benzolo e toluolo.
6. - Procedimento secondo rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che si impiega preferibilmente il benzolo.
7. † Polimeri del butadiene 1,4-cis a basso peso molecolare aventi una dispersione ristretta ottenuti secondo una delle rivendicazioni precedenti e/o secondo gli esempi descritti.
8. - Polibutadiene 1,4-cis secondo rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il suo peso molecolare è compreso fra 10.000 e 340.000.
9. - Polibutadiene ad alto tenore di 1,4 cis facilmente lavorabile in mescolatore e adatto a produrre prodotti vulcanizzati aventi buone caratteristiche meccaniche, avente peso molecolare compreso tra 100.000 e 200.000, ottenuto secondo procedimento come da rivendicazioni precedenti.
10. - Polibutadiene ad alto tenore di 1,4-cis con peso molecolare inferiore a 50.000 avente proprietà plastificanti per gomme naturali e sintetiche, ottenuto secondo procedimento come da rivendicazioni precedenti.
11. - Polimeri del butadiene 1,4-cis ottenuti secondo il procedimento rivendicato nelle precedenti rivendicazioni aventi un rapporto $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ comprese tra 1 e 1,2.
12. - Vulcanizzati di polibutadiene 1,4 cis secondo rivendicazioni 7 a 11.

Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 200