

REPUBBLICA ITALIANA  
 MINISTERO  
 DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
 per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
 INDUSTRIALE 627656

— classe

U 286

C 08 d

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

*Data di deposito: 18 marzo 1960*

*Data di concessione: 8 novembre 1961.*

**Procedimento per polimerizzare il butadiene a polibutadiene 1,4-cis**

Il presente trovato riguarda un procedimento per polimerizzare il butadiene a polibutadiene 1,4-cis in presenza di catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti di cobalto.

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, di alcune centinaia di migliaia.

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, dell'ordine di qualche ora, con un notevole consumo di energia poichè tali polimeri, diversamente dalla gomma naturale, si degradano molto difficilmente.

E' quindi di notevole interesse pratico il potere ottenere, direttamente dalla polimerizzazione, un polimero avente un peso molecolare medio di 100-150.000, che possa essere facilmente lavorato al mescolatore insieme con gli ingredienti di vulcanizzazione senza bisogno di essere prima sot-

toposto a degradazione.

Sono noti procedimenti di polimerizzazione del butadiene 1,4-cis in presenza di catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti di cobalto nei quali il peso molecolare del polimero può venire direttamente regolato. Uno di questi procedimenti si basa sull'impiego di agenti di transfer, quali etilene, propilene, alleni od altri composti insaturi analoghi.

In un ulteriore procedimento, effettuato in presenza di una miscela di solventi costituiti da un idrocarburo alifatico ed uno aromatico, il peso molecolare del polimero viene regolato mediante variazione del rapporto idrocarburo alifatico/idrocarburo aromatico.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente un nuovo procedimento che consente di regolare a piacere, in modo semplice, il peso molecolare medio del polibutadiene 1,4-cis; tale procedimento è caratterizzato dal fatto che il peso molecolare del polibutadiene 1,4-cis viene regolato mediante aggiunta all'usuale catalizzatore, alluminio-dialchil-monoalogenuro- composti di cobalto, di un composto del tipo

$A_1 R R_1 X$

in cui R rappresenta un radicale alchilico o alcossilico,  $R_1$  un radicale alcossilico ed X un alogeno.

In presenza di un composto di questo tipo il peso molecolare del polimero 1,4-

cis. infatti, non tende più ad aumentare indefinitamente col procedere della polimerizzazione, ma si arresta ad un valore limite, che a parità di altre condizioni, dipende dalla quantità del composto Al R R<sub>1</sub> X introdotto.

Nel composto Al R R<sub>1</sub> X i radicali R e R<sub>1</sub> possono avere un eguale o diverso numero di atomi di carbonio; anche il gruppo alchilico può essere eguale o diverso dai gruppi alchilici dell'alluminio-dialchil-monoa-logenuro impiegato nella preparazione del catalizzatore.

Oggetto del presente ritrovato è un procedimento per polimerizzare il butadiene, mediante catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoa-logenuri e composti di cobalto, caratterizzato dal fatto che al catalizzatore viene aggiunto un composto del tipo Al R R<sub>1</sub> X, in cui R rappresenta un radicale alchilico o alcossilico, R<sub>1</sub> un radicale alcossilico ed X un alogeno, R ed R<sub>1</sub> potendo avere un numero eguale o differente di atomi di carbonio, il peso molecolare del polimero sostanzialmente 1,4-cis ottenuto dipendendo dalla quantità di Al R R<sub>1</sub> X introdotto.

I radicali R e R<sub>1</sub> hanno preferibilmente un numero di atomi di carbonio non superiore a 5.

Quali composti del tipo Al R R<sub>1</sub> X che hanno dato i migliori risultati sono: Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl, Al (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Al (iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (OiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl, Al (OiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl etc.

Basta una quantità relativamente piccola di composti del tipo Al R R<sub>1</sub> X per poter mantenere, secondo l'invenzione, il peso molecolare del polibutadiene 1,4-cis, entro i limiti desiderati. Preferibilmente la quantità del composto Al R R<sub>1</sub> X che viene aggiunto al normale catalizzatore alluminio-dialchil-monoa-logenuro = composto di cobalto, varia entro 0,2 e 3 parti in peso per parte di catalizzatore.

Il titolo in cis dei polimeri ottenuti secondo il presente procedimento è almeno del 95% per i polimeri a peso molecolare 130-150.000; per i polimeri a peso molecolare più elevato a titolo in cis è ancora più alto.

Per l'attuazione pratica del presente procedimento si segue per quanto riguarda la preparazione del catalizzatore e la condotta della polimerizzazione la tecnica operativa già nota.

Il composto Al R R<sub>1</sub> X può venire aggiunto direttamente nel reattore in cui già si trovano la soluzione del catalizzatore ed il monomero, oppure può essere aggiunto alla soluzione del monomero prima della

aggiunta del catalizzatore, oppure anche può essere aggiunto direttamente al catalizzatore prima che quest'ultimo venga aggiunto al monomero.

Qualunque sia la tecnica seguita si ottiene sempre lo stesso risultato per quanto riguarda l'abbassamento dei pesi molecolari, dipendente questo effetto dalla presenza del composto Al R R<sub>1</sub> X nel mezzo di reazione e non dal particolare modo in cui detto composto viene aggiunto agli altri reagenti. L'effetto dei composti del tipo Al R R<sub>1</sub> X sull'abbassamento dei pesi molecolari è indipendente dal tipo di solvente usato: come solvente per esempio possono essere usati benzolo, toluolo, xilolo o aromatici superiori, od anche solventi misti aromatici-alifatici.

Come precedentemente detto l'impiego di un solvente misto aromatico-alifatico permette già da solo, mediante variazione del rapporto aromatico / alifatico, di ottenere polibutadiene a peso molecolare desiderato.

Impiegando, con un dato solvente misto, oltre ai normali componenti del catalizzatore, anche, secondo l'invenzione, un composto del tipo Al R R<sub>1</sub> X, si ottiene un peso molecolare ancora più basso di quello che si otterrebbe senza l'impiego di quest'ultimo.

L'effetto che, secondo l'invenzione, i composti del tipo Al R R<sub>1</sub> X hanno sull'abbassamento dei pesi molecolari, risulta evidente dai dati ottenuti operando come descritto nell'esempio 1 (Vedi Tabella I). Nella prova 1 è impiegato un catalizzatore normale, preparato solo da Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl e cobalto diacetilacetato; a polimerizzazione completata il peso molecolare del polimero ottenuto risulta circa 490.000.

Per i motivi sopra accennati tale polimero non si presta ad un impiego pratico. Nelle prove seguenti (2, 3, 4, 5) la polimerizzazione è stata effettuata impiegando lo stesso catalizzatore e le stesse condizioni operative della prova 1 con l'unica differenza che è stato aggiunto, secondo l'invenzione, al liquido di reazione un composto del tipo Al R R<sub>1</sub> X, e precisamente Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl, in quantità variabile da prova a prova. A polimerizzazione completata (conversione 90%) il peso molecolare del polibutadiene 1,4-cis così ottenuto risulta compreso fra 100.000 e 150.000. Polimeri di tale peso molecolare si lavorano bene al mescolatore e permettono di ottenere in pochi minuti una miscelazione omogenea con gli ingredienti di vulcanizzazione.

Il seguente esempio è illustrativo ma non limitativo.

**ESEMPIO**

5 Le polimerizzazioni vengono effettuate in un reattore da 0,51 munito di imbuto separatore e di agitatore. Si usano complessivamente 250 cm<sup>3</sup> di solvente (benzolo); 150 cm<sup>3</sup> vengono posti nel reattore, in cui vengono introdotti anche 25 g di butadiene e la quantità riportata nella Tabella I di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl; i rimanenti

100 cm<sup>3</sup> di solvente vengono posti nello imbuto separatore, in cui vengono poi introdotte le quantità riportate di diacetilacetato di cobalto e di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl. La soluzione del catalizzatore viene lasciata 65 nell'imbuto separatore, a temperatura ambiente, per circa 15 minuti, dopo di che viene introdotta nel reattore dando inizio alla polimerizzazione.

Variando la quantità di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl si ottengono i risultati riassunti nella Tabella I.

15

TABELLA I

Prova N.	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl cm <sup>3</sup>	Co(1) mg	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl cm <sup>3</sup>	Temp. °C	Durata in minuti	gi di polimero	Peso molecolare del polimero
20	1	0,75	—	5	30	24,5	490.000
25	2	0,75	2,5	»	120	22,5	105.000
	3	0,75	1,5	»	90	22,8	113.000
	4	0,75	1	»	80	23	121.500
30	5	0,75	0,5	»	80	24	125.000

(1) Sotto forma di cobalto diacetilacetato

35

Come risulta dagli esempi della tabella I è sufficiente una quantità relativamente piccola di alluminio-alcoxi-alchil-alogenuro per abbassare il peso molecolare a valori praticamente convenienti, cioè circa 150.000.

**RIVENDICAZIONI**

45

1) Procedimento per polimerizzare il butadiene mediante catalizzatori a base di alluminio-dialchil-monoalogenuri e composti di cobalto, caratterizzato dal fatto che al catalizzatore viene aggiunto un composto del tipo



55

in cui R rappresenta un radicale alchilico o alcossilico, R<sub>1</sub> un radicale alcossilico ed X un alogeno, R e R<sub>1</sub> potendo avere un numero uguale o differente di atomi di carbonio, il peso molecolare del polimero sostanzialmente 1,4-cis ottenuto venendo re-

60

golato dalla quantità di Al R R<sub>1</sub> X introdotto.

2) Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il peso molecolare del polimero decresce con l'aumentare della concentrazione del composto Al R R<sub>1</sub> X introdotto.

3) Procedimento secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che R è un radicale alchilico o alcossilico contenente fino a 5 atomi di carbonio.

4) Procedimento secondo rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che R è un radicale alchilico o alcossilico contenente 2 atomi di carbonio.

5) Procedimento secondo rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che R<sub>1</sub> è un radicale contenente fino a 5 atomi di carbonio.

6) Procedimento secondo rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che R<sub>1</sub> è un radicale alcossilico contenente 2 atomi di carbonio.

7) Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che

75

85

90

95

100

105

110

115

120

quale composto  $Al R R_1 X$ , in cui  $R, R_1$  ed  $X$  hanno il significato anzidetto, viene impiegato  $Al (C_2H_5) (OC_2H_5)Cl$ .

5 8) Procedimento secondo rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che quale composto  $Al R R_1 X$ , in cui  $R, R_1$  ed  $X$  hanno il significato anzidetto, viene impiegato  $Al (OC_2H_5)_2Cl$ .

10 9) Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto  $Al R R_1 X$ , in cui  $R, R_1$  ed  $X$  hanno il significato anzidetto, viene aggiunto in quantità compresa tra 0,02 e 5 preferibilmente tra 0,5 e 2,5 del peso totale del catalizzatore.

15 10) Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto  $Al R R_1 X$ , in cui  $R, R_1$  ed  $X$  hanno il significato anzidetto, viene aggiunto direttamente nel reattore in cui si trovano la soluzione del catalizzatore ed il monomero.

20 11) Procedimento secondo rivendicazioni 1 a 9, caratterizzato dal fatto che il composto  $Al R R_1 X$ , in cui  $R, R_1$  ed  $X$  hanno il significato anzidetto, viene aggiunto alla soluzione del monomero prima

dell'aggiunta del catalizzatore.

12) Procedimento secondo rivendicazioni 1 a 9, caratterizzato dal fatto che il composto  $Al R R_1 X$ , in cui  $R, R_1$  ed  $X$  hanno il significato anzidetto, viene aggiunto direttamente al catalizzatore prima che questo sia aggiunto al monomero.

13) Procedimento secondo rivendicazioni 35 precedenti, caratterizzato al fatto che quale solvente si impiega il benzolo.

14) Polimeri del butadiene 1,4-cis ottenuti secondo una delle rivendicazioni precedenti e/o secondo l'esempio descritto.

15) Polibutadiene 1,4-cis secondo rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che il suo peso molecolare è compreso fra 100.000 e 200.000.

16) Polibutadiene 1,4-cis facilmente lavorabile in mescolatore e adatto a produrre prodotti vulcanizzati aventi buone caratteristiche meccaniche, avente peso molecolare compreso fra 100.000 e 200.000, ottenuto secondo procedimento come da rivendicazioni 1 a 13.

17) Vulcanizzati di polibutadiene 1,4-cis, secondo rivendicazioni 14 a 16.