

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

173  
BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE N. 637 766

— classe

u 287 C08d

Montecatini Soc. Generale per la Industria Mineraria e Chimica a Milano  
Inventori designati: *Giuglio Natta, Lido Porri e Italo Pasquon*

Data di deposito: 7 giugno 1960

Data di concessione: 3 aprile 1962

Procedimento di polimerizzazione del butadiene a polibutadiene 1,4-cis avente un peso molecolare medio ed una distribuzione dei pesi molecolari entro limiti stabiliti

La presente invenzione riguarda un procedimento per la regolazione del peso molecolare medio e della distribuzione dei pesi molecolari del polibutadiene 1,4-cis, durante la polimerizzazione del butadiene, in presenza di sistemi catalitici costituiti da un composto organico alogenato di un metallo appartenente al II o III gruppo del sistema periodico e di un composto di cobalto.

E' nota l'importanza pratica di poter regolare la polimerizzazione in modo da ottenere direttamente polibutadieni 1,4-cis a peso molecolare medio tale che possano essere facilmente lavorati al mescolatore con gli ingredienti di vulcanizzazione.

Procedimenti per la regolazione del peso molecolare del polibutadiene 1,4-cis sono noti; tali procedimenti si basano sull'impiego di agenti di trasferimento di catena (per es. etilene od altri idrocarburi insaturi), di solventi misti aromatici-alifatici, di alluminio-monoalchil-monoalossi-monoalogenuri, oppure alluminio-dialcossi-monoalogenuri.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che il peso molecolare medio del polibutadiene 1,4-cis dipende dalla concentrazione del monomero nel mezzo di polimerizzazione, nel senso che ad alte concentrazioni di monomero si ottengono alti pesi molecolari mentre a basse concentrazioni si ottengono bassi pesi molecolari medi, e ciò in modo largamente indipendente dalla

durata della polimerizzazione, cioè dalla conversione.

Era stato anche trovato che il peso molecolare medio del polibutadiene 1,4-cis può essere regolato variando, a parità di quantità di catalizzatore impiegato, la conversione del monomero. Secondo tale processo aumentando la conversione aumenta il peso molecolare.

Oggetto del presente ritrovato è quindi un procedimento di polimerizzazione del butadiene 1,4-cis avente un peso molecolare medio stabilito, effettuato in presenza di catalizzatori ottenibili da un composto organico alogenato di un metallo del II o III gruppo del sistema periodico o di un composto di cobalto, caratterizzato dal fatto che il peso molecolare viene regolato dalla concentrazione del monomero nel mezzo di polimerizzazione.

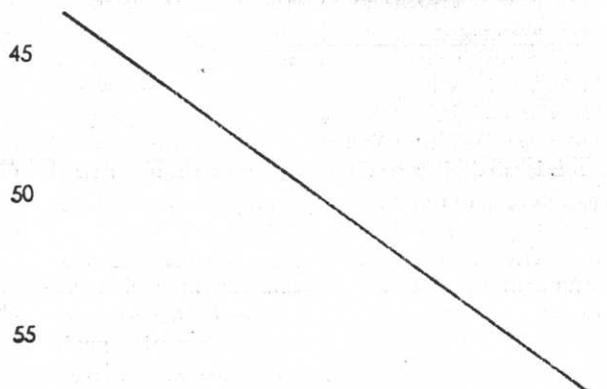
Rispetto alla tecnica nota il procedimento secondo la presente invenzione presenta da una parte il vantaggio di non richiedere l'aggiunta al mezzo di reazione di particolari sostanze (quali per es. l'etilene, il dialcossi monoalogenuro di alluminio) oppure l'impiego di due differenti solventi. Tutto ciò semplifica notevolmente l'attuazione del processo. Il componente metallorganico del catalizzatore viene preferibilmente scelto nel gruppo costituito da alluminio-monoalogenuro-dialchile (per es.  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ): alluminio-dialogenuro-monoalchile (per es.  $Al(C_2H_5)Cl_2$ ), alluminio

diarile monoalogenuro (per es. Al (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
Cl), un alogenuro di zinco alchile o arile  
oppure un alogenuro di magnesio alchile  
o arile, mentre il cobalto diacetilaceto-  
nato o altro composto di cobalto quale  
il complesso cloruro di cobalto-piridina,  
vengono preferibilmente impiegati quali  
composti di cobalto. Abbiamo inoltre  
sorprendentemente trovato che mante-  
nendo costante la concentrazione del  
monomero nel mezzo di polimerizzazio-  
ne, si restringono sensibilmente i limi-  
ti di distribuzione dei pesi molecolari  
del polimero ottenuto.

Il presente procedimento presenta  
quindi, rispetto a tutti quelli preceden-  
tamente proposti, l'ulteriore vantaggio  
di consentire, non solo di regolare il pe-  
so molecolare medio, ma anche di rego-  
lare a piacere la distribuzione dei pesi  
molecolari, come risulta chiaramente da-  
gli esempi 1 e 2. E' noto, a chi è esper-  
to nell'arte, che la distribuzione dei pesi  
molecolari ha una notevole importanza  
pratica, perchè polibutadieni 1,4-cis a-  
venti ugual peso molecolare viscosime-  
trico ma differente dispersione presen-  
tano caratteristiche diverse per quanto  
riguarda la lavorabilità e le proprietà  
elastiche e meccaniche dei vulcanizzati.

E' da tenere presente inoltre che in  
pratica talvolta, per differenti usi, risul-  
tano più adatti polimeri aventi una dif-  
ferente distribuzione dei pesi molecolari,  
ed è quindi di un certo interesse dispor-  
re di un procedimento che consente di  
regolare, oltre al peso molecolare medio,  
la dispersione dei pesi molecolari.

L'effetto della concentrazione del bu-  
tadiene sul peso molecolare medio è il-  
lustrato dai dati riportati nell'esempio I.



dove vengono effettuate diverse polime-  
rizzazioni nelle stesse condizioni speri-  
mentali, eccetto che per la concentra-

zione del butadiene, che è stata variata  
da prova a prova. Il procedimento secon-  
do la presente invenzione è preferibil-  
mente effettuato in presenza di un sol-  
vente aromatico come anche di un sol-  
vente misto aromatico-alifatico. Varian-  
do solvente cambia anche la velocità di  
polimerizzazione, ma in ogni caso il pe-  
so molecolare medio dipende sempre dal-  
la concentrazione del monomero.

La polimerizzazione del butadiene vie-  
ne effettuata, secondo il presente ritro-  
vato, ad una temperatura compresa tra  
-60 e + 30°C, preferibilmente fra -40°C  
e + 15°C.

Il titolo in unità 1,4-cis dei polibuta-  
dieni ottenuti è sempre elevato, almeno  
del 95% e può essere notevolmente più  
alto. I titoli più bassi si hanno nel caso  
di polimeri a basso peso molecolare e  
di polimeri a temperature più alte. La-  
vorando p. es. a temperatura molto bassa  
(-40°C o inferiore) è possibile ottenere  
polimeri a titolo in cis del 99% o supe-  
riore, aventi un peso molecolare non supe-  
riore a circa 200.000. Tali prodotti so-  
no ben lavorabili al mescolatore e dan-  
no vulcanizzati che presentano eccellen-  
ti proprietà meccaniche per il loro alto  
titolo in unità 1,4-cis.

Si è anche riscontrato che a parità di  
peso molecolare i prodotti ottenuti se-  
condo il presente ritrovato hanno un ti-  
tolo in cis che è più alto di quello dei  
prodotti ottenuti regolando il peso mo-  
lecolare mediante procedimenti noti, per  
es. mediante impiego di solvente misto.

I seguenti esempi sono illustrativi ma  
non limitativi.

#### ESEMPIO 1

In un reattore da 0,51, munito di im-  
buto separatore, di agitatore e di un  
tubo pescante per l'introduzione del bu-  
tadiene, vengono introdotti:

- 250 cc di benzolo anidro
- 1 mg di Co (sotto forma di cobal-  
to diacetil acetionato o di CoCl<sub>2</sub> - 2 Py in  
cui Py = piridina),
- 1,5 cm<sup>3</sup> di Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl

Dopo aver lasciato invecchiare il ca-  
talizzatore per 15' circa, si introduce nel  
reattore la quantità di butadiene indi-  
cata, per ogni prova, nella Tab. A e si  
polimerizza ad una temperatura da 3  
a 5°C; si prosegue poi l'aggiunta del mo-  
nomero alla portata indicata alla 3<sup>a</sup> co-  
lonna della stessa Tabella, in modo da

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

mantenere la concentrazione del monomero praticamente costante durante la polimerizzazione.

Poichè una misura diretta della concentrazione del monomero nella soluzione di reazione non è agevole, l'aggiunta del butadiene è stata regolata in base alla velocità di polimerizzazione nelle condizioni impiegate.

La quantità di polimero ed i pesi molecolari ottenuti sono indicati nella Tabella A.

I polimeri ottenuti hanno una distribuzione dei pesi molecolari  $M_n$  intorno a 1,5 ( $M_w$  = peso molecolare medio ponderale;  $m_n$  = peso molecolare medio numerico).

TABELLA A

Prova n.	Quantità iniziale di monomero nel reattore g/250 cm <sup>3</sup> benzolo	Aggiunta successiva di monomero (1) g/h	Durata (minuti)	Polimero g	Peso molecolare
1	4	4	360	23	75000
2	5	5	270	24,6	93500
3	7,5	7,5	200	24,5	123000
4	10	10	135	24	188000
5	20	20	20	24,8	> 450000

(1) La velocità di introduzione del butadiene è approssimativamente uguale alla velocità di polimerizzazione; quest'ultima è stata determinata in prove preliminari.

#### ESEMPIO 2

Si opera con la stessa apparecchiatura, con la stessa quantità di solvente e di catalizzatore dell'esempio precedente. Dopotchè il catalizzatore è già formato (15 minuti di invecchiamento) si introducono nel reattore g 7,5 di butadiene e si lascia procedere la polimerizzazione ad una temperatura compresa tra +3°C e +5°C. Dopo un'ora si introducono altri 7,5 g di monomero; dopo un'altra ora ancora 7,5 g ed infine un'ora dopo l'ultima aggiunta 2,5 g per un totale cioè di 25 g di butadiene.

La polimerizzazione dura complessivamente 4 ore. Si ottengono 24,4 g di

polimero a peso molecolare viscosimetrico 107.000 (determinato in toluolo a 30°C). La dispersione del polimero è maggiore di quella del polimero ottenuto procedendo come descritto nella prova 3 dell'esempio 1, in cui la concentrazione del butadiene veniva mantenuta costante.

#### ESEMPIO 3

In un provettore, da cui è stata allontanata l'aria sostituendola con azoto, si introducono

toluolo anidro 150 cc

Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl 1 cc

Cobalto (sottoforma di co-diacetilacetato) 1 mg

Si raffredda a -40°C e poi si introducono g 3 butadiene: dopo due ore si introducono altri 3 g di butadiene e dopo altre due ore ancora 3 g per complessivi 9 g di monomero. Dopo 16 ore di polimerizzazione, durante le quali la

temperatura è sempre stata mantenuta a  $-40^{\circ}\text{C}$ , si ottengono g 3,6 di polimero avente le seguenti caratteristiche:

5   Peso molecolare viscosimetrico, determinato in toluolo a  $30^{\circ}\text{C}$  = 185000, analisi I.R. 1,4-cis = 99,3%; 1,4 trans = 0,4%; 1,2 = 0,3%.

#### RIVENDICAZIONI

10

1. Procedimento di polimerizzazione del butadiene a polibutadiene 1,4-cis, avente un peso molecolare medio ed una distribuzione dei pesi molecolari entro un limite stabilito, effettuato in presenza di catalizzatori ottenibili da composti organici alogenati di metalli appartenenti al II o III gruppo del sistema periodico e da composto di cobalto, 20 caratterizzato dal fatto che il peso molecolare medio del polibutadiene 1,4-cis, viene regolato dalla concentrazione del monomero nel mezzo di polimerizzazione, nel senso che ad alta concentrazione del monomero si ottengono alti pesi molecolari mentre a bassa concentrazione del monomero si ottengono bassi pesi molecolari.

2. Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la distribuzione dei pesi molecolari del polibutadiene 1,4-cis, viene regolata dalla concentrazione del monomero nel mezzo di polimerizzazione, nel senso che 35 mantenendo costante la concentrazione del monomero durante la polimerizzazione, si ottiene una distribuzione ristretta dei pesi molecolari mentre facendo variare la concentrazione del monomero durante la polimerizzazione si 40 ottiene una distribuzione più larga.

3. Procedimento secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da un allumi-

nio dialchil monoalogenuro e un composto di cobalto. 45

4. Procedimento secondo rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  e complesso solubile cloruro di cobalto 50 piridina.

5. Procedimento secondo rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  e diacetil acetato di cobalto. 55

6. Procedimento secondo rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di uno o più solventi.

7. Procedimento secondo rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato il benzolo anidro. 60

8. Procedimento secondo rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che quale solvente impiegato toluolo anidro. 65

9. Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra  $+30^{\circ}$  e  $-60^{\circ}\text{C}$ . 70

10. Procedimento secondo rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra  $+15^{\circ}\text{C}$  e  $-40^{\circ}\text{C}$ . 75

11. Polibutadiene 1,4-cis a peso molecolare tra 100000 e 200000, avente un titolo in cis superiore al 95% ottenuto secondo il procedimento rivendicato.

12. Polibutadiene 1,4-cis secondo rivendicazione 11, avente un titolo di cis superiore al 99%. 80

13. Oggetti preparati da o contenenti polibutadiene 1,4-cis secondo rivendicazioni 10 a 12. 85

14. Vulcanizzati ottenuti da polibutadiene 1,4-cis secondo rivendicazioni 10 a 13.

Prezzo L. 200.