

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 640925

U 349

Classe

C08d

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano*Inventori designati: Giulio Natta, Lido Porri e Antonio Carbonaro**Data di deposito: 6 dicembre 1960**Data di concessione: 8 giugno 1962***Agenti catalitici, procedimento per la loro preparazione e loro impiego
nella polimerizzazione delle diolefine coniugate**

La presente invenzione si riferisce a delle nuove composizioni chimiche impiegabili come catalizzatori nella polimerizzazione delle diolefine coniugate nonché ad un procedimento per la loro preparazione.

In numerosi brevetti della richiedente sono stati rivendicati catalizzatori a base di composti di cobalto per la polimerizzazione delle diolefine coniugate. Tali catalizzatori sono ottenuti da due componenti chimicamente definiti, che sono, in genere, un composto di cobalto bivalente ed un composto metallorganico. Un tipico catalizzatore di questa classe è costituito per es., dal sistema alluminio dietilmonocloruro-cobalto diacetilacetato. E' noto che per la preparazione di questi catalizzatori può essere impiegato, sia come componente metallorganico, sia come derivato del cobalto, un numero molto vasto di composti. Come componente metallorganico, per es., può essere impiegato qualsiasi alluminio dialchilmonoalogenuro, come composto di cobalto può essere impiegato in pratica qualsiasi derivato organico od inorganico del cobalto a valenza 2 o superiore.

Noi abbiamo ora trovato una nuova classe di composti aventi la formula generale



dove Ar è un arile, X può essere Cl, Br o I; $p+q = 3n$, q può essere uguale o inferiore ad n, ed n è ≥ 1 , adatti a prepara-

re, sia da soli che in miscela con altri derivati organometallici dell'alluminio, una soluzione avente proprietà catalitica impiegabile nella polimerizzazione di diolefine, in particolare del butadiene a polimeri con struttura 1,4 cis.

Tali composti sono caratterizzati dal fatto che contengono nella molecola due metalli diversi, di cui uno è l'alluminio, l'altro il cobalto, quest'ultimo in uno stato di valenza eguale ad 1.

Un primo oggetto della presente invenzione è quindi una composizione chimica costituita da uno o più composti aventi la formula generale (1) indicata più sopra, adatta a preparare, sia da sola che in miscela con altri derivati organo-metallici dell'alluminio, una soluzione catalitica impiegabile nella polimerizzazione di diolefine, in particolare butadiene, a polimeri aventi struttura 1,4 — cis.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento per preparare la composizione chimica costituita da uno o più composti corrispondenti alla formula generale (1) di cui sopra.

Detto procedimento consiste nel far reagire AlX_3 (dove X = Cl, Br o I), CoX_2 (dove X ha il significato suddetto) ed Al metallico in un solvente costituito da o contenente un idrocarburo aromatico operando a temperatura tra 0° e 200°C, preferibilmente alla temperatura di ebollizione del solvente.

Il rapporto iniziale $\text{AlX}_3/\text{CoX}_2$ può esse-

40

45

50

55

60

65

70

re variato entro limiti molto ampi, e cioè da 0,01 a valori molto alti; in pratica può essere conveniente operare con rapporti compresi tra 0,5 e 2 circa.

5 I composti corrispondenti alla formula generale (1) hanno sempre un'azione catalitica nella polimerizzazione delle diolefine, ma, nel caso in cui q sia zero, quando cioè è presente trialogenuro di Al nel
10 complesso, ha luogo una reticolazione parziale del polimero ottenuto con abbassamento delle caratteristiche del prodotto.

Nel preparare la soluzione catalitica da impiegare nella polimerizzazione delle
15 diolefine aventi un altissimo contenuto di 1,4-cis, è quindi vantaggioso ridurre al minimo la presenza dell'alogenuro di Al avente effetto reticolante nel complesso corrispondente alla formula generale (1) e ciò può essere ottenuto semplicemente
20 aggiungendo a detto complesso un composto capace di reagire con il trialogenuro di alluminio trasformandolo in un di- o monoalogenuro di alluminio-arile od-alchile.

25 Come composto capace di reagire con lo alogenuro di alluminio presente nel complesso avente la formula (1) si può usare un alluminio-triarile, o trialchile oppure anche un alluminio dialchil o diaril monoalogenuro, ad esempio: alluminio trifenile, alluminio trietile, alluminio dietil monocloruro.

30 Quando si usa un alluminio trialchile o triarile la quantità di esso da aggiungere al complesso avente la formula (1) dipende dalla quantità di AlX_3 impiegata inizialmente per la preparazione di detto complesso; precisamente è preferibile
35 mantenere un rapporto AlR_3/AlX_3 (dove R può essere un arile o un alchile) complesso tra 1 e 2.

40 Per reazione in un solvente idrocarburo tra i composti aventi la formula generale (1) e un derivato organico dell'alluminio si ottengono delle soluzioni omogenee che contengono ancora cobalto allo stato monovalente e che possono essere
45 impiegate tal quali come catalizzatori omogenei per la polimerizzazione delle diolefine.

50 Si è però visto che da queste soluzioni si possono in molti casi isolare dei composti chimici ben precisi (contenenti cobalto in forma monovalente, alluminio legato al carbonio ed atomi di alogeno) aventi una formula generale del tipo:



60 dove X può essere Cl, Br o I ed R un ra-

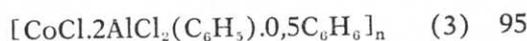
dicale aromatico o alifatico. Detti composti possono eventualmente contenere un solvente aromatico come clatrato.

Si tratta anche in questo caso di composti che non risultano descritti in letteratura. 65

Un altro oggetto della presente invenzione è quindi una composizione chimica costituita da uno o più composti aventi la formula generale (2) indicata più sopra, adatta a preparare sia da sola che in miscela con altri derivati organometallici dell'alluminio, una soluzione catalitica impiegabile nella polimerizzazione di diolefine, in particolare butadiene, a polimeri
70 aventi struttura 1,4-cis. 75

Un ulteriore oggetto dell'invenzione è costituito da un procedimento per la preparazione della composizione chimica costituita da uno o più composti aventi la formula generale (2); detto procedimento
80 consiste nel trattare una composizione chimica costituita da uno o più composti aventi la formula generale (1) con un composto capace di reagire con l'alogenuro di alluminio presente nel complesso di formula (1) trasformandolo in un di- o
85 monoalogenuro di alluminio-arile o di alluminio alchile come più sopra descritto.

90 Come esempio di nuovo composto chimico avente la formula generale (2), citiamo il seguente, corrispondente alla formula



(dove n=1 oppure 2), che costituisce un ulteriore oggetto dell'invenzione.

100 Detto composto, da noi isolato in forma di cristalli, è capace di promuovere da solo la polimerizzazione del butadiene a polimeri aventi un tenore di 1,4-cis del 95-98%.

105 Esso è stato da noi preparato nel seguente modo:

1) reazione tra $AlCl_3$ e $CoCl_2$ e Al metallico, in benzolo. Si ha in tal modo formazione di un olio denso che si stratifica sotto il benzolo, in cui è poco solubile. Tale olio contiene Al e Co, quest'ultimo
110 allo stato di valenza 1;

2) aggiunta alla miscela ottenuta secondo 1) di Al (fenile)₃, in quantità tale che tutto l'olio passi in soluzione nel benzolo, con formazione di una sola fase liquida; 115

3) concentrazione della soluzione, dopo aver separato, per filtrazione o decantazione, l'Al metallico rimasto in eccesso. Lasciando la soluzione a riposo a temperatura ambiente precipitano cristalli verdi 120

scuri aventi la composizione sopraesposta.

L'analisi del composto ha dato i risultati presentati nella tabella 1.

T A B E L L A 1

	Co%	Al%	Cl%	C ₆ H ₆ %
5 Trovato	12.15	11.22	36.60	7.60
10 Calcolato per la formula (3)	12.20	11.17	36.75	8.06

15 Il peso molecolare calcolato dalla densità (~ 1.58 g/cc) e dal volume della cella elementare determinato Roentgenograficamente da spettri di cristalli singoli è risultato 480-485 od il doppio.

20 La monovalenza del cobalto nel complesso è dimostrata dal fatto che attaccando il complesso con tetraidrofurano si ha la formazione di CoCl₂ e cobalto metallico in quantità equivalente.

25 Ciò è spiegabile ammettendo che il cobalto monovalente è complessato con alluminio dicloro monofenile e che, rompendo con tetraidrofurano tale complessazione, il cobalto monovalente si dismuta in cobalto bivalente più cobalto metallico. Operando in toluolo invece che in benzolo si ottiene ancora un complesso contenente cobalto monovalente, ma Roentgenograficamente diverso dal precedente per il fatto che non contiene benzolo clatrato; inoltre in toluolo la cristallizzazione è notevolmente più lenta che in benzolo. I cristalli del complesso



35 sono poco solubili a temperatura ambiente in benzolo, tuttavia la quantità disciolta è sufficiente agli effetti catalitici nella polimerizzazione del butadiene, come risulta dagli esempi riportati. Il polibutadiene così ottenuto non si differenzia da quello che si può ottenere con i catalizzatori preparati da alluminio alchili e composti di cobalto secondo i processi già noti.

40 La soluzione del complesso da noi trovato conserva la sua attività catalitica se ad essa viene aggiunto un alluminio dialchil monoalogenuro o un alluminio diaril monoalogenuro o anche un alluminio trialchile o un alluminio triarile ed i polimeri del butadiene che in tal caso si ottengono hanno ancora struttura 1,4 cis.

45 Mentre gli alluminio dialchil monoalogenuri o gli alluminio diarilmonoalogenuri possono essere aggiunti anche in largo eccesso, gli alluminio trialchili o triarili devono essere aggiunti in quantità massima di 2 moli circa per atomo di cobalto. Tali

aggiunte tuttavia non sono indispensabili come è stato sopra detto; esse possono però essere molto utili quando si impiegano monomeri e solventi non esenti da impurezze (come acqua, alcoli, tioeteri, ecc.) capaci di reagire col complesso catalitico, distruggendolo. In tal caso il composto alluminio organico, reagendo con tali impurezze, ha la funzione di proteggere il catalizzatore e può quindi essere sufficiente aggiungerlo in quantità molto piccola.

Altri composti compresi nella formula generale (2) che possono essere preparati secondo il procedimento oggetto della presente invenzione sono quelli in cui R è -orto o paratolile, xilile, mesitile, naftile, ecc.

Gli esempi che seguono sono riportati a scopo illustrativo ma non limitano lo ambito della presente invenzione.

ESEMPIO 1

In un pallone da 250 cm³, munito di agitatore e refrigerante, si pongono:

CoCl ₂	g 3	(moli 0,023)	
AlCl ₃	g 2,2	(moli 0,0152)	
Al	g 0,62	(moli 0,023)	90
Benzolo anidro	cm ³ 100		

Si opera in atmosfera di N₂. Agitando, già a temperatura ambiente si ha formazione di un olio denso rosso bruno che si stratifica sotto il benzolo, in cui è poco solubile. La formazione dell'olio è rapidissima all'ebollizione. Quando tutto il CoCl₂ ha reagito si aggiunge una soluzione di Al(fenile) in benzolo₃ (~ 4,5 g in 100 cm³ di benzolo) e si riscalda per qualche minuto a ricadere. Si filtra (o si decanta) per separare l'Al rimasto inalterato, si concentra fino a 50-60 cm³, dopodichè si lascia a riposo. Per lento raffreddamento si separano cristalli di color verde scuro che possono essere ricristallizzati da benzolo bollente, sempre in atmosfera di N₂.

All'analisi chimica essi risultano avere la seguente composizione:



Il rapporto AlCl₃/CoCl₂ iniziale può essere variato da 0,5 circa a valori molto alti; in pratica non è conveniente superare il rapporto 2 circa. L'Al(fenile)₃ da aggiungere dipende dalla quantità di AlCl₃ impiegato; precisamente il rapporto molare Al(fenile)₃/AlCl₃ va mantenuto tra 1

e 1,5 per ottenere una buona separazione dei cristalli del complesso.

ESEMPIO 2

Ad una soluzione contenente g 0,025 del complesso ottenuto secondo l'esempio 1, disciolto in cm³ 50 di benzolo vengono aggiunti g 4 di butadiene.

Ogni 3 ore, operando a 10°, si ottengono g 2 di polibutadiene avente il 97% di unità 1,4 cis, peso molecolare 100.000.

ESEMPIO 3

Si fanno reagire, come descritto nell'es. 1, CoCl₂, AlCl₃ e Al metallico in 100 cm³ di benzolo. Dopo aver aggiunto 4,5 g di Al(fenile)₃ in benzolo (100 cm³) si decanta per separare l'Al inalterato. 0,1 cm³ della soluzione così ottenuta vengono diluiti a 200 cm³ con benzolo anidro contenente cm³ 0,1 di Al(C₂H₅)₂Cl, quindi si aggiungono 15 g di butadiene. Dopo 5 ore, a 10°C, vengono ottenuti g 10 circa di polibutadiene a titolo 97% in unità 1,4 cis, peso molecolare 127.000.

ESEMPIO 4

Si fanno reagire come nell'esempio 1, CoCl₂, AlCl₃, Al metallico, in benzolo. g 0,05 dell'olio così ottenuto vengono aggiunti a cm³ 100 di benzolo contenenti disciolti cm³ 0,2 di Al(C₂H₅)₂Cl; si introducono quindi g 10 di butadiene. Dopo 3 ore di polimerizzazione a 10°C si ottengono g 7 di polibutadiene a titolo 96% in unità 1,4 cis. peso molecolare 142.000.

ESEMPIO 5

Si fanno reagire come nell'esempio 1, CoCl₂, AlCl₃ e Al metallico in benzolo. g 0,12 dell'olio così ottenuto vengono aggiunti ad una soluzione contenente cm³ 40 di benzolo; si introducono quindi g 6 di butadiene. Dopo 5 ore di polimerizzazione a 10°C si ottengono g 3 di polibutadiene 1,4-cis.

RIVENDICAZIONI

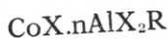
1. - Composizione chimica costituita da uno o più composti contenenti cobalto monovalente ed aventi la formula generale (1)



dove Ar è un arile, X può essere Cl, Br, o I; p+p = 3n, q può essere uguale o infe-

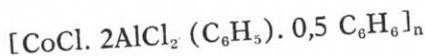
riore ad n ed n è ≥ 1, adatta a preparare, sia da sola che in miscela con altri derivati organometallici dell'alluminio, una soluzione avente azione catalitica impiegabile per la polimerizzazione di diolefine.

2. - Composizione chimica costituita da uno o più composti contenenti cobalto monovalente ed aventi la formula generale (2)



dove X può essere Cl, Br o I ed R un radicale aromatico o alifatico, eventualmente contenente un solvente aromatico come clatrato, adatta a preparare sia da sola che in miscela con altri derivati organometallici dell'alluminio, una soluzione catalitica impiegabile per la polimerizzazione di diolefine.

3. - Come composto nuovo il composto



dove n = 1 oppure 2, avente attività catalitica nella polimerizzazione delle diolefine.

4. - Procedimento per la preparazione della composizione chimica secondo la rivendicazione 1, che consiste nel far reagire un composto AlX₃, in cui X può essere Cl, Br, o I, con un composto CoX₂, dove X ha il significato anzidetto, ed alluminio metallico in presenza di un solvente costituito da o contenente un idrocarburo aromatico.

5. - Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 0° e 200°C, preferibilmente alla temperatura di ebollizione del solvente.

6. - Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che si opera con un rapporto AlX₃/CoX₂ iniziale compreso tra 0,5 e 5, preferibilmente tra 1 e 2.

7. - Procedimento secondo le rivendicazioni da 4 a 6, caratterizzato dal fatto che il solvente aromatico è benzolo o toluolo.

8. - Procedimento per la preparazione della composizione chimica secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la composizione chimica secondo la rivendicazione 1 viene fatta reagire con un derivato metallorganico dell'alluminio capace di trasformare l'AlX₃ contenuto nel complesso avente la formula (1) in un mono- o dialogenuro di alluminio alchile o arile.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

9. - Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che il derivato metallorganico dell'alluminio viene scelto tra il gruppo costituito da alluminio triarile, alluminio trialchile, mono alogenuri di alluminio dialchile e mono alogenuri di alluminio diarile.
- 5
10. - Procedimento secondo le rivendicazioni 8 e 9 caratterizzato dal fatto che il rapporto tra l'alluminio trialchile o triarile aggiunto e l' AlX_3 contenuto nel complesso di formula 1 è compreso tra 1 e 2.
- 10
11. - Procedimento per preparare il composto secondo la rivendicazione 3, che consiste nel far reagire $AlCl_3$, $CoCl_2$ ed alluminio metallico in benzolo ottenendo un olio denso che stratifica sotto il benzolo, nell'aggiungere successivamente alla miscela ottenuta alluminio trifenile fino a formazione di una fase liquida, nel filtrare o decantare l'eccesso di Al metallico, concentrare la soluzione e infine cristallizzare il composto a temperatura ambiente della soluzione concentrata.
- 15
- 20

Prezzo L. 200