

65996 1

8870

213

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
CENTRO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

| | | |
|----------------|--------------|------------|
| Amministratore | Esattore | |
| <i>Car...</i> | <i>...</i> | |
| A | X | Classe |
| u 381 | A | <i>Opd</i> |

INVENZIONE INDUSTRIALE

21 DIC. 1964

FIVCHI

| CODICE CAMERA COMMERCIO | CAMERA COMMERCIO | N. REGISTRO | N. VERBALE | INDICAZIONE DOMANDA | | | | | | G | T | | |
|-------------------------------|------------------|----------------|------------|---------------------|---|---|---|---|---|---|---|--|--|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 15 | MILANO | | A13064 | 1 | 3 | 5 | 6 | 1 | 1 | 2 | 4 | | |
| 20 | 15 | | | | | | | | | | | | |

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

CATALIZZATORI STEREOSPECIFICI
PER LA POLIMERIZZAZIONE DEL
BUTADIENE

1 M

*autori: Natta Giulio, Pomi Lido, Pasquon
Stolo e Gambelli Rololfo*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

*Differimento
visione
e stampa*

29 GEN. 1964

IL DIRETTORE
F. MARCHETTI

V



8880 65996 1

U.381

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione del butadiene"

a nome MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano

(*) 0:0:0:0:0:0:0:0

In precedenti brevetti della richiedente sono stati rivendicati catalizzatori solubili, a base di composti di cobalto, per la preparazione di polibutadieni 1,4 cis e di copolimeri del butadiene con l'isoprene a struttura essenzialmente 1,4 cis. Tali catalizzatori sono ordinariamente preparati per reazione, in solvente idrocarburico, tra un alluminio dialchilmonoalogenuro e un composto solubile di cobalto quale il cobalto diacetilacetato, il complesso $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{py}$, i sali di acidi organici del cobalto, ecc.

Composti alluminio organici diversi dai dialchilmonocloruri non sono in genere idonei alla preparazione dei catalizzatori; per es., per reazione tra $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ (od un altro alluminio dialogeno-monoalchile) e cobalto diacetilacetato o cobalto dietilacetato non si ottiene un catalizzatore adatto alla polimerizzazione 1,4 cis del butadiene.

Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che si possono ottenere catalizzatori solubili capaci di promuovere la polimerizzazione 1,4 cis del butadiene impiegando accanto a un composto o complesso solubile del Co i composti $\text{y} \cdot 2 \text{AlRCl}_2$

dove y è una sostanza donatrice di elettroni (es. eteri, chetoni, esteri, alchilammidi, ammine, fosfine, tioesteri, basi di Lewis in generale) o un alogenuro di onio (ammonio, fosfonio, solfenio, ossonio) ed R è un gruppo alchilico o arilico.

I composti del tipo $y \cdot 2 \text{AlRCl}_2$ possono essere impiegati puri ma risultati altrettanto soddisfacenti si hanno impiegando tal quale il prodotto di reazione tra AlRCl_2 e sostanza complessante.

Non solo, ma dato che ad es. sia $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ che i composti del tipo $y \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (dove y ha il medesimo significato di cui sopra) sono inattivi nella polimerizzazione del butadiene ma non sono inibitori della polimerizzazione, neppure i rapporti stechiometrici secondo i quali si fa avvenire la reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e sostanza complessante hanno valori critici purché le moli di complessante aggiunto per mole di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ^{siano} comprese nell'intervallo da 0 a 1, esclusi gli estremi.

Risultati più soddisfacenti si ottengono naturalmente per rapporti complessante/Al prossimi a 0,5 perché in tal caso si ha la massima concentrazione del composto $y \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ che è il solo cataliticamente attivo.

L'imprevedibilità del nostro trovato è evidente per chi è esperto nell'arte; infatti le sostanze complessanti da noi impiegate costituiscono tutte, almeno nelle concentrazioni da noi adoperate, dei veleni per i catalizzatori preparati e

partire da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e composti di cobalto. Inoltre ad es., solo gli AlR_2Cl tra i diversi monoalogenuri di Al dialchile sono capaci di promuovere con alta specificità la polimerizzazione 1,4 cis del butadiene, mentre gli AlR_3 sono inattivi.

Nella tab. I sono confrontati i risultati ottenuti, nella polimerizzazione del butadiene, impiegando il sistema catalitico $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ composto solubile del cobalto in assenza di complessante, con quelli ottenuti impiegando lo stesso sistema a cui sono state aggiunte 0,25, 0,5, 0,8 e 1,1 mole di complessante per mole di composto di alluminio. Le condizioni operative sono descritte nell'esempio 2.

I risultati indicano che il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ composto solubile del cobalto nelle condizioni da noi sperimentate, in assenza di complessante, non fornisce polimeri solidi del butadiene. Quando allo stesso sistema viene invece aggiunto un complessante nei rapporti sopra indicati si ha formazione di polibutadiene ad alto peso molecolare ed a struttura sostanzialmente 1,4 cis. I prodotti così ottenuti sono identici a quelli ottenuti con i catalizzatori a base di

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e composti di cobalto precedentemente rivendicati.

L'impiego di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ complessato per la preparazione dei catalizzatori presenta sostanziali vantaggi rispetto all'impiego di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Innanzitutto l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ è più economico dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

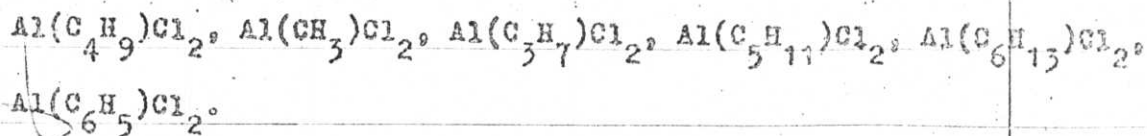
Entrambi i composti vengono ottenuti per reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

e AlCl_3 , impiegando un rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{AlCl}_3 = 2$ per ottenere $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e un rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{AlCl}_3 = 0,5$ per ottenere $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$; poiché $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ è notevolmente più caro dell' AlCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ risulta economicamente più conveniente dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

In secondo luogo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ è un composto infiammabile per semplice contatto con l'aria e quindi notevolmente pericoloso ad utilizzarsi, mentre $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, sebbene alterabile all'aria, non è tuttavia così infiammabile e quindi così pericoloso come $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

L' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ complessato può essere impiegato con qualsiasi composto o complesso di cobalto solubile per preparare i catalizzatori oggetto della presente invenzione. Citiamo fra questi composti o complessi di cobalto gli acetilacetonati, gli alchilati, i sali di acidi organici, i complessi degli algenuri di cobalto con basi di Lewis in genere, ecc.

Altri alluminio alchili dicloruri impiegabili sono, ad es.,



Il rapporto Al/Co può essere variato entro limiti molto vasti per es. da 1 fino ad un limite superiore che può essere scelto a piacere ma che per ragioni economiche conviene non sia troppo elevato; tale rapporto può essere scelto preferibilmente tra 30 e 500 circa. I limiti di temperatura entro i quali si può eseguire soddisfacentemente la polimerizzazione



sono i medesimi già rivendicati dalla richiedente per i catalizzatori costituiti da composti solubili del cobalto e da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, e cioè tra -80 e $+50^\circ\text{C}$ circa, preferibilmente tra -10 e $+20^\circ\text{C}$.

Riportiamo i seguenti esempi di polimerizzazione a scopo illustrativo ma non limitativo del nostro trovato.

Esempio 1

In un reattore di vetro sotto atmosfera di azoto, termostato a 0°C , si introducono cm^3 30 di toluolo anidro, cm^3 0,5 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e quindi g 9 di butadiene. Si aggiungono infine mg 0,3 di cobalto sotto forma di diacetilacetato.

Dopo sei ore si coagula tale soluzione con metanolo: non si è ottenute polimero.

Esempio 2

Operando con le modalità dell'es. 1 vengono eseguite prove di polimerizzazione introducendo dopo l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ quantità variabili di svariate sostanze complessanti, come indicato nella tab. 1.

In tab. 1 sono riportati i dati riguardanti ciascuna prova per quanto si riferisce alla natura dei reagenti, alla loro quantità, alla durata delle singole prove, alla temperatura di polimerizzazione e ai risultati ottenuti rispettivamente.

Nelle prove N° 2, 3, 4, 5, 6, della tabella 1, sono riportati i risultati ottenuti usando come complessante la piridina in quantità variabili.

Esempio 3

Secondo le modalità dell'es. 1 e impiegando gli stessi catalizzatori delle prove N° 1, 3, 7, 11, 13 della tab. 1, si eseguono prove di omopolimerizzazione dell'isoprene.

In tab. 2 sono riportati i dati relativi alle analisi IR dei poliisopreni ottenuti.

Esempio 4

Si sono eseguite prove di copolimerizzazione del butadiene con l'isoprene impiegando i sistemi catalitici indicati in tab. 3, operando come nell'es. 1 e cioè introducendo nel reattore di polimerizzazione nell'ordine:

- 1) solvente
- 2) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
- 3) complessante
- 4) isoprene
- 5) butadiene
- 6) cobalto

I risultati riportati in tab. 3 mostrano che, come nel caso dei catalizzatori costituiti da cobalto solubile $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, la copolimerizzazione è pressoché ideale ottenendosi nel copolimero la stessa quantità di butadiene e isoprene contenuta nella miscela dei monomeri introdotta.

Anche il tenore in unità 1,4 cis delle unità isopreniche risulta molto più alto che nel caso della omopolimerizzazione dell'isoprene ottenuta impiegando i medesimi catalizzatori.

TABELLA 1

Polimerizzazione del butadiene col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ /com-
posto di cobalto solubile/complessante

| | | | |
|--|---------------|-----|----------------------|
| Toluolo | cm^3 | 90 | |
| Butadiene | g | 9 | |
| Co | mg | 0,3 | $\text{Al/Co} = 930$ |
| $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ | cm^3 | 0,5 | |

Complessante: come indicato in tabella

| Pro- va N° | Catalizza- tore | Complessan- te impie- gato | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ / agente com- plesante (moli/moli) | T °C | Dura- ta h | Polime- ro ot- tenuto g | (+) [η] |
|---------------|-------------------------|------------------------------------|--|---------|---------------|----------------------------------|-------------------|
| 1 | Co-diacetil- acetato | 0 | — | 0 | 5 | 0 | — |
| 2 | " | piridina | 4/1 | 0 | 5 | 1 | 3,8 |
| 3 | " | " | 2/1 | 0 | 2,30' | 4,5 | 5 |
| 4 | " | " | 4/3 | 0 | 2,30' | 3,5 | 5 |
| 5 | " | " | 10/9 | 0 | 2,30' | 2,5 | 3,8 |
| 6 | " | " | 10/10 | 0 | 48 | 0 | — |
| 7 | " | tiofene | 2/1 | 0 | 2 | 2,5 | 3,8 |
| 8 | " | difenil- solfo | 2/1 | 0 | 2 | 0,6 | 7,8 |
| 9 | " | $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ | 2/1 | 20 | 1 | 2 | n.d. |
| 10 | " | $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 2/1 | -10 | 4 | 1,5 | n.d. |
| 11 | " | tetraidro- furano | 2/1 | 0 | 2 | 1,7 | 5,3 |
| 12 | " | $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 2/1 | -20 | 5 | 1,5 | n.d. |
| 13 | " | $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ | 2/1 | 0 | 2,30' | 1,2 | 4,3 |

| | | | | | | | |
|----|----------------------------|-------------------|-----|-----|-------|-----|------|
| 14 | Co-diacetil-acetonato | $P(CH_3)_4 Cl$ | 2/1 | +40 | 1 | 3,5 | n.d. |
| 15 | " | $P(C_6H_5)_3$ | 2/1 | 0 | 2 | 1,2 | 1,67 |
| 16 | CoCl ₂ piridina | $N(C_2H_5)_3$ | 2/1 | +60 | 1 | 5 | n.d. |
| 17 | " | piridina | 2/1 | 0 | 2 | 1,5 | n.d. |
| 18 | " | tiofene | 2/1 | 0 | 3 | 2 | n.d. |
| 19 | Co-triacetil-acetonato | $N(C_4H_9)_4 Cl$ | 2/1 | 0 | 2 | 1,4 | n.d. |
| 20 | Co-2 Etil-esanoato | Tetraidrofurano | 2/1 | -10 | 2,30' | 0,8 | n.d. |
| 21 | Co-diacetil-acetonato | dimetil-formamide | 2/1 | 0 | 6 | 3 | 2,7 |
| 22 | " | etilacetato | 2/1 | 0 | 6 | 1,9 | n.d. |
| 23 | " | cicloesano | 2/1 | 0 | 7 | 2 | 1,8 |

(*) La viscosità intrinseca è stata determinata in toluolo a 30°C.

Il titolo dei polibutadieni ottenuti è risultato sempre in unità 1,4 cis superiore al 95%.

Prove analoghe di polimerizzazione sono state effettuate impiegando (in sostituzione del $Al(C_2H_5)_2Cl$) $Al(C_4H_9)_2Cl$, $Al(C_6H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_3H_7)_2Cl$, $Al(C_5H_{11})_2Cl$, $Al(C_6H_{13})_2Cl$, $Al(C_6H_5)_2Cl$.

I risultati ottenuti sono sensibilmente eguali da quelli ottenuti nelle prove corrispondenti in cui si è impiegato

$Al(C_2H_5)_2Cl$.

MONTecatini
 Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Alberto Ferrari



TABELLA 2

Polimerizzazione dell'isoprene col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ /cobalto diacetilacetato-compressante

Toluolo cm^3 150
Isoprene " 15
Co mg 1
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ cm^3 2
Al/Co = 1000

Compressante: come indicato in tabella

| Prova N° | T. °C | $\text{AlRCl}_2/\text{comp.}$ (moli) | Compressante | Durata h | Poli-mero g | 1,4 cis % |
|----------|-------|--------------------------------------|------------------------------------|----------|-------------|-----------|
| 1 | 0 | 0 | -- | 10 | 0 | -- |
| 2 | 0 | 2/1 | piridina | 10 | 1,1 | 40 |
| 3 | 0 | 2/1 | tiofene | 10 | 1 | 40 |
| 4 | -20 | 2/1 | Tetraidrofurano | 34 | 0,7 | 65 |
| 5 | -10 | 2/1 | $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ | 24 | 0,5 | 60 |

TABELLA 3

| Pro- va N° | Toluo- lo cm ³ | AlRCl ₂ cm ³ | Comples- sante | Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ comples. in moli | Co (mg) | Alimentazione isoprene | | T °C |
|---------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---------------------------|--|---------|
| | | | | | | g | % in peso sulla somma dei monomeri | |
| 1 | 100 | 2 | 0 | -- | 1 6 | 30 | 0 | |
| 2 | 250 | 2 | piridina | 2/1 | 1 6 | 54 | 0 | |
| 3 | 200 | 2 | tiofene | 2/1 | 1 10 | 30 | 20 | |
| 4 | 100 | 2 | tetraidro furano | 2/1 | 1 4 | 50 | +50 | |
| 5 | 100 | | N(CH ₃) ₄ Cl | 2/1 | 1 6 | 90 | -15 | |

| durata in mi- nuti | conver- sione | Analisi del copolimero | | | | | | C % 5 in peso nel copolimero |
|--------------------------|------------------|------------------------|----------------|----------|--------------|----------------|----------|---------------------------------------|
| | | Isoprene | | | Eutadiene | | | |
| | | 1,4 cis % | 1,4 trans % | 3,4 % | 1,4 cis % | 1,4 trans % | 3,4 % | |
| 600 | 0 | - | - | - | - | - | - | - |
| 600 | 26 | 42,3 | | 3,8 | 39,5 | 1,0 | 13,4 | 55 |
| 60 | 50 | 45,1 | | 3,0 | 44,0 | 1,2 | 6,7 | 30 |
| 10 | 50 | 40,6 | 0,5 | 8,9 | 44,1 | | 5,9 | 51 |
| 20h | 30 | 68,7 | 2,9 | 18,8 | 5 | 0,1 | 4,5 | 90,2 |

RIVENDICAZIONI . .

- 1) Composizioni catalitiche omogenee costituite da un composto o complesso solubile del cobalto e da un complesso del tipo $y \cdot 2AlRCl_2$ in cui y è una sostanza complessante donatrice di elettroni o un alogenuro di "onio" ed R è un gruppo alchilico o arilico.
- 2) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui la sostanza donatrice di elettroni è scelta tra il gruppo costituito da eteri, chetoni, esteri, alchilammidi, ammine, fosfine, tioeteri, o basi di Lewis in generale.
- 3) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni precedenti in cui la sostanza complessante donatrice di elettroni è la piridina.
- 4) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è il tiofene.
- 5) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è il difenilsolfuro.
- 6) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è il tetraidrofurano.
- 7) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è l'etere etilico.

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Montecatini S.p.A.

- 8) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è $P(C_6H_5)_3$.
- 9) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è il dietil solfuro.
- 10) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la sostanza donatrice di elettroni è la trietil-
amina.
- 11) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui l'alogenuro di onio complessante è $N(CH_3)_4 Cl$.
- 12) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui l'alogenuro di onio complessante è $P(CH_3)_4 Cl$.
- 13) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui l'alogenuro di onio complessante è $N(C_4H_9)_4 Cl$.
- 14) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui l'alogenuro di onio complessante è $S(CH_3)_3 Cl$.
- 15) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui ¹⁾ l'alogenuro di onio complessante è la dimetilformamide
- 16) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui ²⁾ l'alogenuro di onio complessante è l'acetato di etile.
- 17) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1 in cui ³⁾ l'alogenuro di onio complessante è il cicloossanone.
- 18) Composizioni catalitiche secondo la rivendicazione 1

in cui il complesso γ . $2AlRCl_2$ viene impiegato allo stato puro o viene formato in situ per reazione tra sostanza complessante e $AlRCl_2$ in un rapporto molare compreso nell'intervallo da 0 a 1 esclusi gli estremi, preferibilmente in un rapporto molare prossimo a 0,5.

19) Composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni precedenti in cui il rapporto Al/Co è superiore ad 1, preferibilmente compreso tra 30 e 500 circa.

20) Impiego delle composizioni catalitiche secondo le rivendicazioni precedenti nella polimerizzazione del butadiene a polimeri contenenti almeno il 95% di struttura 1,4-cis.

(*) A pagina 1, riga 6 inserire:

"La presente invenzione riguarda delle nuove composizioni catalitiche per la polimerizzazione stereospecifica del butadiene a polimeri ad alto tenore di struttura 1,4-cis"

RAM/fg

Milano, 13 MAG 1961



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Milano *Alberto...*



l'Ufficiale Rogante

(1) A pagina 13, riga 8 dal' basso, rivendicazione 15) si
sostituiscono le parole interlineate, con le seguenti:

"la sostanza donatrice di elettroni"

(2) A pagina 13, riga 5 dal basso, rivendicazione 16) si
sostituiscono le parole interlineate, con le seguenti:

"la sostanza donatrice di elettroni"

(3) A pagina 13, riga 2 dal basso, rivendicazione 17) si
sostituiscono le parole interlineate, con le seguenti:

"la sostanza donatrice di elettroni"

Per approvazione:

Milano, 8/1/1962

VMA

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Rossi Ferroni *Ugo Scapellato*