

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria
del Commercio e dell'Artigianato

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

222 Prezzo L. 200
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 711222

Int. Cl. C 08 d

U 387/A

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta Lido Porri Antonio Carbonaro e Gianfranco Stoppa

Data di deposito: 16 ottobre 1961

Data di concessione: 20 luglio 1966

Primo Completivo al brevetto n. 659.282 richiesto il 13 maggio 1961 e concesso l'8 gennaio 1964

Procedimento per la preparazione di polipentadiene

5 Nel brevetto principale (domanda di
brevetto italiano n. 8869/61 depositata
il 13/5/1961) è stato rivendicato un pro-
cedimento per la preparazione di poli-
meri cristallini del pentadiene - 1,3
aventi concatenamento 1,4 cis delle uni-
tà monomeriche ed ordinamento sindio-
tattico delle configurazioni degli atomi
di carbonio terziari delle catene. Tale
10 procedimento si basa sull'impiego di ca-
talizzatori omogenei preparati per rea-
zione tra un alluminio dicloromonoal-
chile complessato con una sostanza do-
natrice di elettroni ed un composto so-
lubile di cobalto.

15 Abbiamo ora trovato che polipenta-
diene 1,4 cis avente struttura sindio-
tattica come quello precedentemente ri-
vendicato può essere ottenuto anche con
catalizzatori preparati per reazione tra
20 un composto di nichel ed un alluminio
dicloro monoalchile complessato con una
sostanza donatrice di elettroni.

25 Praticamente qualsiasi composto o
complesso solubile del nichel può es-
sere impiegato, secondo il procedimen-
to oggetto della presente invenzione, per
ottenere catalizzatori adatti alla pre-
parazione di polipentadiene 1,4 cis sin-
diotattico. Citiamo tra questi composti
30 o complessi del nichel gli acetilaceto-
nati (più in generale, gli alcool od aroil
acetoni), gli alcoolati, i sali di acidi
organici, i complessi degli alogenuri
35 (od altri composti) del nichel con basi

di Lewis in genere.

Per quanto riguarda l'alluminio diclo-
romonoalchile esso, secondo quanto è
stato descritto nel brevetto principale,
può essere complessato con una base
40 piridica (piridina, isochinolina, ecc.),
con tiofene, furano, in genere con com-
posti contenenti azoto, zolfo, ossige-
no.

10 Il rapporto molare tra composto di
alluminio e complessante varia a se-
conda del complessante usato, secondo
quanto è già stato illustrato nel brevet-
to principale; per esempio, impiegando
una base piridica tale rapporto può va-
50 riare da 1 : 0,1 a 1 : 0,99 circa, pre-
feribilmente tra 1 : 0,5 e 1 : 0,9, men-
tre impiegando tiofene può variare da
1 : 0,1 a 1 : 10 circa, preferibilmente
tra 1 : 0,5 e 1 : 2. 55

Nella preparazione del catalizzatore
secondo la presente invenzione il rap-
porto Al/Ni può essere variato entro
limiti molto vasti, per esempio da 1
fino a più di 1.000, preferibilmente tra
20 e 500 circa. Il catalizzatore può es-
sere preparato prima dell'aggiunta del
monomero, per esempio per reazione
tra una soluzione dell'alluminio diclo-
65 ro monoalchile complessato ed una so-
luzione del composto di nichel; così
operando tuttavia si ha facilmente ridu-
zione del composto di nichel a nichel
metallico, con conseguente perdita del-
la attività catalitica. E' preferibile per-
70

ciò, nel caso di catalizzatori a base di nichel, preparare il catalizzatore in presenza del monomero, per esempio aggiungendo l'alluminio alchil dicloruro ad una soluzione idrocarburica contenente il composto o complesso di nichel, il pentadiene ed il complessante nei rapporti sopra descritti, oppure aggiungendo il composto di nichel, preferibilmente in soluzione, ad una soluzione contenente il monomero e l'alluminio alchil dicloruro complessato.

L'intervallo di temperatura entro cui si può operare con i catalizzatori oggetto della presente invenzione è molto ampio, tra - 100° e + 100° circa, preferibilmente tra - 30 e + 30° C. Come solvente di polimerizzazione può essere impiegato qualsiasi solvente idrocarburico, preferibilmente un solvente aromatico o misto aromatico alifatico, oppure anche il monomero stesso allo stato liquido.

Anche con i catalizzatori a base di Ni, come quelli a base di Co, rivendicati nel brevetto principale, solo l'isomero trans del pentadiene - 1,3 polimerizza.

I prodotti grezzi ottenuti per polimerizzazione del pentadiene con i catalizzatori a base di Ni oggetto della presente invenzione non hanno in genere un titolo in unità 1,4 cis superiore al 65 - 70 % (il titolo è valutato secondo il metodo di analisi descritto nel brevetto principale). E' possibile, anche nel caso di questi polimeri, aumentare il titolo in unità 1,4 cis allontanando dal prodotto grezzo di reazione le macromolecole mono stereoregolari. Ciò può essere effettuato secondo il metodo descritto nel brevetto principale, cioè sciogliendo il prodotto grezzo di reazione in un adatto solvente, per esempio benzolo, e poi precipitando con metiletilchetone.

In tal modo le macromolecole aventi titolo più basso in unità 1,4 cis rimangono in soluzione mentre precipitano le macromolecole stericamente più pure, che essendo cristallizzabili, sono meno solubili.

Con i catalizzatori a base di alluminio monoetil dicloruro e composti di nichel, secondo il presente trovato, si ottengono in genere polimeri del pentadiene a peso molecolare più basso di quello dei polipentadieni ottenuti con i corrispondenti catalizzatori al cobalto secondo il brevetto principale. Questa caratteristica dei polipentadieni ottenuti

col processo secondo il trovato può essere sfruttata impiegando detti polimeri come plastificanti per altri elastomeri a peso molecolare più elevato.

Esempio 1.

Si impiega come reattore un provettore da 100 cm³ munito di presa laterale per fare il vuoto e introdurre azoto. Nel provettore, da cui è stata allontanata l'aria e sostituita con N₂ puro vengono introdotti nell'ordine:

Benzolo anidro	40 cm ³	75
alluminio monoetil dicloruro	0,2 cm ³	
tiofene	0,12 cm ³	
pentadiene 1,3	10 cm ³	80
(98% isomero trans; 2% isomero cis)		

Alla miscela omogeneizzata vengono infine aggiunti 5,47 mg di nichel diacetilacetato disciolti in 2,5 cm³ di benzolo. Si mantiene a 25° C per 8 ore, dopodichè la polimerizzazione viene interrotta con metanolo e il polimero coagulato a fondo con metanolo secondo la tecnica già descritta nel brevetto principale.

Si ottengono g 5,5 di polimero, che all'analisi IR risulta avere un contenuto in unità 1,4 cis del 64%.

Il polimero viene disciolto in cm³ 15 di benzolo e riprecipitato con eccesso di metil etil chetone; il polimero così precipitato è stato analizzato come segue:

analisi IR :	79% di unità 1,4 cis	
analisi RX :	cristallino; lo spettro BX risulta identico a quello già pubblicato nel brevetto principale	105
viscosità intrinseca: (in toluolo a 30°)	0,46 100 cm ³ / g	110
Temperatura di fusione:	~ 37°C	
(microscopio polarizzatore)		115

Esempio 2.

Si opera come nell'esempio 1, ma invece di 0,12 cm³ di tiofene si impiega-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

no 0,2 cm³ dello stesso composto. Il prodotto ottenuto ha le stesse caratteristiche di quello dell'esempio 1.

5 Esempio 3 - 6.

10 Si opera come nell'esempio 1, ma invece di alluminio dicloro monoetil si usa rispettivamente: alluminio dicloro monopropile, alluminio dicloro monoisobutile, alluminio dicloro monoesile, alluminio dicloro monododecile. Il prodotto ottenuto con ognuno di questi composti di alluminio ha le stesse caratteristiche di quello dell'esempio 1.

15 Esempio 7.

20 Operando come nell'esempio 1 si impiegano:

	Benzolo :	cm ³ 50
25	alluminio monoetil dicloruro	cm ³ 0,4
	piridina anidra	cm ³ 0,15
	pentadiene 1,3	cm ³ 15
30	(99 % isomero trans)	

35 Alla miscela omogeneizzata si aggiungono mg 6 di nichel diacetil - acetone disciolti in cm³ 4 di benzolo.

40 Si mantiene a 25° C per 10 ore. Si ottengono g 7,6 di polimero, a titolo in unità 1,4 cis del 65%. Il polimero viene purificato mediante dissoluzione nella minore quantità possibile di benzolo e riprecipitazione con metil - etil - chetone; l'operazione viene ripetuta tre volte. Il polimero purificato risulta avere le seguenti caratteristiche:

45	titolo in unità 1,4 cis :	80 %
50	[η] - (in toluolo a 30°):	0,5 (100 cm ³ /g)

cristallino ai raggi X, come il prodotto dell'esempio 1.

55 Esempi 8 - 11.

60 Si opera come nell'esempio 1, ma invece di nichel diacetilacetato si usano quantità equimolecolari di uno dei seguenti composti: complesso NiCl₂ . pi-

ridina; nichel stearato; nichel - cloruro - trifenil - fosfina; nichel - cloruro - trifenilstibina. Il prodotto ottenuto ha caratteristiche identiche a quelle del prodotto ottenuto nell'esempio 1.

65

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione del polipentadiene 1,4 cis sindiotattico, secondo il brevetto principale, caratterizzato dal fatto che il pentadiene - 1,3 viene polimerizzato in presenza di un catalizzatore selettivo contenuto a partire da un composto o complesso solubile di nichel ed un dicloruro di alluminio alchile complessato con una sostanza organica donatrice di elettroni della classe delle basi di Lewis.

70

75

80

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la sostanza donatrice di elettroni è costituita da un composto organico contenente azoto, zolfo e ossigeno.

85

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la sostanza donatrice di elettroni è un composto aromatico, scelto tra il gruppo costituito da piridina, isochinolina, tiofene e furano.

90

4. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra dicloruro di alluminio alchile e sostanza donatrice di elettroni contenente azoto o ossigeno può variare tra 1 : 0,1 ed 1 : 0,99, preferibilmente tra 1 : 0,5 e 1 : 0,9.

95

5. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra dicloruro di alluminio alchile e sostanza donatrice di elettroni contenente zolfo può variare tra 1 : 0,5 ed 1 : 10, preferibilmente tra 1 : 0,5 ed 1 : 2.

100

105

6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 5, caratterizzato dal fatto che il composto o complesso di nichel è scelto tra il gruppo costituito da acetilacetoni, alcoolati, sali solubili di acidi organici ed i complessi degli alogenuri di nichel con basi di Lewis in genere.

110

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto alluminio organico e composto di nichel è superiore a 1, preferibilmente compreso tra 20 e 500.

115

8. Procedimento secondo le rivendi-

120

- cazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperatura compresa tra - 100° e + 100° C, preferibilmente tra - 30° e + 30° C.
- 5
9. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico, preferibilmente aromatico o misto alifatico - aromatico.
- 10
10. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 8, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata usando il monomero liquido in assenza di solventi.
11. Polipentadiene 1,4 cis sindiotattico, comunque ottenuto col procedimento secondo le rivendicazioni precedenti.
- 20
12. Impiego del polipentadiene secondo la rivendicazione 11 nel campo degli elastomeri.
13. Impiego del polipentadiene secondo la rivendicazione 11 come plastificante per altri elastomeri a peso molecolare elevato.
- 25
14. Prodotti vulcanizzati ottenuti dal polipentadiene secondo la rivendicazione 11.
- 30