

N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO
679829	24286-62	62



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

u.437

INVENZIONE INDUSTRIALE

23 DIC. 1963

VANNUCCI

ione
A A

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	R REGISTRO	N. VERBALE	CATEGORIA			
				G	M	P	A
2428662	15 MILANO		A2986412	0	0	0	0
	20 15			0	0	0	0
TITOLARE	MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA						
INDIRIZZO	LARGO G. DONEGANI 1.2 MILANO						
TITOLO	SISTEMA CATALITICO PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE DIOLEFINE						

Inventori designati: *Matta Giulio, Carbonero Antonio e Porri Lido.*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali *Differimento vinosa polifera e Stopya*

Data di concessione **5 GEN. 1965**



U.437

Descrizione del trovato avente per titolo :

"Sistema catalitico per la polimerizzazione delle diolefine"

a nome: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

679829

La presente invenzione riguarda un sistema catalitico per la polimerizzazione delle diolefine.

Tra i vari catalizzatori noti per la polimerizzazione del butadiene 1,3 a polimero 1,4 cis, c'è il sistema ottenuto facendo reagire, in un idrocarburo aromatico, un alogenuro di Co bivalente con un trialogenuro di Al, in presenza o meno di Al metallico; in entrambi i casi si formano, dopo ebollizione più o meno prolungata, degli oli intensamente colorati che si stratificano sotto il solvente di reazione.

Generalmente il rapporto molare usato tra il sale di Al e quello di Co è uguale o vicino a 2.

La polimerizzazione effettuata col prodotto oleoso di queste reazioni, disciolto o disperso nel solvente di polimerizzazione, mostra sempre dell'attività Friedel-Crafts e fornisce pertanto del polibutadiene con titolo molto modesto in unità a concatenamento 1,4 cis.

Una modifica interessante del procedimento sopra descritto consiste nell'aggiunta di un reattivo organico, quale il tioufene o una trialchilamina, alla sospensione dell'olio, prima dell'inizio della polimerizzazione.

Il catalizzatore noto risulta in questo caso ottenuto in due stadi, nel primo dei quali il CoCl_2 viene fatto reagire in fase eterogenea con AlCl_3 ed eventualmente Al metallico, a temperatura elevata, preferibilmente all'ebollizione, e nel secondo la sospensione ottenuta viene aggiunta ad una soluzione contenente il complessante organico ed il monomero.

E' stato ora da noi trovato che è possibile ottenere un sistema catalitico perfettamente omogeneo molto selettivo nella polimerizzazione delle diolefine a polimeri 1,4 cis, impiegando dei sali di Co, sia bivalenti che trivalenti, solubili nei solventi aromatici, facendo avvenire la reazione tra il composto di Co, un trialogenuro di Al ed una base di Lewis in un unico stadio nello stesso mezzo nel quale viene condotta la polimerizzazione. I componenti da noi usati sono tutti solubili e reagiscono, per fornire la specie cataliticamente attiva, in qualunque modo li si ponga a contatto, vale a dire indipendentemente dall'ordine di introduzione, dalla temperatura, che può essere anche molto bassa, o dalla presenza o meno del monomero.

Abbiamo tuttavia osservato che per la preparazione del sistema catalitico oggetto del presente ritrovato è necessario impiegare un rapporto molare tra l'alogenuro di Al e il composto di $\text{Co}(\text{Al}/\text{Co})$ superiore a 30. Questo fatto tuttavia non costituisce un inconveniente dato le minime quantità necessarie di Co e quindi le relativamente piccole quantità di alo-

genere di Al che vengono impiegate. Per rapporti Al/Co \leq 30 si ha formazione di un precipitato che non mostra attività catalitica.

E' stato anche osservato che la natura del solvente è della massima importanza. Infatti, perchè il sistema qui rivendicato sia completamente privo di attività cationica e fornisca dei polimeri ad elevata purezza sterica, è necessario che il solvente di reazione e di polimerizzazione sia di tipo aromatico e di tipo misto alifatico-aromatico, dove però la percentuale in peso di questo ultimo sia superiore al 40% e preferibilmente al 50%.

Infatti delle polimerizzazioni (v.es.6) condotte in una miscela di circa 40 parti di benzolo e 60 parti di eptano hanno fornito del polimero di natura prevalentemente cationica (1,4 trans amorfo).

E' stato inoltre osservato che i prodotti di reazione insolubili che possono formarsi o a bassi rapporti Al/Co o in solventi prevalentemente alifatici non forniscono il catalizzatore neanche dopo prolungata ebollizione e costituiscono pertanto dei prodotti indesiderati provenienti da reazioni diverse da quelle che portano alla formazione della specie altamente selettiva.

La polimerizzazione ha inizio subito dopo l'aggiunta dell'ultimo reattivo e procede in fase omogenea perchè sia il catalizzatore che il polimero sono completamente solubili nelle

condizioni sopra descritte. Non è necessaria pertanto nessuna agitazione nel corso della polimerizzazione.

I vantaggi offerti dal procedimento oggetto del presente ritrovato sono evidenti: in primo luogo si evitano reazioni successive anche a temperature elevate ed in reattori diversi, in secondo luogo si usano dei composti di facile preparazione, stabili e facilmente solubili, ed infine si ha la possibilità di ottenere dei polimeri con purezza sterica così elevata come era possibile ottenerli prima d'ora solo impiegando dei composti metallorganici (tipo $Al(C_2H_5)_2Cl$) la cui pericolosità è a tutti nota.

Oggetto della presente invenzione è quindi un sistema catalitico omogeneo, preparato a temperature da -30° a $+30^\circ C$ a partire da

- a) un sale di cobalto di- o trivalente, solubile negli idrocarburi aromatici,
- b) un alogenuro di alluminio solubile negli stessi solventi aromatici, in rapporto molare Al/Co non inferiore a 30,
- c) una base di Lewis in proporzione non inferiore a 0,5 mol per mole di alogenuro di alluminio
- d) un solvente costituito da un idrocarburo aromatico o da una miscela di idrocarburi aromatici e alifatici contenente almeno il 40-50% di aromatico.

Tra i sali di Co sono stati da noi preferiti quelli chelati, quali gli acetilacetonati (CoA_2 , CoA_3), i benzilacetonati,



2-otilesanato, data la loro notevole solubilità, stabilità e facilità di preparazione.

Con identico risultato può però venire impiegato qualunque altro sale di Co solubile nel solvente inerte di polimerizzazione.

Tra gli alogenuri di Al i migliori si sono rivelati il tricoloruro e il tribromuro. Del primo, relativamente poco solubile, vanno impiegate soluzioni sature o vicine alla saturazione.

Tra le varie basi di Lewis sperimentate nella formazione della soluzione catalitica oggetto della presente invenzione, il tiofene si è rivelato particolarmente adatto. Esso può venire aggiunto in quantità variabili (da 0,5 fino a più di 5 moli per mole di alogenuro di Al), senza che il processo catalitico subisca delle alterazioni.

Usando invece un'ammina alifatica, o la piridina, o una fosfina, ecc., l'intervallo utile nel quale possono venire impiegati in rapporto all' AlX_3 ($X = Br, Cl$) è compreso fra 0,5:1 e 1:1 in moli.

La preparazione della soluzione catalitica oggetto del presente ritrovato, è come si è già detto, semplice ed immediata. Basta infatti sciogliere nel solvente (che è preferibilmente lo stesso usato per la polimerizzazione) successivamente i vari componenti, che sono tutti solubili nel mezzo di reazione. L'ordine di introduzione può essere variato a

piacere. Alla soluzione catalitica così formata va aggiunto, subito dopo, il monomero tal quale o anche in soluzione.

In una serie di prove è stato invece aggiunto il trihalogenuro di Al sciolto nel solvente aromatico ad una soluzione contenente già il sale di Co, il tiofene ed il monomero. I risultati delle due serie di prove sono qualitativamente identici.

La temperatura alla quale può essere effettuata la reazione tra i componenti del catalizzatore può essere uguale o diversa da quella alla quale viene condotta la polimerizzazione; l'una e l'altra godono dell'intervallo più ampio: da -80°C alla temperatura di ebollizione del solvente. Ai fini pratici è più conveniente lavorare nell'intervallo compreso tra -30° e $+30^{\circ}\text{C}$.

Le quantità del sale di Co impiegate sono molto piccole, in genere inferiori a 1 mg di Co per 100 cm^3 di solvente; variando la concentrazione di questo componente è possibile regolare il peso molecolare del polimero.

Il tiofene, come si è già detto, viene aggiunto in misura di 0,5-5 moli (preferibilmente 1-2 moli) rispetto al trihalogenuro di Al.

Con il sistema catalitico oggetto della presente invenzione si polimerizzano le diolefine tipo butadiene ed omologhi. Nel caso dell'isopreno e del pentadiene, ad esempio, si ottengono dei polimeri a concatenamento prevalentemente 1,4 cis. Particolarmente adatto riesce il sistema della polimerizzazione del butadiene data l'alta purezza sterica raggiungibile: 95-98% di unità a concatenamento 1,4 cis. Per meglio illustrare i fatti soprasposti, riportiamo i seguenti esempi non limitativi.

Esempio 1

La prova, come lo successivo, viene effettuata in provetto-
ne di vetro dalla capacità di 50 cm³ munito di prova latera-
le e cono smerigliato superiore.

Tutte le operazioni vengono condotte in assenza di aria ado-
perando H₂ puro e secco.

In 30 cm³ di benzolo anidro vengono sciolti a temperatura am-
biente g 0,0011 di CoA₃ ($3,4 \cdot 10^{-6}$ moli), g 0,2 di AlBr₃
anidro distillato ($7,5 \cdot 10^{-4}$ moli), cm³ 0,04 di tiofene
($4,8 \cdot 10^{-4}$ moli) e successivamente a 0°C g 5 di butadiene
"pure grade". Dopo 2 ore di polimerizzazione a 0°C viene ag-
giunto metanolo ed il polimero (2,1 g) viene coagulato e sec-
cato. L'analisi IR rivela la presenza del 97% di unità 1,4
cis, 3% di 1,2 e 1% di 1,4 trans.

Esempio 2

Operando come nell'es.1, è stato adoperato toluolo al posto

Sección de Investigación Científica



del benzolo e la prova condotta dal principio alla fine in bagno freddo a -20°C . Dopo 5 ore sono stati ottenuti 2,4 g di polimero ad alto p.m. ed avente la seguente composizione: 97,5% 1,4 cis, 1,5% 1,4 trans, 1% 1,8.

Esempio 3

Operando come nell'esempio 1 sono state impiegate le seguenti quantità: benzolo cm^3 30, CoA_2 g 0,0012 ($4,7 \cdot 10^{-6}$ moli), AlBr_3 g 0,037 ($1,4 \cdot 10^{-4}$ moli), tiofene cm^3 0,02 ($2,4 \cdot 10^{-4}$ moli) ed infine 6 cm^3 di butadiene.

Dopo 10 ore, dalla prova mantenuta a 0°C , non si è ottenuto polimero.

Esempio 4

In questa prova sono stato velocemente aggiunti cm^3 2 di una soluzione di Al Br_3 al 10% in benzolo ad una soluzione contenente g 0,001 di CoA_3 , cm^3 0,2 di tiofene e cm^3 7 di butadiene in 30 cm^3 di benzolo.

Si è formata la solita soluzione giallina che, lasciata a temperatura ambiente per 50', ha assunto una notevole viscosità. Per aggiunta di metanolo è stata arrestata la polimerizzazione ed è stato coagulato il polimero (g 1,8).

L'analisi IR rivela la presenza del 95% di unità di tipo 1,4 cis.

Esempio 5

Operando sempre nel modo descritto nell'es. 1, vengono preparate separatamente due soluzioni: la prima sciogliendo cm^3

0,3 di tiofene e cm^3 6 di butadiene in cm^3 15 di eptano. La seconda sciogliendo g 0,0015 di CoA_3 e g 0,3 di AlBr_3 in cm^3 15 di benzolo.

Mescolando le due soluzioni a 0°C si è ottenuta una soluzione color nocciola chiara che è stata mantenuta a 0°C per 8 ore. Coagulati g 2,6 di polimero secco a peso molecolare piuttosto basso ed a titolo del 92% in 1,4 cis (IR).

Esempio 6

È stata ripetuta la prova dell'es.5 variando le quantità dei due solventi; impiegando cioè cm^3 20 di eptano e 10 di benzolo. Si è avuta una quasi immediata precipitazione di un solido giallo voluminoso che è risultato essere polibutadiene amorfo prevalentemente 1,4 trans.

Esempio 7

Al posto dell'eptano è stato usato del butene 1 in miscela col benzolo. In un provettone sono stati liquefatti cm^3 22 di butene 1 e cm^3 8 di butadiene nei quali sono stati aggiunti cm^3 0,3 di Tiofene. In un altro provettone sono stati introdotti cm^3 15 di toluolo g 0,3 di AlBr_3 e g 0,0018 di CoA_3 . Le due soluzioni sono state mescolate a -20°C e mantenute alla stessa temperatura per 10 ore. Dalla sospensione inizialmente formatasi si è separato un olio scuro. Per aggiunta di metanolo non è stata riscontrata presenza di polimero in soluzione. Pochissimo polimero reticolato è stato ritrovato sulla parte oleosa precipitata.

Esempio 8

Operando come descritto nell'es.1 sono stati sciolti, in 100 cm³ di toluolo, g 0,21 di AlCl₃, g 0,0055 di CoA₃, cm³ 0,12 di tiofene ed infine 13 g di butadiene. Mantenendo la prova a temperatura ambiente per 5 ore si è formata una soluzione molto vischiosa dalla quale sono stati ottenuti 5,2 g di polimero secco ad alto peso molecolare ($\mu = 2,3$ cm³/g a 30°C in toluolo). Il titolo (IR) è del 96% in 1,4 cis.

Esempio 9

Usando la solita tecnica, sono stati disciolti successivamente in 22 cm³ di benzolo: g 0,0016 di Co tribenzilacetato, g 0,22 di AlEt₃, g 0,2 di N(C₆H₅)₃ e g 3,5 di butadiene.

Si è formata inizialmente una soluzione verde scura che lentamente è passata al nocciola. Dopo 5 ore di polimerizzazione a temperatura ambiente, per aggiunta di metanolo sono stati isolati g 0,6 di polibutadiene che mostra, all'analisi IR, un contenuto del 94% (analisi IR) in unità 1,4 cis.

Esempio 10

In una prova analoga a quella descritta nell'es.7, sono stati impiegati i reattivi seguenti: Toluolo cm³ 30, AlCl₃ g 0,05, CoA₃ g 0,026, Tiofene cm³ 0,019, butadiene g 4.

La polimerizzazione è durata 8 ore a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 2,5 g di polibutadiene avente la seguente composizione: 98% 1,4 cis, 1% 1,4 trans, 1% 1,2.

Esempio 11

In questo esempio viene riferito sulla polimerizzazione dell'isoprene.

Operando sempre in atmosfera inerte, nel solito provettona codato immerso in bagno freddo a -20°C è stata preparata la soluzione catalitica da: cm^3 33 di toluolo, g 0,0018 di Co tribenzoilacetato, 0,3 g di AlEt_3 e cm^3 0,3 di tiofene. Subito dopo sono stati aggiunti g 5 di isoprene (99%) libero da anti-ossidante.

Dalla soluzione un po' torbida dopo 12 ore sono stati ottenuti g 3,1 di polimero gomoso ad alto peso molecolare. L'analisi IR rivela la presenza del 75% di unità a concatenamento 1,4.

Esempio 12

Nella stessa condizione e con le stesse quantità dell'es. 11 è stato polimerizzato del pentadiene 1,3 (97% isomero trans). Il polimero ottenuto (g 1,2) ha un titolo del 65% in unità a concatenamento 1,4 cis con configurazione sindiotattica degli atomi di carbonio terziari.

Esempio 13-15

Operando come descritto nell'es. 11 è stata fatta una serie di prove impiegando al posto del tiofene, quantità equimolecolare di piridina, trifenilfosfina, trietilamina. Si ottiene, con resa un po' più bassa, del polibutadiene a titolo 92-98% in 1,4 cis.

RIVENDICAZIONI

1) Sistema catalitico omogeneo preparato a temperature da -30° a $+30^{\circ}\text{C}$ a partire da :

- a) un sale di cobalto di- o trivalente, solubile negli idrocarburi aromatici
- b) un alogenuro di alluminio solubile negli stessi solventi aromatici, in rapporto molare Al/Co non inferiore a 30,
- c) una base di Lewis, in proporzioni non inferiore a 0,5 moli per mole di alogenuro di alluminio
- d) un solvente costituito da un idrocarburo aromatico o una miscela di idrocarburi aromatici o alifatici contenente almeno il 40-50% di idrocarburo aromatico.

2) Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il sale solubile di Co è scelto tra il gruppo costituito da : Co diacetilacetato, triacetilacetato, 2-ottilacetato, CoCl_2 , piridinato, Co tribenzoil-acetato.

3) Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'alogenuro di alluminio è scelto tra AlCl_3 e AlBr_3 .

4) Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la base Lewis è scelta tra il gruppo costituito da tiofeno, trietilammine, triarilammine, piridina, trietil e triaril fosfine.

5) Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il solvente è scelto tra il

gruppo costituito da: benzolo, toluolo, xilolo, n-pentano, n-essano, n-ottano.

6) Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che viene preparato in presenza del monomero da polimerizzare aggiungendo per ultimo l'elemento di alluminio.

7) Impiego del sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti nella polimerizzazione di diclofina coniugata.

8) Poli-butadiene avente un tenore di 1,4-cis superiore al 94%, ottenute con il sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.

9) Polisoprene avente un tenore di 1,4 cis intorno al 70%, ottenute col sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.

10) Polipentadiene avente un tenore di 1,4-cis non inferiore al 65% e configurazione sindiotattica degli atomi di carbonio terziario, ottenute col sistema catalitico secondo le rivendicazioni 1-6.

BAM/ag.-Milano, 12 DIC. 1962



MONTEDISON
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Montedison *Alessandro Peroni*