



318
N. 769635

U. 567

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE

MONTECATINI

Emittente

SPEB - BREV

SEZIONE BREVETTAZIONE
MARCHI E CONSULENZE**Avviso concessione Brevetto in:**

Stato

ITALIA

Ns. rif.:

U.567

Argomento:

Polimerizzazione del butadiene in presenza di solventi
alifatici basso-bollanti contenenti 5-20% di benzolo.

FC/d1

Eventuale rif. licenziante

Vi comunichiamo che il caso in riferimento ha dato
luogo a un brevetto di cui Vi forniamo i dati.

Distinti saluti.

B R E V E T T I

Titolare

Soc. Montecatini - Milano.

Inventore

Prof. Giulio Natta Dr. Paolo Racanelli - P.Ch. Augusto Bonfardoci -Prof.

Titolo Lido Porri"Procedimento di polimerizzazione del butadiene a polibutadiene avente sostan-
zialmente struttura 1,4 cis".

Data deposito

21.4.1965

N. di dep. provv.

3757

N. di classifica

8448/65

Priorità

Data rilascio

1/6/67

Data visione pubblica

1/9/67

N. di rilascio

769.635

Durata anni

15

dal

21/4/65

al

21/4/80

Termine attuazione

1/6/70

Termine pagamento tasse

21/4

con multa

6 mesi dal termine reg.

Messa in opera formale
ogni anni

=

Spett. Istituto Unificato per le Ric.

di Base "G.DONEGANI"-Sede

2

c.p.c. Ist.Ricerche "G.DONEGANI"-Milano

1

" " " Ist.Ricerche "G.DONEGANI"-Novara

1

" " " Prof.Giulio Natta

1

" " " DOTEK-Sede

27.4.1965

DESTINATARIO

Spett.le DIRI/Sede

c.p.c. Ist.Ric. DONEGANI/Novara

MONTESUD (dr.Policastro)

Prof. Giulio Natta

D O T E C/Sede

Milano,

12/7/67 cc

Inviato
ovvero
se dep.
e descr.

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento di polimerizzazione del butadiene a polibutadiene avente sostanzialmente struttura 1,4 cis"
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA-MILANO.

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la polimerizzazione del butadiene a polibutadiene costituito da macromolecole aventi almeno il 95% di unità 1,4 cis.

In precedenti brevetti della Richiedente è stata descritta la preparazione di polibutadieni 1,4 cis mediante catalizzatori solubili a base di composti di cobalto, preparati per reazione tra un alluminiodialchilmonoalogenuro e un composto di cobalto solubile in idrocarburi quale il cobalto diacetil-acetonato, il complesso CoCl_2 -piridina, i sali di acidi organici del cobalto, ecc.

Tali catalizzatori sono ordinariamente preparati e impiegati in presenza di un solvente idrocarburico costituito da idrocarburi aromatici (particolarmente da benzolo) o da miscele di idrocarburi alifatici e aromatici contenenti almeno il 50% di idrocarburi aromatici.

Normalmente non vengono impiegati come mezzo di reazione idrocarburi alifatici, come ad esempio n-eptano, in quanto essi portano alla formazione di polimeri aventi basso titolo di cis, basso peso molecolare e pessime caratteristiche di

lavorabilità.

Recentemente (v. J. Polymer Science, parte C n.4 378 (1964))
é stata descritta la polimerizzazione del butadiene mediante
catalizzatori ottenuti da composti di cobalto e composti al-
luminio-organici contenenti ponti di ossigeno. Anche questi
catalizzatori, tuttavia, vengono preparati e impiegati in
presenza di idrocarburi aromatici. Nelle condizioni descritte
non si osserva alcun vantaggio rispetto ai procedimenti
noti in precedenza; anzi, a parità di tempo si hanno conver-
sioni nettamente più basse.

In una recente domanda di brevetto a nome della Richidente
(domanda n. 3240 provv. depositata il 7.4.1965) é stato de-
scritto l'impiego di catalizzatori di quest'ultimo tipo in
presenza di mezzi di reazione costituiti essenzialmente da
idrocarburi alifatici. In tale domanda di brevetto si é de-
scritto l'impiego non solo di mezzi di reazione costituiti
da idrocarburi alifatici saturi aventi un punto di ebollizio-
ne di almeno 30°C, preferibilmente di almeno 50°C, ma anche
di mezzi di reazione costituiti da o contenenti almeno il
20% di butene-2 cis. Operando in presenza di questi solventi
alifatici si ottengono polibutadieni privi di gelo, aventi
eccellenti caratteristiche di lavorabilità e costituiti da
macromolecole aventi almeno il 95% di unità 1,4 cis. Questi
polibutadieni possiedono sempre un peso molecolare molto ele-
vato, come é dimostrato dal fatto che essi hanno una viscosi

tà intrinseca sempre superiore o, almeno, pari a 1,5.

Impiegando nel procedimento descritto nella domanda di brevetto prima citata idrocarburi alifatici saturi aventi un punto di ebollizione inferiore a 30°C, ad esempio n-butano, si ottengono prodotti che, pur avendo un titolo in unità 1,4 cis sufficientemente elevato, sono sempre parzialmente o totalmente gelificati.

Impiegando come solvente butene-1 anziché butene-2 cis si ottengono polibutadieni gelificati, come nel caso del butano.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che i catalizzatori descritti nella domanda di brevetto più sopra citata possono essere impiegati con vantaggiosi risultati anche in presenza di mezzi di reazione costituiti da idrocarburi alifatici basso bollenti e purché siano presenti idrocarburi aromatici in misura del 5-20% circa rispetto al solvente totale.

Si è, in particolare, constatato che con l'aggiunta di queste quantità di idrocarburi aromatici (quantità più elevate non costituirebbero alcun vantaggio bensì un aggravio inutile sul costo di produzione) si possono sorprendentemente impiegare come mezzo di reazione tutti quegli idrocarburi che, nel caso del procedimento della precedente domanda di brevetto, portavano a polimeri gelificati.

Si possono pertanto impiegare come mezzo di reazione, insie

me al 5-20% di idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici saturi aventi un punto di ebollizione inferiore a 30°C (ad esempio butano), oppure idrocarburi alifatici insaturi come, in particolare butene-1 o butene-2 trans. Si possono anche impiegare miscele di buteni-2 con butene-1 e/o butano.

Secondo un ulteriore, vantaggioso aspetto della presente invenzione si può impiegare come monomero butadiene in miscela con gli altri idrocarburi alifatici che costituiscono la "frazione C₄" proveniente dal cracking del petrolio purché esente da isobutene e, ovviamente, in miscela con il 5-20% circa di idrocarburi aromatici.

L'impiego di una così bassa quantità di idrocarburi aromatici rappresenta un indubbio vantaggio rispetto ai procedimenti di polimerizzazione noti, secondo i quali si impiegano mezzi di polimerizzazione contenenti almeno il 50% di idrocarburi aromatici.

Operando secondo il procedimento oggetto della presente invenzione si ottengono polibutadieni privi di gelo, aventi eccellenti caratteristiche di lavorabilità e costituiti da macromolecole aventi almeno il 95% di unità 1,4 cis. Questi polibutadieni possiedono inoltre un peso molecolare molto elevato, come è dimostrato dal fatto che essi hanno una viscosità intrinseca sempre superiore o, almeno, pari a 2,5.

Qualora lo si desideri è possibile impiegare regolatori del peso molecolare di per sé noti, quali ad esempio l'etilene,

il cicloottadiene 1,5, ecc.

Come costituenti catalitici si impiegano composti o complessi di cobalto preferibilmente solubili nei solventi usati per la polimerizzazione come, per esempio, triacetilacetato, tribenzoilacetato, 2-etil-esanoato, cobalto stearato-piridina e complessi carbonilici.

Possano pure essere impiegati composti di cobalto come ditio carbammato e xantogenati e complessi di CoCl_2 oltre che con basi organiche del tipo della piridina anche con composti azotati in genere, come ammine alifatiche varie, diammine, acetammide, dimetilformammide, anilina e altre ammine aromatiche, fenilidrazina, aldossime e chetossime e composti del tipo del pirrolo, della morfolina, ecc.

Si possono pure impiegare complessi ottenuti mediante combinazione di sali di cobalto con alcoli, chetoni, nitrili, fosfine, arsine, stibine, fosfati o fosfiti alchilici o alchilarilici.

Per la preparazione del catalizzatore, i composti di cobalto sopra indicati vengono fatti reagire con composti alluminio-organici costituiti dal prodotto di reazione tra un composto di formula generale $\text{AlR}'\text{R}''\text{Cl}$, dove R' e R'' sono gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici, e H_2O in rapporto molare $\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 2:1$.

La reazione tra H_2O e il composto di alluminio può essere effettuata come descritto nel già citato articolo su J. Po-

lymer Science oppure con altre tecniche, per esempio facendo gorgogliare un gas inerte umido in seno al composto di alluminio. Il prodotto di reazione, impiegato come componente catalitico, viene qui chiamato per comodità con il nome convenzionale di cloro-alchil- (o aril-) dialluminossano.

Questo prodotto è assai più stabile e meno sensibile all'aria e all'umidità dei composti alluminio-organici comunemente impiegati come componenti catalitici; il suo uso offre quindi indubbi vantaggi dal punto di vista pratico.

Generalmente, la reazione tra il composto di cobalto e il composto di alluminio viene effettuata nello stesso idrocarburo impiegato come mezzo di polimerizzazione; si può tuttavia far avvenire questa reazione in assenza di solventi o in presenza di poco solvente idrocarburico.

Si è trovato vantaggioso preparare a parte il catalizzatore nel solvente aromatico e, preferibilmente, in presenza di quantità molto piccole di butadiene.

Generalmente, il catalizzatore impiegato secondo la presente invenzione è molto solubile nei solventi idrocarburici in genere, in particolare in quelli alifatici impiegati, insieme al 5-20% di idrocarburi aromatici, come mezzo di polimerizzazione.

La sua solubilità è notevolmente superiore a quella dei catalizzatori noti, ottenuti a partire da alluminioalchilalogenuri e composti di cobalto.

Il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di cobalto nel catalizzatore non è critico; esso può variare tra 5:1 e 1000:1, preferibilmente tra 50:1 e 200:1.

La concentrazione del catalizzatore nel mezzo di polimerizzazione, espressa come concentrazione del composto di cobalto, è sempre assai bassa e può variare tra 0,005 e 0,5 millimoli per litro di solvente. La resa di polimero per unità di peso di catalizzatore impiegato è pertanto sempre molto elevata. La polimerizzazione secondo la presente invenzione può essere condotta a temperature comprese tra -30 e $+80^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -10 e $+30^{\circ}\text{C}$.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti dati a puro titolo indicativo e non limitativo. Vengono pure riportati i risultati di alcune prove effettuate con Al dialchilmonocloruro a scopo di confronto.

ESEMPIO 1

La polimerizzazione viene effettuata in un recipiente di vetro costituito da un provettone munito di rubinetto laterale e cono smerigliato superiore. Tutte le operazioni vengono effettuate in atmosfera di N_2 secco. I reattivi vengono introdotti in questo ordine:

benzolo	cm^3	5
Co triacetilacetato	g	0,0022
butadiene		tracce
cloroetil dialluminossano	cm^3	0,1

cicloottadiene

cm³ 0,3

Da ultimo si aggiunge una miscela liquida di butene-1 e butadiene contenente rispettivamente cm³ 75 e 20.

Il provettone ben chiuso viene subito immerso in un bagno di ghiaccio (0°C) e mantenuto per 40' a questa temperatura.

La soluzione densa ottenuta viene versata in 200 cm³ di metanolo per arrestare la polimerizzazione e coagulare il polimero. Si ottengono g 10,2 di prodotto secco il cui titolo in unità 1,4 cis, determinato mediante spettrografia IR, risulta del 98,6%.

ESEMPIO 2

In un provettone del tipo descritto nell'esempio 1 viene prima preparato il catalizzatore sciogliendo g 0,002 di Co triacetilacetato in cm³ 6,5 di benzolo ed aggiungendo cm³ 0,1 di cloro-etil-dialluminossano.

Nel provettone viene quindi introdotta una miscela liquida di butene-1 e butadiene contenente il 21% in peso di questo ultimo, per un totale di 74 cm³.

Il provettone viene immerso e mantenuto per due ore in un bagno a 0°C. Si ottiene una soluzione viscosa dalla quale si isola facilmente il polimero versandola in 150 cm³ di metanolo.

Il prodotto, seccato sotto vuoto a temperatura ambiente, pesa g 10,2.

Il titolo in unità 1,4 cis é del 98,5%.

ESEMPIO 3

Si opera esattamente come descritto nell'esempio 2, sostituendo solamente il cloro-etil-dialluminossano con pari quantità di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Nella soluzione, mantenuta a 0°C , è possibile osservare la lenta formazione di poco precipitato. Il prodotto coagulato dopo 4 ore è costituito da tracce di polimero solido completamente insolubile nei comuni solventi organici.

ESEMPIO 4

In un provettone (vedi esempio 1) da cm^3 100 viene preparato il catalizzatore da:

benzolo	cm^3	5
Co 2-etilesanoato	g	0,0012
cloro-etil-dialluminossano	cm^3	0,07

La reazione tra il composto di Co e quello di Al è fatta avvenire in presenza di tracce di butadiene.

Alla soluzione del catalizzatore così ottenuta, viene aggiunta una miscela liquida di cm^3 35,5 di butene-2 trans e cm^3 9,5 di butadiene.

La polimerizzazione, effettuata a 0°C , ha la durata di 15 minuti.

Il polimero, coagulato e seccato nel solito modo (vedi esempio 1) pesa g 2,8; il suo titolo è del 98,7% in unità 1,4 cis.

ESEMPIO 5

La prova descritta nell'esempio 4 viene ripetuta nelle stesse

identiche condizioni, ma sostituendo il cloro-etil-dialluminossano con $0,1 \text{ cm}^3$ di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Protaendo la prova a 0°C per 5 ore si può osservare la graduale formazione di polimero insolubile sotto forma di grumi.

Il prodotto coagulato e seccato nel solito modo pesa g 0,95.

L'analisi IR viene fatta sul prodotto rigonfiato con CS_2 e dà i seguenti risultati:

unità 1,4 cis	63 %
unità 1,4 trans	8 %
unità 1,2	29 %

ESEMPI 6-9

In una serie analoga di prove si opera sempre come descritto nell'esempio 4, usando anche le stesse quantità di reattivi, ma sostituendo il Co-2-etilesanoato con quantità equimolecolari di $\text{CoCl}_2 \cdot 2$ piridina, Co xantogenato, Co stearato.piridina, dicobalto ottocarbonile.

I risultati ottenuti, sia per quanto riguarda la quantità di polimero sia in riferimento alle sue proprietà, sono del tutto simili a quelli descritti nell'esempio 4.

ESEMPIO 10

La prova viene effettuata in maniera analoga alle prove già descritte.

Nel provettone da 100 cm^3 vengono introdotti successivamente:

benzolo	cm^3	12
Co diacetilacetato	g	0,001

butadiene	tracce	
cloro-diisobutil-dialluminossano	cm ³	0,1
butano	g	31
butadiene	g	10

Il butano ed il butadiene sono stati aggiunti in fase liquida e in miscela tra loro.

La soluzione risultante viene mantenuta a 0°C e già dopo 10 minuti risulta notevolmente viscosa. Si versa allora il contenuto del provettone in circa 200 cm³ di metanolo.

Si ottengono 2,4 g di polimero (allo stato secco) in cui lo esame IR rivela un contenuto del 98% in unità 1,4 cis.

ESEMPIO 11

Viene effettuata una prova di confronto con quella descritta nell'esempio 10 usando $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ al posto del cloro-diisobutil-dialluminossano. Si procede esattamente come già detto nell'esempio 10 usando le stesse quantità ivi riportate.

La quantità di polimero isolata dopo un lungo tempo di reazione (4 h) è irrilevante ($< 0,1$ g). Il polimero è insolubile in tutti i solventi organici più comuni. Esaminato allo IR allo stato solido (rigonfiato con CS_2), mostra un concatenamento di tipo essenzialmente 1,2.

ESEMPIO 12

La prova descritta nell'esempio 10 viene fedelmente ripetuta in presenza di cm³ 0,15 di cicloottadiene 1,5.

Questa volta la polimerizzazione ha avuto la durata di una

ora (a 0°C).

Polimero g 4; unità 1,4 cis %: 98,6.

ESEMPIO 13

In un provettone da 100 cm³ (vedi esempio 1) vengono introdotti cm³ 90 di "frazione C₄" liquida, la cui composizione é la seguente:

butadiene	30%	butene-1	17,5%
butano	23%	butene-2 cis	9,1%
butene-2 trans	17,1%	isobutano	2,1%

etilene, propilene, propano, isobutene e superiori, ciascuno < 0,1%.

In un provettone a parte viene preparata una soluzione da:

benzolo	cm ³	10
Co diacetilacetato	g	0,0012
cloro-etil-dialluminossano	cm ³	0,15

Trasferendo quest'ultima soluzione nel recipiente contenente la "frazione C", ha inizio la polimerizzazione che, a 0°C, ha la durata di 1 ora.

La soluzione, che appare molto viscosa, viene versata in circa 100 cm³ di metanolo. Il polimero ottenuto (g 4,6) ha un elevato contenuto in unità 1,4 cis: 98,5%.

ESEMPIO 14

Si è operato in maniera del tutto analoga all'esempio 1. Le quantità usate sono le seguenti:

frazione C ₄	cm ³	57 (a -20°C)
-------------------------	-----------------	--------------

benzolo	cm ³	10
Co triacetilacetato	g	0,002
cloro-etil-dialluminossano	cm ³	0,15

La soluzione risultante contiene circa il 15% di benzolo e il 25% di butadiene (in volume). La polimerizzazione ha la durata di 1 ora, a 0°C. Polimero ottenuto: g 2,7. Titolo: 98,7% 1,4 cis.

ESEMPIO 15

In un provettone raffreddato vengono condensati cm³ 53 di una frazione C₄ avente la seguente composizione:

butadiene	18,6	%
n-butano	26,5	%
butene-2 trans	20,7	%
butene-1	20,6	%
butene-2 cis	10,8	%
iso-butano	2,5	%
iso-butene	0,2	%
propano, propilene, penteni, ciascuno	< 0,1 %	

A questa miscela di idrocarburi viene aggiunta una soluzione di g 0,002 di Co diacetilacetato e g 0,1 di cloro-etil-dialluminossano in 13 cm³ di benzolo. La soluzione risultante, che contiene in volume circa il 20% di benzolo e il 15% di butadiene, viene mantenuta a 0°C per 90'. Si coagula con metanolo il polimero ottenuto (g 2,8 allo stato secco) che risulta ad alto peso molecolare ($[\eta] = 5,3 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ a

30°C in toluolo) e ad altissimo titolo in cis (99,1%).

ESEMPIO 16

In due provettoni diversi vengono preparate due soluzioni così composte:

1) frazione C ₄ (per composizione v. es. 15)	cm ³ 37
butadiene	" 3
Co triacetilacetato	g 0,001
2) benzolo	cm ³ 10
cloro-etil-dialluminossano	g 0,05

Si mescolano queste due soluzioni ottenendone una terza in cui sia il butadiene che il benzolo risultano pari al 20% in volume. Dopo 55' di polimerizzazione a 0°C, si hanno g 2,3 di polimero (coagulato e seccato nel solito modo). Unità cis % = 98,8; $[\eta] = 4,6 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in toluolo a 30°C).

ESEMPIO 17

Si opera come già descritto nell'esempio 16. Alla soluzione 1 viene aggiunto anche del cicloottadiene nella misura del 1'1,1% in peso rispetto al butadiene. Le quantità usate vengono qui riportate. Soluzione I:

"Frazione C ₄ " (v. esempio 15)	cm ³ 135 (a -20°C)
butadiene	" 25
cicloottadiene	" 0,35

Soluzione II:

benzolo	cm ³ 40
Co diacetilacetato	g 0,0025

cloro-etil-dialluminossano

cm³ 0,2

Aggiungendo la soluzione II alla I si osserva a 0°C un regolare aumento della viscosità fino al valore massimo che viene raggiunto dopo 90' circa. Il polimero, coagulato in 500 cm³ di metanolo, pesa allo stato secco g 16,2. L'analisi mediante spettrografia IR dà il 97,8% di unità a concatenamento 1,4 cis. La $[\eta]$ (a 30°C in toluolo) è di 2.63 .100 cm³/g.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la polimerizzazione del butadiene a polibutadiene ad alto peso molecolare, sostanzialmente privo di gelo, costituito da macromolecole aventi almeno il 95% di unità a struttura 1,4-cis mediante catalizzatori costituiti dal prodotto di reazione tra

a) composti di cobalto e

b) il prodotto di reazione tra un composto di formula genera

le $AlR^I R^II Cl$, dove R^I e R^II sono gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici, e H_2O in rapporto molare $Al/H_2O=2:1$

caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione costituito da idrocarburi alifatici basso-bollenti e comprendente dal 5 al 20% di un idrocarburo aromatico.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto idrocarburo aromatico è costituito da benzolo.

3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratteriz-

zato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione costituito da butano e comprendente dal 5 al 20% di benzolo.

4) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione costituito da butene-1 e comprendente dal 5 al 20% di benzolo.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione costituito da butene-2 trans e comprendente dal 5 al 20% di benzolo.

6) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un mezzo di reazione costituito dalla frazione C_4 deisobutenizzata e comprendente dal 5 al 20% di benzolo.

7) Polibutadiene ad alto peso molecolare, sostanzialmente privo di gelo, costituito da macromolecole aventi almeno il 95% di unità a struttura 1,4 cis ottenuto con il procedimento di una o più delle rivendicazioni precedenti.

8) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione del polibutadiene secondo la rivendicazione 7.

9) Manufatti costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 8.

Milano,

FC/ga