

I metalloceni nella polimerizzazione di olefine

Una realtà industriale grazie alla sintesi organica e metallorganica

di Francesco Masi, Roberto Santi, Anna Sommazzi

I catalizzatori metallocenici hanno portato ad una rivoluzione nella polimerizzazione delle α -olefine grazie alle loro caratteristiche. Data però la difficoltà oggettiva delle sintesi di tali complessi, solo la chimica organica e metallorganica hanno potuto giocare un ruolo determinante verso l'industrializzazione di tali composti. La chimica macromolecolare ha contemporaneamente sviluppato le nuove poliolefine, valorizzandole insieme a quelle ottenute via catalisi Ziegler-Natta.

L'introduzione sui mercati di materiali polimerici prodotti in grandi volumi e a costi contenuti ha certamente rappresentato una delle grandi rivoluzioni tecnologiche del XX secolo, avviando un processo di sostituzione di materiali e tecnologie convenzionali e coprendo un numero sempre crescente di applicazioni.

Rileggendo questo evento dal punto di vista scientifico, appare subito evidente come la catalisi abbia rappresentato, e rappresenti tuttora, il fattore chiave che ha reso possibile la realizzazione industriale di molte di queste innovazioni. In proposito, basti ricordare che la scoperta, negli anni Cinquanta, dei catalizzatori Ziegler-Natta (ZN) ha consentito l'ingresso sul mercato di nuovi prodotti polimerici di enorme rilevanza economica e tecnica, quali il polipropilene isotattico, il polietilene lineare e i relativi copolimeri. Da allora, i laboratori scientifici e industriali sono stati impegnati nell'individuazione e nello sviluppo di catalizzatori sempre più sofisticati, caratterizzati da elevatissime attività e mirati a un efficace controllo delle proprietà chimiche e fisiche delle catene polimeriche.

In questo contesto, particolare rilievo ha assunto lo sviluppo dei catalizzatori metallocenici. Infatti tale sforzo ha consentito, circa sette anni fa, alle poliolefine metalloceniche di entrare in commercio (polietilene e gomme Epr), andando ad occupare nicchie applicative e di mercato.

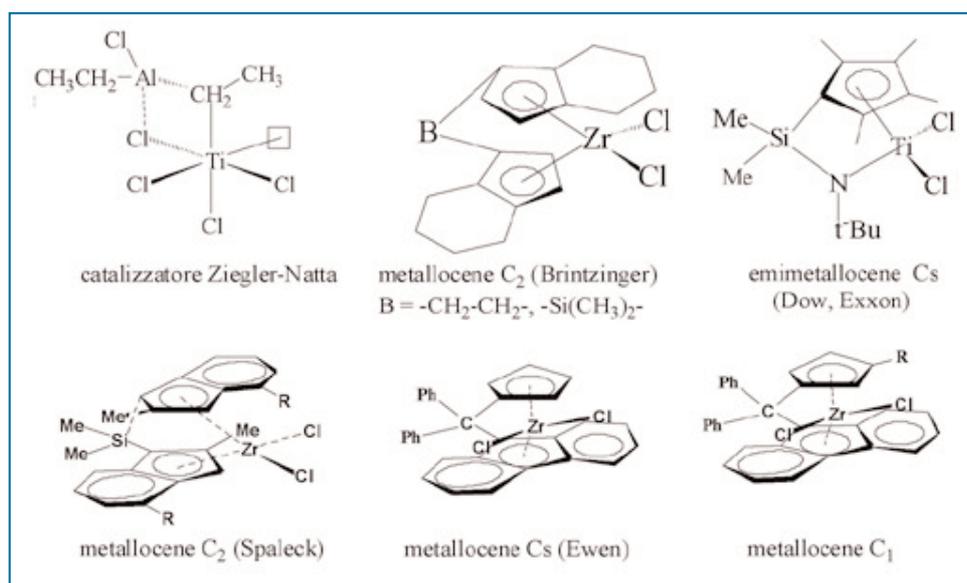


Figura 1 - Catalizzatori per poliolefine

Catalizzatori metallocenici e Ziegler-Natta

Le proprietà salienti dei polietilene prodotti con catalisi metallocenica sono da ricercarsi in una distribuzione stretta (<3) dei pesi molecolari ed una distribuzione uniforme dei comonomeri a livello inter- ed intra-molecolare. Le differenze nelle proprietà tra il polietilene ottenuto con catalisi Ziegler-Natta e quello ottenuto con catalisi metallocenica sono da attribuire alle sostanziali differenze tra i due sistemi catalitici. Infatti,

F. Masi, R. Santi, A. Sommazzi, Centro Ricerche "G. Donegani" - Polimeri Europa - Novara. roberto.santi@polimerieuropa.com

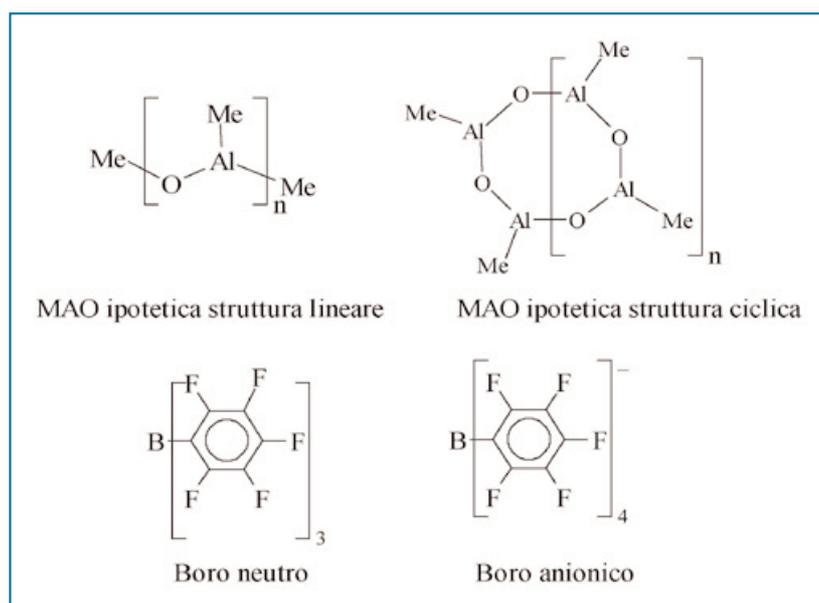


Figura 2 - Cocatalizzatori usati con i metalloceni

mentre i siti attivi eterogenei presenti negli Ziegler-Natta sono molteplici e diversi, quindi con costanti cinetiche di propagazione e terminazione differenti, i metalloceni rimangono a tutti gli effetti composti molecolari a struttura definita, con un unico sito attivo avente un unico valore della costante di propagazione e della costante di trasferimento. Inoltre le due famiglie di catalizzatori si differenziano per i tipi di cocatalizzatori necessari per la loro attivazione. Infatti una delle ragioni nel ritardo dello sviluppo dei metalloceni è stata la necessità di attivarli con cocatalizzatori, che negli anni Cinquanta non erano disponibili neppure a livello di laboratorio. Giulio Natta [1], nel 1955, testò i metalloceni di titanio, in reazioni di polimerizzazione dell'etilene, utilizzando come cocatalizzatori gli alluminio alchili normalmente impiegati con gli alcolati e i cloruri di titanio; i risultati, di conseguenza, furono di scarso interesse date le bassissime rese ottenute.

In Tabella 1 sono riassunte le caratteristiche peculiari di entrambe le famiglie di catalizzatori. In Figura 1 vengono riportate schematicamente le strutture molecolari tipo di metalloceni, aventi simmetrie C_2 , C_s e C_1 , in grado di produrre poli- α -olefine a stereospecificità desiderata, in confronto ad un ipotetico sito attivo di un catalizzatore Ziegler-Natta. I complessi metallocenici, sono composti a struttura univocamente definita, come dimostrato dai dati di struttura ai raggi X. I siti attivi degli Ziegler-Natta non sono univocamente definibili, né identificabili con tecniche dirette, ma devono essere studiati indirettamente utilizzando reazioni di oligo e polimerizzazione di olefine modello. Entrambi i sistemi sono in grado di produrre via catalisi coordinativa i seguenti polimeri carbonio-idrogeno: polietilene, polipropilene, poli- α -olefine, polistirene, gomme Epr/Epdm. La possibilità di controllare la simmetria dei complessi metallocenici (C_2 , C_1 , C_s) ha permesso di produrre poliolefine a

differente stereoregolarità, non ottenibili con i catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei. Di seguito sono riportati i polimeri sintetizzabili solo con i sistemi metallocenici: polipropilene sindiotattico, polistirene sindiotattico, copolimeri etilene/stirene, policicloolefine, copolimeri etilene/olefine cicliche. In Figura 2 sono riportati gli attivatori (cocatalizzatori) peculiari dei sistemi metallocenici. I metilallumossani (MAO) sono strutture complesse non totalmente definibili, mentre i derivati di boro, sia neutri sia in forma ionica, sono molecole perfettamente definite.

Impatto della sintesi organica/metallorganica

Dato che i composti metallocenici sono ottenibili con reazioni complesse quali:

- sintesi organica di leganti derivati da ciclopentadieni, indeni, fluoreni;
- reazioni di metallazione con reagenti quali ad esempio litio alchili, magnesio alchili ecc., e successiva reazione di scambio con i sali dei

metalli del gruppo 4 (Ti, Zr, Hf);

- separazione dei complessi ottenuti dai leganti non reagiti e loro purificazione mediante cristallizzazione frazionata

ne risulta che l'accesso alla catalisi metallocenica è stato reso possibile esclusivamente dai chimici organici e metallorganici. Essi hanno sostituito, sia nella fase iniziale sia nella successiva industrializzazione, i chimici macromolecolari, i quali da soli avevano studiato/sviluppato e industrializzato la catalisi eterogenea Ziegler-Natta. Inoltre i chimici organici/metallorganici hanno anche reso disponibili i relativi sistemi cocatalitici (Figura 2), utilizzando sintesi definite e riproducibili.

Vale la pena rimarcare nuovamente che l'assenza di tali cocatalizzatori aveva costretto Natta *et al.* (1955) [1] ad abbandonare lo sviluppo dei catalizzatori metallocenici. L'interesse scientifico per i complessi metallocenici si riaccese nel periodo 1973-1976 quando Reichert, Meyer [2] e separatamente Kaminsky e Sinn [3], aggiungendo quantità diverse di acqua agli alluminio alchili, ottennero elevati aumenti di resa nella polimerizzazione dell'etilene. Tali risultati non suscitarono però l'interesse dell'industria in quanto era stato ottenuto polietilene a basso peso molecolare e con rese comunque inferiori ai catalizzatori Ziegler-Natta alta resa utilizzati in quel periodo. Il reale

Tabella 1 - Caratteristiche distintive dei sistemi catalitici Ziegler-Natta e dei sistemi metallocenici

Catalizzatori Ziegler-Natta	Catalizzatori metallocenici
Eterogenei	Omogenei o eterogeneizzati via supportazione
Molteplici siti attivi	Un solo sito attivo
Impossibilità di controllare la simmetria dei siti attivi	Controllo della simmetria dei siti attivi mediante la scelta dei leganti e/o dei relativi sostituenti
Difficile riproducibilità della sintesi dei sistemi catalitici eterogenei	Sintesi assolutamente riproducibili di complessi a struttura definita
Sintesi di poliolefine principalmente ata/isotattiche	Possibilità di sintetizzare poliolefine con la stereochimica desiderata inaccessibili via catalisi Ziegler-Natta
Attivabili con alluminio trialchili e/o alchilalluminioalogenuri	Attivabili esclusivamente con allumossani o con derivati di boro

interesse dell'industria produttrice di polimeri (inizio di elevati investimenti R&D) per i complessi metallocenici come catalizzatori di polimerizzazione, nacque a partire dal periodo 1977-1982, dopo che la chimica organica/metallorganica e macromolecolare avevano ottenuto i seguenti risultati:

- sintesi dei metilalumossani e loro impiego come cocatalizzatori dei metalloceni; ottenimento di altissime rese nella polimerizzazione dell'etilene (Sinn, Kaminsky, 1980) [4];
- sintesi di leganti in grado di fornire complessi metallocenici pontati idonei a produrre poliolefine aventi pesi molecolari di interesse commerciale ed in alta resa (Brintzinger, 1982) [5];
- polimerizzazione del propilene a polipropilene parzialmente isotattico mediante l'uso di miscele rac/meso di titanoceni pontati (Ewen 1984) [6];
- sintesi di zirconoceni pontati chirali in grado di produrre polipropilene altamente isotattico (Brintzinger, Kaminsky 1985) [7];
- sintesi di anioni non coordinanti, tipo tetrakis-pentafluorofenil-borato e derivati, da utilizzare come cocatalizzatori (Jordan 1986) [8].

Sviluppo dei catalizzatori metallocenici

Le industrie produttrici di polimeri cominciarono pertanto ad investire ingenti risorse nello sviluppo di tali sistemi, per valutarne le reali potenzialità commerciali nei confronti dei catalizzatori Ziegler-Natta. La ricerca fu dedicata alla sintesi di nuove strutture metalloceniche aventi simmetrie diverse, da correlare alle poliolefine ottenibili. Di seguito sono riportati i principali risultati ottenuti:

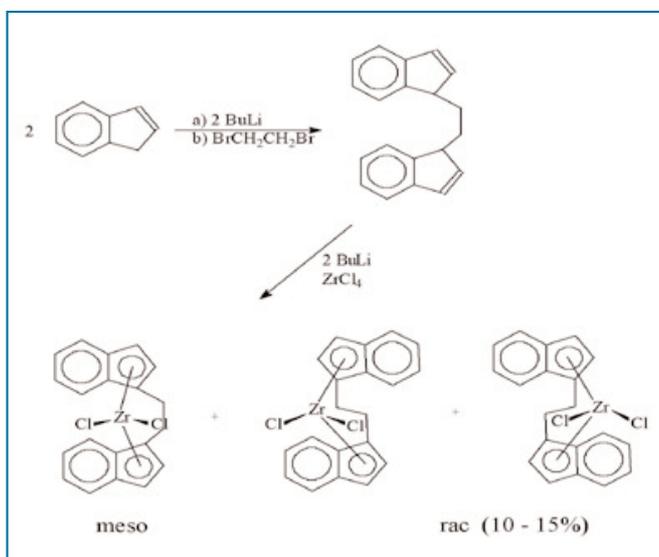
- sintesi di emimetalloceni di titanio a "constrained geometry" (Dow, Exxon 1990) [9, 10]. Tali complessi risultarono idonei alla sintesi di una vasta gamma di poliolefine non stereoregolari (simmetria C_s , Figura 1), ma di grande interesse commerciale, quali i copolimeri dell'etilene rispettivamente con α -olefine anche a lunga catena, cicloolefine, stirene, propilene/diene. Successivamente venne ottenuto anche polistirolo sindiotattico (Dow), anche se in realtà il primo polistirolo sindiotattico fu ottenuto da Idemitsu nel 1985, utilizzando sistemi emimetallocenici di titanio variamente sostituiti in combinazione con MAO [11];
- sintesi di un'ampia gamma di zirconoceni chirali pontati (simmetria C_2 , Figura 1) con differenti sostituenti sui leganti indenilici, in grado di produrre polipropilene ad elevata isotatticità ed elevato punto di fusione (Spaleck, Hoechst, 1995) [12];
- sintesi di complessi metallocenici a simmetria C_s , aventi però un piano di simmetria perpendicolare al piano contenente il legame Cl-Zr-Cl (Figura 1), in grado di produrre polipropilene sindiotattico (Ewen e Razavi, 1988) [13].

Le attività di ricerca, svolte nel periodo di tempo indicato, permisero di ottenere le correlazioni tra struttura dei complessi metallocenici e i tipi di polimeri di interesse commerciale, con le relative peculiarità rispetto alla catalisi Ziegler-Natta. Rimanevano da risolvere, per l'industrializzazione di detti sistemi, i seguenti tre problemi:

- 1) industrializzazione delle sintesi dei leganti/complessi metallocenici;
- 2) industrializzazione delle sintesi dei sistemi cocatalitici peculiari (metilalumossani, sali di boro);
- 3) supportazione dei complessi metallocenici su solidi a morfologia definita, così da poterli adattare alle tecnologie di polimerizzazione esistenti (slurry, fase gas).

È proprio sui punti 1 e 2 che si è giocata la possibilità di rendere commerciali i polimeri di origine metallocenica. L'industria, per garantirsi la disponibilità di centinaia di chilogrammi di complessi metallocenici e relativi cocatalizzatori a costi accettabili, si è dovuta rivolgere a gruppi di ricerca ed industrie operanti nel campo della chimica fine, quali industrie farmaceutiche o dei coloranti, dando i seguenti obiettivi di progetto:

- riduzione del numero di passaggi necessari per ottenere i leganti desiderati, con un notevole aumento di resa finale;
- sostituzione/riduzione di solventi ad elevato impatto ambientale (per esempio aromatici);
- riduzione dei volumi totali di reazione con conseguente contenimento degli investimenti necessari alla costruzione di impianti per la sintesi metallorganica;
- messa a punto di reazioni di metallazione ad elevata efficienza da condursi a temperatura ambiente o superiore;
- sviluppo di cicli integrati di produzione per il recupero/riutilizzo dei solventi e dei reagenti coinvolti nelle sintesi (problemi ambientali, fattori di scala).



Schema - Sintesi di etilen-1,2-bis-(1-indenil)zirconio dicloruro

Anche in questo caso la responsabilità di una possibile industrializzazione è stata a carico della chimica organica/metallorganica. Essa ha risolto brillantemente tutti i problemi elencati, portando il prezzo dei complessi metallocenici da 10.000-20.000 euro/kg, degli anni Novanta, a 2.000-6.000 euro/kg di oggi. Ciò è stato possibile grazie allo sviluppo di sintesi a ridotto numero di passaggi e rese finali del prodotto superiori al 50%, mentre le rese finali agli inizi degli anni Novanta non superavano il 10%.

Nello Schema è riportata la sintesi classica del complesso rac-etilen-1,2-bis-(1-indenil)zirconio dicloruro ottenuto, con resa del 10-15%, a partire da indene. Uno dei metodi messi a punto, per l'industrializzazione della sintesi di detto complesso, ha portato alla sostituzione, nella reazione di metallazione, del litio alchile con un magnesio alchile [14]. Ciò ha permesso una riduzione dei volumi di reazione e l'eliminazione della purificazione dei prodotti intermedi, con una resa finale in prodotto superiore al 55%. La supportazione dei metalloceni su supporti aventi morfologia controllata (punto 3), è risultata di criticità analoga all'industrializzazione delle sintesi dei metalloceni/cocatalizzatori. Infatti i sistemi catalitici metallocenici omogenei,

contrariamente ai catalizzatori eterogenei Ziegler-Natta, producono poliolefine aventi dimensioni delle particelle inferiori a 5 μm . Ciò impediva, nei normali reattori di polimerizzazione (slurry e fase gas), uno scambio termico regolare ed una separazione efficiente del polimero dai gas o dal solvente. Le tecnologie di polimerizzazione slurry e fase gas sono infatti in grado di funzionare regolarmente solo con particelle di polimero aventi dimensioni dai 100 ai 700 μm . È stato pertanto necessario supportare i complessi metallocenici su specifici supporti inorganici, utilizzando principalmente due tecniche:

- adsorbimento di metilalumossani all'interno dei pori di silici idrofobe (a ridottissimo contenuto di ossidrili), successiva reazione del complesso metallocenico con il metilalumossano all'interno dei pori delle silici stesse [15, 16];
- ancoraggio del metallocene sul supporto inorganico, ad esempio silici funzionalizzate, tramite legame chimico ottenuto per reazione tra il supporto ed un adatto gruppo reattivo presente sul legante metallocenico [17].

Per dare un'idea dello sforzo, operato dai vari attori industriali, basta dire che i brevetti depositati fino al 1997, riguardanti i complessi metallocenici per polietilene, ammontavano a 1.500 ripartiti nel modo seguente: Exxon (18%), Hoechst (13%), Mitsui (6%), Dow Chemicals (6%), Montell (4%), Basf (3%), Phillips Petroleum (3%), altri (47%), tra cui Fina (2%), Idemitsu (2%), Mitsubishi (2%), Mobil (2%), Tosoh (2%), Bp Chemicals (1%), Shell (1%).

Tabella 2 - Reattività di monomeri polari con etilene in presenza di complessi dei gruppi VIII-X

Reattivi	Inerti o debole inibizione	Forte inibizione (Veleni del catalizzatore)
Esteri acrilici	Metil metacrilato	Acrilonitrile
Acido acrilico	Anidride maleica	Vinil fluoruro
α -Olefine	Vinil eteri	Allil benzene
Etileni 1,2-sostituiti	Perfluorobutetilene	Acrilammide
Ossido di carbonio	Etilidennorbornene (ENB)	

Anche nei nostri laboratori sono state sintetizzate e brevettate strutture metalloceniche originali da impiegarsi per la sintesi di polietilene. La chimica macromolecolare, durante il periodo di industrializzazione delle sintesi dei metalloceni e relative supportazioni reattive, si è dedicata allo sviluppo dei prodotti e dei relativi processi di polimerizzazione sugli impianti pilota dedicati. Oggi il lavoro congiunto, perfettamente integrato, tra le varie discipline coinvolte, ha reso i polimeri di origine metallocenica una realtà di mercato.

Integrazione catalisi metallocenica/catalisi Ziegler-Natta

Contro le prime aspettative, i metalloceni non hanno rimpiazzato i catalizzatori Ziegler-Natta. Si è creato al contrario un trascinarsi reciproco grazie allo sviluppo di nuovi blend di entrambe le famiglie, in grado di permettere nuove applicazioni o applicazioni decisamente migliorate.

I polietilene metallocenici, aventi densità ultrabassa (densità <0,900 g/ml), possono essere ad esempio utilizzati con successo nel settore dell'imballaggio flessibile, in sostituzione dei film di Pvc. I notevoli vantaggi di questi materiali, nel settore dei film, sono inoltre evidenziati anche laddove sia richiesta la

saldatura a caldo. I copolimeri etilene- α -olefine, ottenuti via catalisi metallocenica, dopo funzionalizzazione con anidride maleica, stanno trovando anche applicazione in compound a base di nylon. La proficua sinergia tra poliolefine Ziegler-Natta e metalloceniche, per altro sviluppata dai detentori di entrambe le famiglie, quali Exxon, Dow-Chemicals, Basell, Equistar, Phillips ecc., è oggi considerata strategica, tanto da aver pilotato la ricerca e lo sviluppo verso lo studio di nuovi sistemi catalitici Ziegler-Natta in grado di produrre poliolefine in altissima resa e con proprietà migliorate, quando utilizzate in miscela con le poliolefine metalloceniche. L'obiettivo delle miscele è infatti quello di avere sul prodotto finito i vantaggi delle poliolefine Ziegler-Natta (processabilità) e le peculiarità delle poliolefine metalloceniche (maggiore resistenza alla puntura, maggior impact-strength, migliori proprietà ottiche ecc.).

Nuovi orizzonti nella catalisi di polimerizzazione

Attualmente la collaborazione tra chimica organica/metallorganica e chimica macromolecolare è rivolta verso lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici Ziegler-Natta da utilizzare in miscela o insieme a complessi metallocenici. Tali nuovi sistemi Ziegler-Natta sono derivati di titanio e zirconio che, al posto dei leganti cloro e/o alcolati, utilizzano leganti quali fenossi immine, piridin immine, difenossi eteri, difenossi solfuri, difenossi diammine ecc. [18]; alla chimica organica/metallorganica è nuovamente demandato il compito della sintesi dei leganti/complessi mentre la chimica macromolecolare deve valutare le potenzialità di questi nuovi sistemi catalitici, in confronto con i sistemi catalitici attuali e di verificare eventuali nuovi sviluppi nel settore dei compound.

Un ulteriore argomento di ricerca congiunto è quello della copolimerizzazione delle olefine con monomeri polari, via catalisi di coordinazione, utilizzando processi a bassa temperatura e bassa pressione. In Tabella 2 sono riportati i monomeri polari studiati come comonomeri nella copolimerizzazione con α -olefine. I catalizzatori utilizzati sono complessi dei gruppi VIII-X [19, 20]. Mentre si ottengono con relativa facilità copolimeri con acrilati, acidi acrilici, ossido di carbonio ecc., al momento non si riescono ad ottenere copolimeri con acrilonitrile, acrilammide ecc., a causa delle forti inibizioni del sito catalitico ad opera dei comonomeri stessi. Tali risultati, anche se parziali, sono di elevato interesse scientifico, ma al momento sono da ritenersi ancora di scarso interesse industriale, soprattutto perché i sistemi catalitici utilizzati (a bassa resa, residui catalitici superiori a 100 ppm) contengono metalli ad elevato impatto ambientale (Ni, Co); ciò renderebbe le poliolefine ottenute non utilizzabili nel settore alimentare e degli articoli casalinghi. Nel caso specifico, la scienza delle macromolecole sta studiando la produzione di poliolefine lineari modificate, con gruppi polari in catena laterale, mediante estrusione reattiva, utilizzando iniziatori radicalici.

Alla chimica organica e metallorganica rimane nuovamente l'onere di sintetizzare complessi in grado di produrre copolimeri in altissima resa (<1 ppm di metallo residuo nel polimero finale), o complessi di metalli del IV gruppo (Ti, Zr, Hf che hanno tossicità nulla nelle quantità catalitiche utilizzate) in grado di produrre copolimeri olefine/monomeri polari senza fenomeni di disattivazione in polimerizzazione.

Altre applicazioni dei metalloceni

A questo punto vale la pena ricordare le nuove applicazioni, non necessariamente nel settore dei polimeri, in cui sono in fase di sviluppo i metalloceni, grazie soprattutto alla loro disponibilità industriale:

- idrogenazioni asimmetriche di immine e di olefine prochirali da utilizzare nel settore degli intermedi farmaceutici [21, 22];
- idrogenazioni di doppi legami di polimeri insaturi;
- sintesi diastereo- ed enantio-selettive di legami carbonio-carbonio [23];
- oligomerizzazione selettiva di olefine;
- epossidazioni asimmetriche [24].

In conclusione la proficua competizione/collaborazione tra chimica organica/metallorganica e chimica macromolecolare, stimolata/sostenuta dall'industria, continuerà a rinnovarsi ancora per un periodo di tempo non misurabile, con ricadute anche al di fuori del settore dei polimeri, e di questo, gli addetti ai lavori, non possono far altro che rallegrarsi.

Bibliografia

- [1] G. Natta *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1708.
- [2] K.H. Reichert, K.R. Meyer, *Makromol. Chem.*, 1973, **169**, 163.
- [3] A. Andersen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1976, **15**, 630.
- [4] H. Sinn *et al.*, *Angew. Chem.*, 1980, **92**, 396.
- [5] F.R.W.P. Wild, *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **232**, 233.
- [6] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6355.
- [7] W. Kaminsky *et al.*, *Angew. Chem.*, 1985, **97**, 507.
- [8] R.F. Jordan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7410.
- [9] *Eur. Pat.* 416815, 1990.
- [10] *US Pat.* 5,026,798, 1991.
- [11] *Eur. Pat.* 210615, 1985.
- [12] W. Spaleck *et al.*, *Makromol. Symp.*, 1995, **89**, 237.
- [13] J.A. Ewen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6255.
- [14] *US Pat.* 5,831,106, 1998.
- [15] M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1991, **12**, 367.
- [16] J.C.W. Chien, D. Hen, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 1991, **29**, 1603.
- [17] B.Y. Lee, J.S. Oh, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **552**, 313.
- [18] H. Makio *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 477.
- [19] L.K. Johnson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 267.
- [20] S.D. Ittel *et al.*, *J. Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1169.
- [21] C.A. Willoughby, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7562.
- [22] R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4911.
- [23] H.-G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1995, **34**, 1833.
- [24] S.L. Colletti, R.L. Halterman, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1005.