

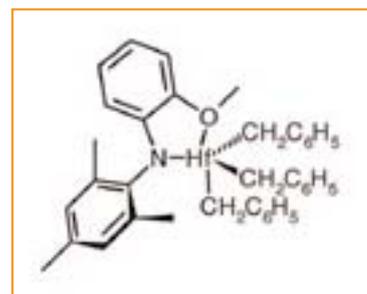
Nuovi catalizzatori per Ldpe ottenuti con approccio combinatoriale

La recente notizia della scoperta da parte di Dow-Symyx di una nuova famiglia di catalizzatori di copolimerizzazione dell'etilene con α -olefine (*C&EN*, April 7, 2003) conferma l'innovazione in atto nell'industria delle poliolefine per migliorare i prodotti mediante l'introduzione di nuovi sistemi catalitici. La notizia merita attenzione non solo per i risultati in sé ma soprattutto per l'approccio seguito, che ha consentito, secondo gli autori, di ridurre drasticamente i tempi di ricerca: "...the new screening technology enabled them to do in days or weeks what used to take many months or years". La metodologia in questione si riferisce alla chimica "combinatoriale", nata negli anni Ottanta nella sintesi di peptidi e nucleotidi ed attualmente applicata nella ricerca di materiali nel campo della life science, della chimica e dell'elettronica. Nella fattispecie, i ricercatori di Dow Chemical e Symyx Technologies hanno puntato all'individuazione di sistemi catalitici "single-site" di nuova generazione, del tipo $M(CH_2Ph)_4$, con $M = Zr, Hf$, per l'ottenimento di copolimeri di importanza commerciale, non seguendo l'approccio convenzionale "trial and error", ma mediante la sintesi di un alto numero di potenziali sistemi catalitici e l'uso di efficienti tecniche e strategie di screening per selezionare i candidati più promettenti. La ragione principale per la scelta dell'approccio combinatoriale discende dal fatto che oggi è molto difficile individuare su basi teoriche le caratteristiche strutturali necessarie per ottenere nuove combinazioni metallo-legante di interesse industriale. L'approccio, descritto in un lungo articolo apparso su *JACS*, 2003, **125**(14), ha richiesto:

- l'adattamento della procedura di preparazione e screening dei catalizzatori ai sistemi di sperimentazione e di analisi rapida in micro-scala;
- la predisposizione di una libreria costituita da un grande numero di leganti aventi determinate proprietà elettroniche e steriche;
- un metodo efficiente di preparazione del catalizzatore mediante attacco dei leganti al metallo;
- la disponibilità di metodi rapidi di screening, basate su tecniche adatte a fornire informazioni sulla concentrazione e sul peso molecolare dei polimeri (GPC e FT-IR).

Utilizzando i metodi e le tecniche sopra riportati è stato possibile attuare un piano di sperimentazione molto ampio, su scala di 1 mL, diretto all'individuazione di complessi catalitici di Zr e Hf attivi nella polimerizzazione dell'1-ottene con 23 tipi di leganti bi- e tridentati contenenti atomi donatori a base di ossigeno e azoto e uno o due protoni di natura acida (*1° screening*). L'esecuzione del piano, comprendente le combinazioni derivanti da 2 complessi metallici a tre livelli di concentrazione, 24 tipi di legante (23 leganti più una prova in assenza di legante) e 8 tipi di attivatori del catalizzatore, ha richiesto 384 prove di polimerizzazione. Benché le condizioni di reazione fossero diverse da quelle di interesse com-

merciale e riguardassero l'omopolimerizzazione dell'ottene-1, le dieci combinazioni che hanno dato il maggior grado di conversione dell'olefina sono state utili per definire il piano di sperimentazione successivo riguardante la co-polimerizzazione etilene-ottene. Per quanto riguarda in particolare la combinazione metallo-legante è risultato particolarmente interessante il complesso di Hf con leganti ammino-eteri (vedi Figura).



Un passo qualificante del lavoro (*2° screening*) è stato lo studio della copolimerizzazione etilene-1-ottene su scala di 10 mL ed in condizioni di reazione molto vicine a quelle utilizzate industrialmente (130 °C e pressione di etilene 100 psi). La strategia seguita nel piano di prove ha previsto l'impiego di $Hf(CH_2Ph)_4$, un attivatore e 96 tipi di leganti (questi ultimi sintetizzati come varianti delle tre famiglie appartenenti alle 10 combinazioni risultate più promettenti nel primo screening). Utilizzando celle di reazione automatizzate e le tecniche analitiche veloci sopra ricordate è stato eseguito un piano di 96 prove che ha consentito di individuare le combinazioni più attive e di determinare le principali caratteristiche del polimero. La conferma delle rese e delle proprietà sono state confermate da prove in autoclave da 4 litri secondo l'approccio convenzionale. Anche dall'esposizione sintetica del lavoro svolto da Dow-Symyx, risultano evidenti i benefici derivanti dall'applicazione dell'approccio combinatoriale. Dow e Symyx sono riuscite in giorni o settimane ad individuare una nuova classe di sistemi catalitici di potenziale impiego su scala industriale. Per evitare di considerare "prodigioso" il risultato raggiunto, almeno in termini di tempi di ricerca (considerato che non è corretto fare confronti sul piano dei contenuti) è da mettere in conto il ruolo dell'accordo pluriennale di collaborazione stipulato dalle due società nel gennaio 1999.

Di fatto il caso presenta evidenti elementi di sinergia tra un partner industriale, depositario di conoscenze ed esperienze nel campo delle poliolefine, ed una società che ha sviluppato tecnologie nella ricerca combinatoriale (sistemi di reazione, tecniche analitiche particolari, librerie ecc.). Symyx si definisce infatti una società in grado di sviluppare ed applicare tecnologie combinatoriali nella scoperta di materiali per applicazioni nei settori della life science, della chimica e dell'elettronica. Il caso Dow-Symyx è una riprova della crescita della domanda dei prodotti e servizi della chimica combinatoriale che si prevede possa raggiungere negli Stati Uniti 4 miliardi di dollari entro il 2006.