



58

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

DIREZIONE GENERALE DEGLI AFFARI GENERALI

u73

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

MINISTERO INDUSTRIA E COMMERCIO
Ufficio Centrale Brevetti
Abbonamento al bollo Autorizzazione
Intendenza Finanze Roma
n. 97420 del 7-7-1969

Autenticazione di copia di documenti relativi al brevetto per
invenzione industriale N. 526101

richiesto il 3 dicembre 1954 ore 11,05'

concesso il 14 maggio 1955

a nome di MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA, a Milano



si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti esistenti
in...

a, li

19 OTT. 1962

L'ISPETTORE GENERALE
DIRETTORE DELL'UFFICIO



(?) PRODUZIONE DI POLIMERI DELLE ALFA-OLEFINE A STRUTTURA PREPE.

REGIALE - a nome della MONTECATINI, Soc.Gen.per l'Industria
Nipervaria e Chimica - Milano.

È già stato indicato in un brevetto precedente che le alfa-olefine forniscono per polimerizzazione, in presenza di catalizzatori o iniziatori ottenuti per reazione del cloruro di titanio con composti metallo-alchilici, una miscela di polimeri lineari a peso molecolare diverso di cui una parte, a peso molecolare elevato, presenta una particolare regolarità di struttura e di configurazione sterica degli atomi di carbonio asimmetrici, a cui corrisponde una particolare tendenza alla cristallizzazione. Tale parte cristallina era però sempre accompagnata da notevoli proporzioni di parti amorfe. Poiché le parti del polimero che sono cristalline a temperatura ambiente presentano in generale peso molecolare più alto di quelle amorfe formatesi contemporaneamente, si poteva essere indotti a ritenere che la cristallinità fosse legata prevalentemente a pesi molecolari alti del polimero.

La differenza delle proprietà dei diversi tipi di polimeri, di cui la cristallinità è un esempio, è dovuta invece ad una differenza nella struttura dei polimeri stessi.

Nel caso dei polimeri di alfa-olefina, $(CH_2 - CH - R_1)$ contenenti almeno 3 atomi di carbonio, ammessa sempre una struttura lineare con concatenamento testa-coda, senza ramificazio-

ni di lunghezza maggiore di R, si possono presentare dei tipi diversi di polimeri, aventi diverse strutture, che differiscono a seconda del diverso orientamento relativo nello spazio dei sostituenti legati agli atomi di carbonio asimmetrici. Una più facile comprensione di tale fatto si ha se si immagina di stendere in un piano (ad es. il piano del foglio) la catena principale di atomi di carbonio di una molecola del polimero, in modo tale che la catena assuma una concatenazione approssimativamente a zig-zag. In tal caso possiamo avere per ogni atomo di carbonio asimmetrico due diversi orientamenti, a seconda che il gruppo R sia situato sopra o sotto il piano del foglio.

Nel caso che tutti i gruppi R si trovino dalla stessa parte rispetto al piano della catena si ha una regolarità nell'orientamento reciproco dei sostituenti R degli atomi di carbonio asimmetrici, e tale regolarità si mantiene anche se la catena principale per ragioni steriche assume, per rotazione intorno a singoli legami tra gli atomi di carbonio della stessa catena principale, una configurazione spiraleforme attorno ad un asse. Pure una tendenza alla cristallizzazione si potrebbe avere se vi fosse un altro tipo di regolarità negli orientamenti reciproci degli atomi di carbonio asimmetrici, ricorrenti periodicamente.

Dallo studio coi raggi X è risultato che quando nella polimerizzazione si ha una distribuzione disordinata (statistica)

degli orientamenti relativi dei sostituenti degli atomi di carbonio asimmetrico si ottiene un prodotto anacro, in tutti i casi in cui il gruppo R ha notevoli dimensioni rispetto a quello dell'idrogeno.

Nel caso invece in cui tutti i gruppi R di ogni singola catena presentino la precedentemente descritta regolarità di configurazione, si può avere una struttura cristallina del polimero, che è stata confermata con l'esame coi raggi X dei polimeri cristallini del presente ritrovato. Le dimensioni e la forma delle celle elementari di tali polimeri cristallini concordano con tale ipotesi. Noi abbiamo proposto a tale concatenamento regolare di atomi di carbonio asimmetrici l'attributo di "isotattici".

I polimeri a catena ad atomi asimmetrici "isotattici" presentano in generale, oltre alla tendenza a cristallizzare, anche maggiore densità, più alta temperatura di fusione o di ramollimento, minore solubilità, rispetto ai prodotti "non isotattici" a parità di peso molecolare.

La cristallinità di certi polimeri di alfa-olefine aventi una serie di atomi "isotattici", si presenta anche nei polimeri a peso molecolare non altissimo. Inoltre è stato trovato ora che con i catalizzatori precedentemente noti contenenti titanio si aveva una miscela di polimeri di tipo diverso perchè una parte del catalizzatore portava alla produzione del polimero a configurazione "isotattica" (generalmente cri-

stallina), ed un'altra parte del catalizzatore a formazione di polimeri a catena di atomi di carbonio asimmetrici non "isotattici" (generalmente amorfi).

Noi usiamo la parola "catalizzatore" per indicare l'agente che provoca il concatenamento delle molecole di olefina in lunghe catene, sebbene in alcuni casi, quando la catena resta ancora legata alla fine della reazione come composto metallo-alchilico, sia impropria la parola catalizzatore e sia preferibile usare la parola "iniziatore".

E' stato trovato che la formazione di polimeri amorfi o di polimeri cristallini a temperatura ambiente dipende dalla natura chimica e dalle caratteristiche dello stato di dispersione del catalizzatore, e che è possibile, operando con particolari catalizzatori contenenti titanio, le cui condizioni di preparazione sono state ora definite, ottenere per polimerizzazione di alfa-olefine delle miscele di polimeri più ricche di macromolecole "isotattiche" ossia in generale cristallizzabili. Con altri catalizzatori pure contenenti titanio è stato trovato che è possibile ottenere miscele più ricche di macromolecole non "isotattiche" e quindi non cristallizzabili, oppure prodotti praticamente solo amorfi. E' stato inoltre trovato che è possibile, operando con un certo catalizzatore contenente titanio, che produce per polimerizzazione di certe olefine una miscela di prodotto cristallino e di prodotto amorfo, dividere tale catalizzatore in due frazioni di

cui una polimerizza le alfa-olefine a polimeri prevalentemen-
te od esclusivamente cristallini, mentre l'altra frazione
fornisce dei polimeri prevalentemente od esclusivamente amor-
fi.

Si può ritenere che la formazione di macromolecole lineari
contenenti serie di atomi di carbonio asimmetrici "isotattici"
diventa possibile impiegando catalizzatori solidi del tita-
nio contenenti, oltre ad un composto del titanio a valenza
inferiore a 4, capace di adsorbire le olefine, anche sulla
superficie del catalizzatore qualche legame metallo-alchilico
che rappresenta il componente reattivo del catalizzatore di
polimerizzazione.

La molecola di olefina adsorbita in una zona di tale cataliz-
zatore solido, contigua al punto reattivo, viene a trovarsi
particolarmente orientata rispetto alla catena metallo-alchi-
lica in accrescimento e può perciò portare alla formazione
di molecole di polimero aventi una particolare ed ecceziona-
le struttura ("isotattica").

Poichè si può presumere che l'olefina reagisca inserendosi
nel legame metallo-alchilico preesistente trasformandosi in
una parte di una molecola paraffinica meno facilmente adsor-
bibile dalla superficie del composto solido del titanio, si
ha un accrescimento della catena alchilica del metallo-alchi-
le, mentre al posto delle molecole di olefina che ha reagito
viene analogamente adsorbita una molecola di olefina egual-

nente orientata rispetto alla precedente.

Si è perciò ammesso che se il catalizzatore solido contenente titanio presenta una certa estensione di superficie solida vicina al legame metallo-alchilico reattivo, si può arrivare a produrre un polimero con disposizione "isotattica" degli atomi di carbonio asimmetrici.

Nel caso invece che il catalizzatore contenente titanio sia molto finemente disperso, come ad es. sotto forma di dispersione micellare, invece di granulare, e tale da non presentare una superficie solida sufficientemente estesa, capace di adsorbire l'olefina in modo sempre egualmente orientato, si ha verosimilmente per polimerizzazione un prodotto non "isotattico" e quindi generalmente amorfo.

Partendo da questa ipotesi siamo riusciti a preparare dei catalizzatori che agiscono sorprendentemente in modo selettivo per la polimerizzazione "isotattica" e non "isotattica", e a graduare a volontà entro larghi limiti il rapporto tra i due tipi di polimero ottenuti.

Ad es. un catalizzatore contenente titanio preparato coi metodi precedentemente noti, che forniva una miscela di polimeri di tipo diverso, non presentante nel suo insieme proprietà tecnologiche interessanti, può essere diviso in più frazioni, di cui quelle costituite da parti meno fini forniscono prevalentemente o esclusivamente polimeri ad atomi di carbonio asimmetrici "isotattici", e quelli più fini forniscono pre-

valentemente o esclusivamente polimeri aventi atomi asimmetrici non "isotattici".

Riportiamo, a titolo di esempio, i risultati di prove effettuate con un catalizzatore preparato per reazione a 70°C di una soluzione eptanica di 1,3 moli di $TiCl_4$, con una soluzione, pure eptanica, di 3,3 moli di alluminio trietile. Una parte di tale catalizzatore è stata impiegata tale e quale per la polimerizzazione del propilene a 70-90° ed a pressioni comprese tra 5 e 20 at. In tali condizioni si è ottenuto un polimero contenente il 40% di polipropilene cristallino.

Per ottenere un catalizzatore che dia un polimero completamente amorfo è stata presa un'altra parte del sopradescritto catalizzatore, ed è stata filtrata attraverso un filtro a placca porosa di vetro, i cui pori avevano un diametro compreso tra 5 e 15 micron. La soluzione filtrata è stata impiegata per polimerizzare il propilene ed ha fornito, operando in condizioni identiche a quelle precedentemente indicate, un prodotto (polipropilene) completamente amorfo. Operando in tali condizioni, ossia con pori relativamente piccoli, solo il prodotto filtrato risulta completamente elettivo. Infatti il residuo della filtrazione del catalizzatore, rimasto sul filtro, usato come catalizzatore per la polimerizzazione del propilene ha fornito ancora un polimero misto, sebbene più ricco in parte cristallina (54%) rispetto a quello ottenuto col catalizzatore originario (40%).

Volendo ottenere, per questa via, un catalizzatore che sia più elettivo per la produzione del polimero cristallino, occorre usare un filtro con un maggior diametro dei pori (ad esempio compresi tra 15 e 40 micron.).

E' stato inoltre trovato che è possibile preparare direttamente un catalizzatore contenente titanio che polimerizza il propilene ed altre olefine fornendo polimeri cristallini senza ricorrere ad una eliminazione delle parti più finemente disperse dopo la preparazione del catalizzatore stesso.

A tale scopo si può partire da un composto del titanio solido, ad es. dal tricloruro di titanio polverulento. Tale composto sospeso in un idrocarburo fornisce dopo trattamento a caldo (ad es. 50-90°) con alluminio trietile o alluminio di-timonocloruro un catalizzatore che polimerizza il propilene fornendo un prodotto prevalentemente cristallino.

Tale metodo presenta diversi vantaggi rispetto agli altri metodi da noi precedentemente usati per preparare catalizzatori contenenti titanio, capaci di polimerizzare le alfa-olefine. Innanzi tutto la preparazione del catalizzatore richiede quantità inferiori di composti metallo-alcilici per attivarne la superficie, in quanto si risparmia il consumo di composti metallorganici, che è richiesto, nel caso che si parta di tetracloruro di titanio, per ridurre il titanio da tetravalente ad una valenza inferiore. Inoltre con una sola operazione, senza ricorrere ad operazioni meccaniche di fra-

zionamento del catalizzatore, si può ottenere un catalizzatore adatto per ottenere dei prodotti costituiti prevalentemente da polimeri di alfa-olefine aventi gli atomi di carbonio asimmetrici "isotattici".

Invece del tricloruro di titanio si può partire da altri composti solidi del titanio trivalente, preferibilmente cristallini, capaci di reagire in superficie con alluminio-alcile.

Mentre il principio descritto precedentemente consente di ottenere catalizzatori contenenti titanio che forniscono polimeri di alfa-olefine a struttura particolarmente orientata, generalmente cristallini, si è trovato che applicando un principio opposto è possibile ottenere dei polimeri delle alfa-olefine a struttura meno regolare che sono generalmente amorfi.

Nel caso che si prepari un catalizzatore solido contenente titanio così finemente disperso che non viene trattenuto dai normali filtri usati nei laboratori di chimica, si osserva che esso polimerizza le alfa-olefine fornendo dei prodotti del tutto amorfi o prevalentemente amorfi.

E' stato trovato che è possibile ottenere direttamente dei catalizzatori adatti alla produzione di polimeri amorfi di alfa-olefine qualora un composto di titanio, preferibilmente solubile venga fatto reagire con un composto metallo-alcilico in modo da ottenere un catalizzatore solido molto disperso, preferibilmente tale da fornire una sospensione colloidale o micellare.

L'ottenimento di tali sospensioni colloidali, come ad es. quelle formate da aggregati micellari, è favorito dall'impiego di reattivi, che contengono dei gruppi organici che presentano una forte liofilità per il solvente impiegato e che restando uniti al catalizzatore ne favoriscono la dispersione colloidale nel solvente.

Tali gruppi liofili possono essere ad. es. gruppi alcossilici od altri gruppi a lunga catena di atomi di carbonio previamente legati al composto di titanio di partenza, oppure possono essere costituiti da lunghe catene (ad es. gruppi alchilici aventi un numero di atomi di carbonio $>$ di 4 e preferibilmente $8 - 16$) legati al composto metallo-alchilico usato per la preparazione del catalizzatore.

Nella tabella seguente vengono riportati a scopo comparativo i risultati di alcune prove di polimerizzazione del propilene effettuate con catalizzatori preparati in condizioni simili ma con differenti composti alluminio-alchilici. Appare evidente come la percentuale di polimeri amorfi aumenti con l'aumentare del numero degli atomi di carbonio dei gruppi alchilici a partire da 3 in poi.

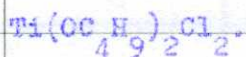
Tutte le prove indicate nella tabella sono state effettuate in condizioni tra loro paragonabili, e quelle che impiegano tetracloruro di titanio e composti alluminio-alchilici diversi sono state effettuate usando rapporti in moli tra Al-trialchile e sali di titanio di circa 2.5. Alcune delle pro-

va indicate sono descritte dettagliatamente negli esempi del presente brevetto.

Composto Al-al chilico alchile	Composto di Ti tipo	Prodotto ottenuto	
		polimero amorfo %	polimero cristallino %
etile	TiCl ₄	60,9	40,0
propile	TiCl ₄	43,9	51,1
isobutile	TiCl ₄	70,85	29,2
esile	TiCl ₄	73,65	26,2
esadecile	TiCl ₄	83,60	16,2
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl	TiCl ₄	77,3	22,7
Al (C ₁₂ H ₂₅) ₂ Cl	TiCl ₄	90,5	9,24
Al (C ₂ H ₅) ₃	TiCl ₃	15,5	84,5
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl	TiCl ₃	16,0	84,0

Nel caso che tali gruppi liofili siano legati al composto di titanio di partenza è preferibile che essi non siano presenti in quantità tale da mantenere il prodotto di reazione completamente in soluzione impedendo l'intorbidimento della soluzione. È stato infatti trovato che elevata attività catalitica per l'ottenimento di polimeri amorfi è presentata dalle sospensioni torbide di catalizzatori, o dalle soluzioni colloidali, ma non dalle vere soluzioni limpide.

Per ottenere i migliori risultati è utile anche in questo caso usare gruppi liofili aventi una lunga catena di atomi di carbonio, ma già un aumento di prodotto amorfo è stato osservato usando composti di titanio con catene relativamente corte, quali il dicloruro di dibutossi-titanio:



L'importanza dei procedimenti descritti è notevole poiché essi consentono di ottenere direttamente dei prodotti di caratteristiche particolari che mai prima d'ora erano stati ottenuti direttamente.

Sorprendente è la differenza di proprietà tra i polimeri ad atomi di carbonio asimmetrici "isotattici" e quelli che non lo sono. Già in un nostro precedente brevetto erano state indicate le caratteristiche di prodotti cristallini ottenuti da alfa-olefine per polimerizzazione non elettiva.

È stato ora trovato che anche i prodotti amorfi (prodotti di partenza assai promettenti per applicazioni nel campo degli elastomeri) presentano caratteristiche speciali e che sono differenti da quelle dei polimeri amorfi ottenuti da alfa-olefine con altri metodi di polimerizzazione (oltrechè differire, come già detto, anche dai corrispondenti polimeri "isotattici").

A parità di peso molecolare i polimeri del propilene o del butilene, ottenuti con i noti procedimenti di polimerizzazione cationica o a radicali liberi, differiscono in modo so-

stabilita nelle proporzioni polimeriche. In particolare, nel presente procedimento, si ottengono in modo regolare e in quantità apprezzabile, per gli alti polimeri, tali differenze, che si evidenziano dalla più alta temperatura di fusione; nel caso di bassi polimeri, dalla minore scorrevolezza, da differenze rilevanti negli spettri infrarossi ecc. Esse sono dovute probabilmente al fatto che i polimeri ottenuti con catalizzatori contenenti titanio e legami metallo-alcillici presentano non solo una struttura lineare sempre regolare (ad es. concatazione rigorosamente testa-coda) ma anche dal fatto che non presentano ramificazioni più lunghe del radicale R legato all'olefina $R-CH=CH_2$.

Differenti dai polimeri noti sono non soltanto gli alti polimeri a peso molecolare superiore a 20.000, ma anche i polimeri, sia cristallini che amorfi, a peso molecolare più basso così ottenuti.

ESEMPIO 1

In autoclave di acciaio inossidabile della capacità di 2150 cm³ previamente seccato ed evacuato, viene introdotta una soluzione di g 28,2 (pari ad 1/10 di mole) di alluminio triisobutirile avente un peso molecolare medio corrispondente all'alluminio triisobutirile, in 500 cm³ di n-eptano. Si introducono g 285 di propilene liquido, quindi si pone in agitazione l'autoclave. Si inizia poi il riscaldamento dell'autoclave stesso mantenendolo in agitazione. Alla temperatura di 80°C

si introduce nel recipiente di reazione una soluzione di 3,8 g di $TiCl_4$ in 40 cm³ di aptano. Si verifica un aumento spontaneo della temperatura che raggiunge in pochi minuti 120°C e ridiscende quindi lentamente.

Quando la temperatura è ridiscesa a 80°C si aggiungono altri 3,8 g di $TiCl_4$ sciolti in 40 cm³ n-aptano e si ha un ulteriore aumento di temperatura, sebbene inferiore al primo. Si lascia in agitazione l'autoclave per altre 2 ore, si scaricano i prodotti gassosi e infine si introducono 100 cm³ circa di metanolo per decomporre l'agente di polimerizzazione. Si scaricano i gas residui derivanti dalla decomposizione del catalizzatore e nell'autoclave rimane una massa solida vischiosa che viene scaricata e depurata trattandola a caldo con etere e acido cloridrico in modo da allontanare le sostanze inorganiche presenti sul filtro provenienti dalla decomposizione del catalizzatore. Il polimero rigonfiato con tali solventi viene coagulato poi con metanolo, filtrato e lavato con metanolo. La massa solida rimasta sul filtro viene seccata poi a pressione ridotta a temperatura inferiore ai 100°C.

Dai 253 g di polimero prodotto corrispondenti ad una conversione dell'87% del propilene impiegato, il 73,8% è formato da un polimero amorfo, per la massima parte solubile in etere etilico a caldo, avente la proprietà di un elastomero non vulcanizzato. La parte solubile in etere estratta a caldo

con acetone lascia un residuo all'estrazione che presenta un punto di rammollimento di 75° , viscosità intrinseca 0,33 (determinata per soluzioni in tetralina a 135°C) e peso molecolare di circa 7.000.

Il rimanente 26,2' è formato da polipropilene cristallino, di cui la massima parte, insolubile in n-eptano a caldo, ha un punto di rammollimento di 150° ; viscosità intrinseca 1,28 e peso molecolare di circa 50.000.

ESEMPIO 2

In un autoclave da 2150 cm^3 si introducono, operando come nell'esempio 1, g 70,2 di un alluminio triisobutile avente un peso molecolare medio corrispondente a quello di un alluminio trisecadecile, in 500 cm^3 di eptano e g 350 di propilene liquido. Si scalda l'autoclave mantenendola in agitazione fino a 67°C e si inietta sotto pressione di azoto la soluzione di 1,8 g di tetracloruro di titanio in 40 cm^3 di eptano. Si ha un aumento spontaneo di temperatura sino a 140°C . Quando la temperatura è ridiscesa a 100°C si inietta ancora una soluzione di 3,8 g di tetracloruro di titanio in 40 cm^3 di eptano.

Dopo circa 5 ore dall'inizio della polimerizzazione si pompavano 100 cm^3 metanolo in autoclave e si scaricano i gas residui.

Agendo come nell'esempio 1 si decompone il catalizzatore e si isolano dopo purificazione g 338,7 di polimero solido corrispondente al 96,5 del propilene impiegato.

Il prodotto grezzo è composto per la massima parte (81,8%) di polimero amorfo e solo per il 18,2 di polipropilene cristallino, separabile dal polimero rimanente mediante estrazioni successive con acetone, etere e n-eptano. La parte amorfa, insolubile in acetone e solubile in etere, ha un punto di rammollimento di 70°, viscosità intrinseca 0,5 e peso molecolare di circa 11.000. La parte cristallina insolubile in n-eptano ha una temperatura di rammollimento di circa 150°, viscosità intrinseca 1,09 e peso molecolare circa 37.000.

ESEMPIO 3

Operando come nell'esempio 1, ma con un autoclave da 435 cm³, si introducono in esso 20 g (pari ad 1/20 di mole) di alluminio dialchil monocloruro, avente un peso molecolare medio corrispondente a quello di un alluminio didodecila-monocloruro, sciolti in 75 cm³ di benzolo anidro e g 120 di propilene liquido. Si scalda l'autoclave agitando sino a 72°C e si inietta sotto pressione di N₂ la soluzione di 1,9 g di tetracloruro di titanio in 20 cm³ di eptano. La temperatura sale spontaneamente di alcuni gradi. Si inietta poi nuovamente una soluzione di 1,9 g di tetracloruro di titanio in 20 cm³ di benzina. Dopo circa 10 ore dall'inizio della prova, agendo come nell'esempio 1 si decompone il catalizzatore con metanolo e si ottengono g 68,5 di polimero solido corrispondenti ad una conversione del 57% del propilene impiegato. Il polimero ri-

(oltre il 90%).

La parte del polimero amorfo insolubile in acetone e solubile in etere, ha punto di rammollimento 55°C , viscosità intrinseca 0,25 e peso molecolare di circa 5.000.

ESE: PIO 4

In autoclave da 435 cm^3 si introducono in fiale di vetro, g 2 di TiCl_3 in 30 cm^3 di n-eptano, e una sfera di acciaio dal diametro di 1 pollice, per rompere la fiala stessa al momento in cui si vuole iniziare la polimerizzazione. Poi, in atmosfera di azoto, si introduce nell'autoclave una soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 60 cm^3 di n-eptano e si scalda l'autoclave fino a 70° . A questo punto si introducono g 103 di propilene liquido e subito dopo si mette l'autoclave in agitazione provocando la rottura della fiala contenente il TiCl_3 .

Si nota un lieve innalzamento di temperatura mentre la pressione diminuisce lentamente ma continuamente. Dopo 6 ore, durante le quali la temperatura si è mantenuta tra 80° e 90° , non notandosi più alcuna diminuzione di pressione, si pompavano 50 cm^3 di metanolo in autoclave per decomporre il catalizzatore e si scaricano i gas residui, contenenti Nl 10 di propilene. Dall'autoclave si scarica una massa solida e compattata che viene depurata dapprima nel modo descritto negli esempi precedenti e poi con HCl conc. rigonfiando la massa con

toluolo bollente. Si coagula poi con metanolo, si filtra, si lava con metanolo e si secca in vuoto a caldo.

Il polimero ottenuto ammonta a g 82, corrispondente ad una conversione del 79,6% sul propilene impiegato, e risulta composto per la massima parte da polipropilene cristallino (85%), separabile dai prodotti non cristallini (15%) per estrazione con solventi.

La parte amorfa è completamente insolubile in acetone, la maggior parte solubile in etere a caldo, ha punto di rammollimento 100°C, viscosità intrinseca 0,685 e peso molecolare di circa 18.000. La parte cristallina insolubile in eptano a caldo, ha punto di rammollimento 165°C, viscosità intrinseca 2,39 e peso molecolare di circa 120.000.

ESEMPIO 5

In un autoclave da 2150 cm³ si introducono 3 sfere di acciaio e una fiala contenente g 8 di tricloruro di titanio e si introduce poi sotto azoto una soluzione di g 12 di dietilmonocloruro di alluminio in 500 cm³ di n-eptano. Si scalda a 76°C e si introducono g 365 di propilene tecnico (all'85% di propilene).

Subito dopo si mette l'autoclave in agitazione provocando la rottura della fiala contenente il TiCl₃. Si mantiene in agitazione a temperature tra 80 e 90°C e, quando non si nota più diminuzione di pressione, si scaricano i gas ed operando come nell'esempio 4 si ottengono g 235 di polimero corrispondenti

ad una conversione del 75% sul propilene impiegato. Il prodotto ottenuto risulta composto per la massima parte da polipropilene cristallino (84%) separabile dai prodotti non cristallini per estrazione con solventi.

ESEMPIO 6

A g 11,4 di alluminio trietile sciolti in 50 cm³ di n-eptano vengono aggiunti alla temperatura di 70°C e sotto agitazione meccanica g 7,6 di TiCl₄ in 20 cm³ di n-eptano. La miscela di reazione viene quindi filtrata sotto atmosfera di azoto attraverso un setto poroso G 4 (diametro dei pori 5-15 micron) e la fase solida viene lavata sul filtro con 120 cm³ complessivamente di una soluzione di eptano contenente il 2% di Al (Et)₃. Si sospende poi la fase solida in 100 cm³ di n-eptano e, in atmosfera di azoto e agitazione meccanica, si introduce in una fiala di vetro che viene poi chiusa alla fiamma. In un autoclave da 2150 cm³ si introducono poi 3 sfere di acciaio del diametro di 1 pollice, la fiala suddetta e una soluzione di g 11,4 di Al(Et)₃ in 400 cm³ di n-eptano. Si scalda fino a 80° e si introducono g 295 di propilene liquido, mettendo subito dopo l'autoclave in agitazione. Si mantiene in agitazione a temperatura tra 30 e 90°C e quando non si verifica più alcuna diminuzione di pressione si pompa del metanolo in autoclave e si scaricano i prodotti gassosi. Dall'autoclave si estrae il prodotto di reazione che si presenta come una massa quasi completamente solida che viene

depurata nel solito modo, facendo seguire anche un trattamento con teluolo bollente e HCl conc. Dopo precipitazione con metanolo e ripetuti lavaggi con metanolo si filtra e si secca. Si ottengono così g 111 di polimero, corrispondenti ad una conversione del 37,5% del propilene impiegato. Del polimero ottenuto, oltre la metà (53,7%) risulta costituito da polipropilene cristallino, separabile dal prodotto non cristallino mediante estrazione con solventi.

ESEMPIO 7

In un autoclave da 310 cm³ si sifonano sotto azoto cm³ 30 della soluzione ottenuta per filtrazione del catalizzatore usato nell'esempio precedente. Si scalda a 80°, si introducono g 76 di propilene liquido ed infine si mette l'autoclave in agitazione. Dopo circa 6 ore dall'inizio della polimerizzazione, non notandosi più alcuna sensibile diminuzione di pressione, si pompa nell'autoclave del metanolo per decomporre il catalizzatore e si scaricano i prodotti gassosi. Dall'autoclave aperto si estrae poi il prodotto di reazione che si presenta come un liquido vischioso quasi incolore che viene coagulato con metanolo sino ad ottenere un prodotto solido gommoso che viene trattato, per la purificazione, nel solito modo.

Esso risulta completamente amorfo all'esame röntgenografico.

ESEMPIO 8

In un autoclave della capacità di 2150 cm³ si introducono

3 sfere di acciaio, diametro 1 pollice, e una fiala di vetro

collegate alla fiamma, contenente g 9 di di-cloro-di-butossio

titanio, $(TiCl_4(OC_4H_9)_2)$.

In atmosfera di azoto si sifona poi nell'autoclave la solu-

zione di 11,4 g di alluminio trietile in 500 cm³ di eptano.

Si riscalda a 80°C, si introducono 275 g di propilene liquido

e si mette subito dopo in agitazione l'autoclave. Si mantiene

in agitazione a temperature varianti tra 90 e 100°C.

Dopo circa 10 ore dall'inizio della polimerizzazione, si pom-

pa metanolo in autoclave e si scaricano i gas non reagiti.

Dall'autoclave si estrae il prodotto di reazione che si pre-

senta come una massa quasi solida vischiosa, colorata in ver-

de bruno, che viene purificata nel solito modo. Dopo purifi-

cazione si isolano g 54,2 di polimero, corrispondenti ad una

conversione del 20% del propilene impiegato. Oltre la metà

(64,9%) del polimero ottenuto è costituito da polipropilene

amorfo, solubile per la massima parte in etere etilico a

caldo.

Il rimanente (35,4%) è formato da polipropilene cristallino,

separabile dalla parte amorfa mediante estrazioni successive

con solventi.

ESEMPIO 9

Ad una soluzione di 11,4 g di alluminio trietile in 70 cm³

di eptano, viene aggiunta, alla temperatura di 70°C, sotto

agitazione, la soluzione di 7,6 g di tetracloruro di titanio

20 cm³ di eptano; si filtra e si lava con eptano.

Si forma un precipitato nero e si ha contemporaneo sviluppo di gas. Il precipitato viene filtrato sotto azoto su setto poroso (diametro dei fori 5-15 micron) e lavato poi ripetutamente con eptano contenente il 2% di alluminio trietile. Il precipitato nero viene poi sospeso in 250 cm³ di eptano contenenti 11,4 g di alluminio trietile e il tutto viene sifonato, in ambiente di azoto, in un pallone da 1000 cm³, a tre colli, munito di agitatore. Si scalda poi sino a 65°C e si aggiungono 150 g di stirolo. Si mantiene la miscela in agitazione per 2,5 ore a temperatura di 70-75°C. Si raffredda quindi la miscela ottenuta e la si versa in metanolo per decomporre il catalizzatore. Si tratta poi con acido cloridrico per disciogliere i prodotti inorganici presenti. La miscela di reazione si divide in due fasi, delle quali la fase superiore è costituita da eptano che contiene in sospensione il polimero, fioccoso e facilmente filtrabile.

Tale prodotto solido separato per filtrazione viene purificato ulteriormente per ebollizione in acetone acido per acido cloridrico, filtrazione e lavaggi con acetone. In tale operazione il peso del polimero è rimasto praticamente inalterato.

Il polimero così ottenuto risulta all'esame coi raggi X molto cristallino, e comincia a fondere al disopra di 210°.

ESEMPPIO 10

In autoclave da 2150 cm³ si introducono 3 sfere di acciaio

inossidabile e una fiala di vetro contenente g. 3,5 di titanio

tricloruro. Si introduce poi in autoclave, in atmosfera di

N_2 una soluzione di 11,4 g di alluminio trietile in 500 cm^3

di eptano. Si scalda fino a 70°C e si introducono g. 202 di

butilene, preparato da alcool butilico e contenenti butilene-1

per il 70% e butilene-2 per il 30%. Si mantiene l'autoclave

in agitazione a temperature di $78-80^\circ\text{C}$ per 20 ore. Si pompa

quindi metano in autoclave e si scaricano i gas che non han-

no reagito.

Dall'autoclave si scarica una massa molto vischiosa che vien

ne coagulata completamente per ulteriore aggiunta di metano

lo e purificata nel solito modo. Si ottengono così g. 29 di

polimero solido bianco che vengono frazionati per estrazione

a caldo con solventi. Il 65% del prodotto ottenuto è compo-

sto da polibutilene cristallino avente peso molecolare super-

iore a 30.000.

La parte restante è costituita da un prodotto completamente

amorfo avente proprietà di elastomero non vulcanizzato.

Ripetendo l'esperienza impiegando come catalizzatore una mi-

scela di $TiCl_4$ e alluminio trisadecile si ottiene un pro-

dotto vischioso più fluido che nel caso precedente, pratica-

mente costituito tutto da polibutene amorfo.

RIVENDICAZIONI

1 - Procedimento per la polimerizzazione elettiva di alfa-

olefine ($R-CH=CH_2$), contenenti almeno tre atomi di carbonio,

mediante un catalizzatore costituito da un composto solido del titanio e contenente almeno in superficie legami fra gruppi alchilici e metalli polivalenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in modo più elastivo verso la produzione di alti polimeri lineari a struttura regolare, con gli atomi di carbonio a struttura asimmetrica orientati nello stesso modo (isotattici), aventi in genere alta tendenza alla cristallizzazione, impiegando il catalizzatore sotto forma solida poco dispersa, e verso la produzione di alti polimeri amorfi (sostanzialmente non ramificati per ramificazioni più lunghe della catena del gruppo R legato al monomero) impiegando il catalizzatore in uno stato di alta dispersione, preferibilmente sospeso in un solvente dell'olefina.

2 - Procedimento per la polimerizzazione elettiva di alfa-olefine come da rivendicazione 1 a polimeri prevalentemente e polimeri esclusivamente costituiti da macromolecole lineari aventi gli atomi asimmetrici di ogni singola molecola sostanzialmente "isotattici" almeno per lunghi tratti della molecola, caratterizzato dal fatto che si usano catalizzatori costituiti da un composto solido del Ti e contenenti almeno in superficie legami fra gruppi alchilici e metalli polivalenti, non troppo finemente dispersi in un solvente e che si aumenta la proporzione di macromolecole contenenti atomi di carbonio asimmetrici "isotattici" diminuendo la dispersi-

vità del catalizzatore solido.

3 - Procedimento per la polimerizzazione elettiva di alfa-

olefine come da rivendicazione 2 a polimeri prevalentemente

e polimeri esclusivamente costituiti da macromolecole linea-

ri aventi gli atomi asimmetrici di ogni singola molecola so-

stanzialmente "isotattici" almeno per lunghi tratti della

molecola, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore im-

piegato è ottenuto eliminando dall'iniziatore solido le par-

ti più disperse mediante filtrazione od altro metodo equiva-

lente dal punto di vista della separazione.

4 - Procedimento come da rivendicazione precedente caratteriz-

zato dal fatto che si usa un catalizzatore poco disperso,

preparato per reazione di un composto solido del titanio,

insolubile nel solvente dell'alfa-olefine con un composto

alluminio-alcilico solubile nel solvente.

5 - Procedimento come da rivendicazione precedente caratteriz-

zato dal fatto che si usa un catalizzatore poco disperso

preparato partendo da un alogenuro di titanio trivalente

che viene fatto reagire con un composto alluminio alcilico.

6 - Procedimento per la preparazione di iniziatori elettivi

da usare nella polimerizzazione di alfa-olefine, secondo

la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il cataliz-

zatore non elettivo, preparato per reazione del tetracloruro

di titanio, sciolto in un solvente, con un composto allumi-

nio-alcilico, viene diviso per filtrazione su filtri aventi

dimensioni di pori dell'ordine di grandezza compreso tra 1-50 micron. in due o più parti aventi caratteristiche differenti di elettività.

7 - Procedimento come da rivendicazione 1 per la produzione di polimeri prevalentemente e di polimeri integralmente amorfi di alfa-olefine a catena sostanzialmente non ramificata, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore elettivo è disperso nel solvente formando una sospensione torbida, da cui viene eliminata con un procedimento fisico quale (od equivalente alla) filtrazione la parte meno dispersa del catalizzatore solido.

8 - Procedimento come da rivendicazione 1 per la produzione di polimeri prevalentemente e di polimeri integralmente amorfi di alfa-olefine a catena sostanzialmente non ramificata (per ramificazioni più lunghe del gruppo R), caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contenente titanio è preparato in modo da aumentare la dispersività.

9 - Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che almeno uno dei reattivi usati per la preparazione del catalizzatore (o il composto di titanio od il composto alluminio alchilico), contiene dei gruppi fortemente idrofili, atti a favorire la dispersione del catalizzatore allo stato micellare nel solvente impiegato.

10 - Procedimento come da rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che l'alluminio alchile usato contiene più di 4

atomi di carbonio e preferibilmente da 6 a 16.

11 - Procedimento come da rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che nel composto di titanio usato per la preparazione del catalizzatore una parte delle valenze del Ti è saturata da gruppi liofili organici, ad es. gruppi alcossilici.

12 - Polimeri delle alfa-olefine come da rivendicazione 1, a peso molecolare superiore a 1000, costituiti da molecole lineari a regolare concatenazione testa-coda, contenenti atomi di carbonio asimmetrici aventi la stessa configurazione (isotattici), che presentano in generale la proprietà di essere cristallini a temperatura ambiente.

13 - Polimeri delle alfa-olefine come da rivendicazione 1, amorfi, a peso molecolare superiore a 1000, caratterizzati dal fatto di essere costituiti da molecole sostanzialmente lineari, praticamente senza ramificazioni di lunghezza superiore al gruppo R dell'olefina $R-CH=CH_2$, e con una regolare concatenazione testa-coda dei gruppi del monomero, che presentano proprietà di minor solubilità e di più elevata temperatura di fusione dei polimeri di tali olefine di uguale peso molecolare ottenuti dalla stessa olefina con i processi noti di polimerizzazione ionica e radicalica.

14 - Polimerizzazione elettiva di alfa-olefine secondo la descrizione degli esempi.

15 - Polimeri a struttura preferenziale essenzialmente come descritti negli esempi.

MILANO,

- (1) A pagina 1 righe 2,3 - si annullano le parole interlineate e si sostituiscono con le seguenti:

"ALTI POLIMERI LINEARI A STRUTTURA PREFERENZIALE DELLE ALFA-OLEFINE, E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"

Per approvazione:

Milano,

