

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

60  
BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 547254

1° completo del brevetto n. 537425

— Classe

XXIV

U 63/A

MONTECATINI Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Piero Pino

Data di deposito: 16 dicembre 1954

Data di concessione: 20 agosto 1956

Processo per la polimerizzazione del propilene

Nel brevetto principale n. 537.425 era stata descritta la polimerizzazione delle alfa olefine mediante catalizzatori ottenuti per reazione fra un composto metallo alchilico ed un composto di un metallo del primo sottogruppo del IV, V e VI gruppo del sistema periodico. Tale processo di polimerizzazione era fra l'altro caratterizzato dal fatto di fornire un prodotto composto da polimeri ad alto peso molecolare in parte cristallini ed in parte non cristallizzabili.

E stato ora trovato che catalizzatori capaci di fornire polimeri del propilene parzialmente cristallini possono essere preparati per azione di un composto metalloalchilico su composti di ferro. Come composto di ferro conviene usare un composto solido o liquido capace di reagire facilmente con i composti metalloalchilici.

Fra i composti di ferro non è conveniente usare sali di acidi aventi proprietà ossidanti perché in tal caso si avrebbe la distruzione di notevoli quantità dei composti metalloalchilici usati. Poco conveniente risulta anche l'impiego di composti non ionici come l'acetilacetato di ferro e il  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Particolarmente attivi risultano i catalizzatori preparati partendo da composti del ferro trivalente operando a temperature superiori alla temperatura ambiente ( $50^\circ\text{-}100^\circ$ ); in tal caso la reazione di scambio tra il composto di ferro ed i composti metalloalchilici è sempre accompagnata da una reazione di riduzione del ferro trivalente.

Si può ottenere un buon catalizzatore facendo reagire il cloruro ferrico anidro finemente polverizzato con un composto alluminio-alchilico quale l'alluminio trietile a temperature fra  $50$  e  $100^\circ$ .

Qualora come composto alluminio alchilico si impieghi l'alluminio tripropile i prodotti ottenuti hanno un peso molecolare medio più elevato di quello dei prodotti ottenuti usando l'alluminio trietile.

La polimerizzazione viene preferibilmente compiuta a temperatura fra  $50$  e  $100^\circ$ : si può operare in assenza di solventi, o in presenza di solventi che non reagiscono con i composti metallo alchilici presenti, quali ad esempio il benzolo e gli idrocarburi saturi.

Nel primo caso conviene operare a pressioni tali che almeno una parte dell'olefina presente si trovi allo stato liquido; nel secondo caso si può operare a pressione ambiente ma è conveniente far avvenire la polimerizzazione fra  $10$  e  $20$  atmosfere in modo da mantenere una alta concentrazione di olefina in fase liquida che consenta di ottenere sufficientemente alte velocità di reazione. Conviene mantenere la sospensione del catalizzatore in agitazione per favorire il contatto fra la superficie del catalizzatore stesso e la olefina.

Il prodotto greggio proveniente dalla polimerizzazione risulta fortemente colorato per la presenza di composti di ferro; esso può essere facilmente purificato per trattamento con un acido in presenza di solventi e agenti imbibenti che facilitino la dissoluzione dei composti di ferro inglobati nel polimero.

Il prodotto così depurato può essere frazionato mediante estrazione con solventi quale ad esempio acetone, etere ed eptano, oppure per precipitazione frazionata con acetone o metanolo dopo dissoluzione in un solvente aromatico quale ad esempio il benzolo o il toluolo.

Mediante tali operazioni di frazionamento è

possibile separare un prodotto cristallino avente le stesse caratteristiche di quello indicato nel brevetto principale (n. 537.425). In generale quando si opera alle stesse condizioni di temperatura, pressione, concentrazione ecc. si ha un polimero di peso molecolare inferiore (ad esempio 50.000 invece di 100.000).  
Pesi molecolari notevolmente elevati, rispetto a quelli ottenuti con catalizzatori a base di  $Al(C_2H_5)_3$  e metalli del I sottogruppo del IV, V e VI gruppo del sistema periodico presentano invece i polimeri non cristallizzabili ottenuti con i catalizzatori al ferro qui descritti solubili in n-eptano a caldo. Sono stati infatti ottenuti dei prodotti amorfi grezzi aventi peso molecolare medio di 30.000. Tali prodotti sono solidi (p. inizio di fusione  $100^\circ$ ) e pertanto differiscono notevolmente dai polimeri preparati con catalizzatori tipo Friedel e Craft che a parità di peso molecolare risultano liquidi. L'alto punto di rammollimento dei prodotti ottenuti col procedimento oggetto del presente brevetto, è probabilmente da attribuirsi alla loro struttura sostanzialmente lineare e pertanto completamente diversa da quella dei polimeri delle olefine ottenute con catalizzatori di Friedel e Craft che come è noto sono di norma altamente ramificati.

#### ESEMPIO 1

In un'autoclave di acciaio inossidabile della capacità di  $2135\text{ cm}^3$ , si introducono 6 sfere di acciaio inossidabile, diametro 1 pollice, ed una fiala di vetro contenente g. 10 di cloruro ferrico anidro. Si aggiungono poi  $\text{cm}^3$  400 di benzolo anidro; si chiude la testata e si sostituisce con azoto l'aria presente nell'autoclave. Alla temperatura di  $60^\circ\text{C}$  si introducono g. 290 di propilene liquido puro e subito dopo si inietta, sotto pressione di azoto, una soluzione di g. 11,4 di alluminio trietile in  $90\text{ cm}^3$  di benzolo anidro. Ciò fatto si mette in agitazione l'autoclave, provocando in tal modo la rottura della fila contenente il cloruro ferrico. Si mantiene l'autoclave in agitazione per 20 ore a temperature varianti fra  $72$  e  $92^\circ\text{C}$ .

Si scaricano poi i gas non reagiti e si pompa metanolo in autoclave per decomporre il catalizzatore.

Dall'autoclave si scarica un liquido contenente in sospensione del polimero solido gommoso, di colore bruno che viene poi completamente coagulato con metanolo e filtrato per separarlo dalla fase liquida. Il polimero solido viene depurato dai prodotti inorganici presenti, trattandolo a caldo con toluolo e acido cloridrico e coagulandolo poi con metanolo. Il polimero solido bianco, così ottenuto ha un contenuto di ceneri dello 0,4% e ammonta in totale a g. 15.

Per svaporamento dei liquidi impiegati nella polimerizzazione e nella depurazione si ottengono g. 21 di prodotti oleosi.

Il polipropilene solido ottenuto è stato frazionato per estrazione a caldo con solventi, usando nell'ordine; acetone, etere, n-eptano. Nel polimero solido non era presente alcuna frazione estraibile a caldo con acetone.

La frazione estraibile con etere a caldo ammonta al 62,6% del polimero solido, ed è costituita da un solido a punto di rammollimento  $100^\circ\text{C}$ , e peso molecolare di circa 30.000.

Questa frazione risulta completamente amorfa all'esame roentgenografico con i raggi X.

L'estratto eptanico, pari al 36% del polimero solido; è costituito da un solido a punto di rammollimento  $115^\circ\text{C}$  e peso molecolare di circa 50.000. Questa frazione risulta per circa il 50% costituita da polipropilene cristallino.

Il residuo alle estrazioni corrisponde al 1,3% del polimero solido, è costituito da un solido a punto di rammollimento  $160^\circ\text{C}$ , e all'esame con i raggi X risulta costituito da polipropilene cristallino.

#### RIVENDICAZIONI

1<sup>a</sup> Procedimento per la polimerizzazione del propilene ad alti polimeri, caratterizzato dal fatto che come agente di polimerizzazione si impiega un prodotto solido contenente ferro ed, almeno in superficie, gruppi alchilici facilmente dissociabili.

2<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il prodotto di reazione fra un composto del ferro ed un composto metallo alchilico.

3<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 1<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il prodotto ottenuto in presenza di propilene per reazione fra un composto del ferro ed un composto metalloalchilico.

4<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 1<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il prodotto ottenuto, in presenza di un'elevata concentrazione di propilene dalla reazione fra un composto del ferro ed un composto metalloalchilico.

5<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 1<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il prodotto ottenuto dalla reazione fra un composto del ferro ed un composto metalloalchilico, in presenza di un solvente.

6<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 2<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che il composto del Fe viene aggiunto alla soluzione del propilene e del composto metalloalchilico a temperatura superiore a quella ambiente ed

inferiore a quella di rapida decomposizione del composto che agisce come agente di polimerizzazione.

- 5 7<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 1<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che si aggiunge un composto del ferro ad una miscela liquida preformata contenente un composto metalloalchilico, un solvente e il propilene da polimerizzare.
- 10 8<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che l'aggiunta del composto del Fe viene effettuata a temperatura superiore alla temperatura ambiente e vicina a quella alla quale viene effettuata la polimerizzazione, preferibilmente fra 50 e 100°.
- 15 9<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 2<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il pro-

dotta ottenuto dalla reazione fra un composto del ferro ed un composto metalloalchilico, in cui i gruppi alchilici sono gruppi propilici. 20

10<sup>a</sup> Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il prodotto di reazione fra cloruro ferrico e un composto metalloalchilico. 25

11<sup>a</sup> Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiega come agente di polimerizzazione il prodotto di reazione fra cloruro ferrico e un composto alluminoalchilico. 30

12<sup>a</sup> Polimeri solidi del propilene ottenuti secondo il procedimento descritto. 35

13<sup>a</sup> Polimeri solidi amorfi del propilene a peso molecolare medio elevato, a punto di fusione superiore a 70°, ottenuti secondo il procedimento prescritto.