



64
N. 558310

U 63/b

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

EMITTENTE

B R E V - B R E V C O

64

DATA

11/3/57

RIFERIMENTI

DESTINATARIO

Vs.

Ns.

mm/

SEID - SEDE

e p.c. Prof. Natta

SEPS

OGGETTO

Concessione di brevetto **completivo U.63/b - Italia**

DOTEK

Vi comunichiamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi:

N. d'ordine: **U.63/b (2° completivo al brevetto U.63)**

Paese: **Italia**

N. ufficiale: **558.310**

Titolare: **Soc. Montecatini**

Inventore: **Prof. Giulio Natta, Prof. Piero Pino e Dr. Giorgio Mazzanti.**

Titolo: **Procedimento per la produzione di polistirolo cristallino.**

Data di deposito: **21/3/55**

N. di deposito: **29.399**

Data di rilascio: **27/2/57**

Priorità: **//**

Durata: **Fino al 26/7/69 (Scadenza del brevetto principale)**

Pagamento tasse: **//**

Termine messa in opera: **27/2/60**

Distinti saluti.

BREVETTI & DOC. TECNICA

Squati

W

C O M M U N I C A Z I O N E I N T E R N A

Descrizione del trovato avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI POLISTIROLO CRISTALLINO"

2° Completivo della domanda n° class. 10037 del 27/7/54

a nome Montecatini Soc.Gan. per l'Industria Mineraria e
Chimica/Milano.

Nel brevetto principale è stata rivendicata la produzione
di polimeri cristallini della λ -olefine fra cui lo stiro-
lo.

Il prodotto solido, che si ottiene secondo il brevetto
principale e che all'esame con i raggi X fornisce delle
bande di diffrazione, indizio della presenza di prodotto
cristallino, non è completamente cristallino ma risulta
composto da un prodotto altamente cristallino e da un pro-
dotto amorfo da esso separabile per estrazione con solventi
adatti.

La polimerizzazione dello stirolo in alcuni casi, ed in
particolare quando si opera in condizioni tali da ottenere
prodotti altamente isotattici ed a peso molecolare altissi-
mo, quali quelli ottenuti secondo la domanda di brevetto
it. n° class. 15927/54 - es. 9, avviene con rese piutto-
sto basse, nel senso che gran parte del monomero rimane
inalterato. Le rese in prodotto cristallino in molti casi
non aumentano sensibilmente né aumentando il tempo di rea-
zione, né la temperatura, né modificando le condizioni di

preparazione e la composizione del catalizzatore. Nei casi in cui si è riusciti ad aumentare la resa di conversione tale aumento è risultato principalmente dovuto a formazione di prodotto non isotattico.

È stato ora trovato che è possibile aumentare notevolmente la resa in prodotto isotattico, qualora si operi in presenza di un buon solvente del polimero o per lo meno di quelle parti del polimero che presentano basso peso molecolare.

È necessario naturalmente impiegare dei solventi che non decompongono il catalizzatore; è vantaggioso impiegare solventi aromatici o contenenti almeno un gruppo aromatico, per esempio il benzolo, il toluolo, gli xiloli, l'etilbenzolo ed altri omologhi del benzolo.

È così possibile polimerizzare lo stirolo nella miscela con etilbenzolo proveniente dalla deidrogenazione dell'etilbenzolo, senza dover ricorrere alla separazione completa dello stirolo dall'etilbenzolo, che è un'operazione assai costosa.

La miscela può essere usata tale quale, dopo eliminazione dalle impurezze nocive per il catalizzatore (quali l'anidride carbonica e l'umidità), oppure si può usare una miscela arricchita in stirolo (ad es. contenente dal 40 al 95% di stirolo). Dopo polimerizzazione rimane in tal caso dell'etilbenzolo contenente poco stirolo, che può essere rimesso in ciclo, dopo eventuale separazione dello stirolo che ancora può contenere, per la produzione dello stirolo per deidrogenazione.

Altri solventi adatti sono certi idrocarburi contenenti gruppi aromatici e ciclo-alifatici come la tetralina.

Non possono usarsi composti aromatici, contenenti dei sostituenti (OH , NH_2 , NO_2 ecc.), che reagiscono con il catalizzatore, come il fenolo, il nitrobenzolo l'anilina, ecc. Possono invece essere usati i composti aromatici alogenati, in cui l'alogeno è legato al nucleo. Solventi particolarmente adatti di tale tipo sono il clorobenzolo ed i diclorobenzoli liquidi.

Come solvente del polimero può infine agire lo stesso monomero, non soltanto all'inizio della polimerizzazione ma anche durante la stessa nel caso che si operi con elevatissimi rapporti tra monomero e catalizzatore.

Esempio 1

In un autoclave a scosse della capacità di $2\ 150\ \text{cm}^3$ si introducono in atmosfera di azoto $\text{cm}^3\ 640$ di benzolo anidro, g 11,4 di alluminio trietile e g 250 di stirolo anidro, di fresco distillato.

Si scalda l'autoclave sino a 69°C e a questa temperatura si iniettano, sotto pressione di azoto, g 5,7 (pari a 0,03 moli) di TiCl_4 sciolti in $30\ \text{cm}^3$ di benzolo. La temperatura sale spontaneamente in breve tempo sino a 82°C , per ridiscendere poi sino a 75°C .

Dopo 3 ore dalla prima aggiunta di TiCl_4 , viene iniettata ancora in autoclave una soluzione di 3,8 g (pari a 0,02 me-

11) di $TiCl_4$ in 30 cm^3 di benzolo.

Si mantiene poi l'autoclave in agitazione a temperatura di $70-75^\circ\text{C}$ per 15 ore. Dopo questo tempo l'82% dello stirolo introdotto risulta polimerizzato. Si pompa alcool in autoclave per decomporre i prodotti metallorganici presenti e si scarica poi il prodotto di reazione, che è costituito da una massa di polimero rigonfiato dal solvente.

Il polimero viene completamente coagulato con alcool, finalmente polverizzato e trattato a caldo più volte con acetone e HCl. Durante questo trattamento il monomero inalterato ed i polimeri non isotattici formati rimangono disciolti nel solvente e possono essere da questo recuperati.

La parte solida, residua di questi trattamenti, viene filtrata, lavata e seccata nel vuoto a caldo. Il prodotto così isolato è costituito da g 105 di polistirolo isotattico altamente cristallino all'esame roentgenografico. Questo prodotto avente un altissimo peso molecolare si presenta come un solido bianco, pulverulento, ad altissimo punto di rammollimento, che rimane cristallino sino a temperature superiori a 200° .

Esempio 2

In un autoclave da $2\ 080\text{ cm}^3$ si introducono in atmosfera di azoto, g 250 di stirolo monomero, e la soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 500 cm^3 di clorobenzolo anidro.

Dopo aver messo in agitazione l'autoclave, si porta la tem-

peratura sino a 70°C e quindi si iniettano, sotto pressione di azoto, g 6 di $TiCl_4$ sciolti in 30 cm³ di clorobenzolo.

La temperatura sale spontaneamente, in breve tempo, sino a 80° e ridiscende poi a 75°C.

Dopo 3 ore dalla prima aggiunta di $TiCl_4$, si iniettano in autoclave g 3,50 di $TiCl_4$ in 30 cm³ di clorobenzolo.

Si lascia l'autoclave in agitazione per altre 7 ore; dopo questo tempo il 71% dello stirolo impiegato risulta polimerizzato. Si interrompe la prova e si scarica il prodotto di reazione, che viene trattato come già è stato descritto nell'esempio 1.

Si ottengono in tal modo g 104 di polistirolo isotattico, con proprietà analoghe a quelle del prodotto descritto nell'esempio precedente.

Esempio 3

In un autoclave da 2 080 cm³ si introducono, in atmosfera di azoto, g 250 di stirolo monomero, e la soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 500 cm³ di tetralina anidra pura.

Dopo aver messo in agitazione l'autoclave, si porta la temperatura sino a 70°C e a questo punto si iniettano, sotto pressione di azoto, g 6 di $TiCl_4$ sciolti in 30 cm³ di tetralina.

La temperatura sale spontaneamente in breve tempo a 78°C e ridiscende poi a 76°C.

Dopo 3 ore dalla prima aggiunta di $TiCl_4$, si iniettano in

autoclave g 3,50 di $TiCl_4$ in 30 cm^3 di tetralina.

Si lascia l'autoclave in agitazione per altre 7 ore; dopo questo tempo il 65,5% dello stirolo impiegato risulta polimerizzato. Si interrompe la prova e si scarica il prodotto di reazione, che viene trattato come è già stato descritto nell'es. 1.

Si ottengono in tal modo g 111 di polistirolo isotattico corrispondente al 67,8 dello stirolo trasformato.

Esempio 4

In un autoclave da $2\ 080\text{ cm}^3$ si introducono, in atmosfera di azoto, g 11,4 di alluminio trietile e g 680 di una miscela proveniente dalla deidrogenazione dell'etilbenzolo, contenente il 37,6% di stirolo, il 60,4% di etilbenzolo e 2% di toluolo.

Dopo aver messo in agitazione l'autoclave si porta la temperatura sino a 75°C e, a questo punto si iniettano, sotto pressione di azoto, g 6 di $TiCl_4$ sciolti in 30 cm^3 di benzolo.

La temperatura sale spontaneamente a 85°C per ridiscendere poi a 75°C .

Dopo 3 ore dalla prima aggiunta di $TiCl_4$ si iniettano in autoclave ancora g 3,5 di $TiCl_4$ in 30 cm^3 di benzolo. Si mantiene l'autoclave in agitazione per altre 7 ore, dopo di che si scarica il prodotto di reazione, che corrisponde al 52,5% del monomero impiegato, e viene poi trattato come descritto nell'esempio 1.

Si ottengono in tal modo g 77,5 di polistirolo cristallino.

Esempio 5

In autoclave da 2 150 cm³ si introducono in atmosfera di azoto g 200 di stirolo e g 9,1 di alluminio trietile.

L'autoclave viene messo in agitazione e, quando la temperatura nell'interno ha raggiunto i 70°C, si iniettano g 5,2 di TiCl₄ sciolti in 20 cm³ di benzolo. La temperatura sale spontaneamente in breve tempo a 80°C e si riporta dopo breve tempo al valore iniziale.

Dopo tre ore dalla prima aggiunta, se ne fa una seconda di g 2,9 di TiCl₄, senza notare una variazione della temperatura.

Dopo altre 7 ore la conversione del monomero in polistirolo cristallino ha raggiunto il 26,5%. A questo punto si interrompe la prova. Il polimero estratto dall'autoclave viene purificato nel modo indicato negli esempi precedenti.

Si ottengono in tal modo g 53 di polistirolo cristallino.

BREVENDICAZIONI

1) Nel procedimento di polimerizzazione dello stirolo ad alti polimeri cristallizzabili, mediante impiego di catalizzatori solidi contenenti legami metallo-alcilici, secondo il brevetto principale (domanda di brev. it; N°class.10037 dep. il 27/7/54) il perfezionamento che consiste nell'operare in presenza di un liquido avente buone proprietà solventi per i polimeri dello stirolo a basso peso molecolare

e che non reagisca col catalizzatore.

2) Procedimento come da riv. 1, in cui il solvente impiegato è un idrocarburo aromatico liquido.

3) Procedimento come da riv. 1 in cui il solvente è scelto nella classe comprendente il benzolo, i suoi omologhi superiori e i corrispondenti derivati alogenati nel nucleo.

4) Procedimento come da riv. 1 in cui il solvente è etilbenzolo.

5) Procedimento come da riv. 1 in cui lo stirolo da polimerizzare è contenuto nella miscela con altri idrocarburi aromatici proveniente dalla deidrogenazione dell'etilbenzolo.

6) Procedimento come da riv. 1, in cui il solvente è clorobenzolo.

7) Procedimento come da riv. 1, in cui il solvente è tetralina.

Milano,