

Società Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano  
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Paolo Longi.

Data di deposito: 15 luglio 1955

Data di concessione: 20 aprile 1956

Procedimento per la preparazione di catalizzatori, impiegabili nella polimerizzazione di alfa-olefine, mediante reazione di leghe di alluminio e titanio con alogenuri organici

5 E' stata già descritta la preparazione di catalizzatori, atti a preparare alti polimeri lineari di struttura regolare della alfa - olefine, mediante relazione di alogenuri di titanio con alluminio - alchili o con leghe di alluminio, particolarmente leghe di alluminio - magnesio.

10 L'impiego di alluminio - alchili presenta però in pratica un certo pericolo, per il fatto che questi composti sono molto facilmente ossidabili sino ad essere piroforici, tanto che diversi infortuni si sono verificati sia in laboratori che nei primi impianti pilota, che hanno adoperato gli alluminio alchili per la preparazione di questi catalizzatori. La riduzione di alogenuri di titanio con lega di alluminio - magnesio evita il pericoloso impiego degli alluminio alchili, ma presenta l'inconveniente che i polimeri ottenuti sono poco cristallini. Nel caso che dopo la reazione rimanga del tetracloruro di titanio non trasformato, ha luogo la formazione di polimeri liquidi oleosi, del tipo di quelli ottenibili con catalizzatori di Friedel e Crafts.

30 E' stato trovato che catalizzatori adatti per la produzione di polimeri cristallini di alfa - olefine possono essere ottenuti per reazione di leghe di titanio, in particolare di leghe di alluminio e di titanio, con composti

del tipo RX dove X é un alogeno ed R é un gruppo alchilico od alchilarilico.

Si é infatti scoperto che é possibile far reagire alogenuri organici con leghe alluminio - titanio, ottenendo composti reattivi di struttura non ben determinato, (ma che contengano verosimilmente alluminio e titanio legati ad atomi di carbonio) che agiscono efficacemente come catalizzatori nella polimerizzazione di alfa - olefine ad alti polimeri sostanzialmente lineari di struttura regolare.

Questi risultati erano assolutamente imprevedibili, non era infatti sinora noto che il titanio metallico potesse reagire con alogenuri alchilici, né con gli alogenuri di alluminio o di alluminio alchile, eventualmente formati per reazione dell'alluminio, lo elemento più elettropositivo della lega da noi impiegata, con gli alogenuri alchilici stessi.

Né si poteva prevedere che, nelle condizioni di reazione da noi usate, potesse aver luogo la formazione di composti organometallici del titanio.

Questi ultimi sono del resto, per quanto sinora noto, estremamente instabili anche a basse temperature, come indicato nelle pubblicazioni di Ilermann e Nelson (J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 2693 e 75 (1953) 3877, 3882) per i trialogeno - o trialcolato - monoalchili di questo metallo, da

- essi preparati secondo un metodo generale per i metallo - alchili, per reazione di tetraalogenuri o tetralcolati di titanio con composti di Grignard o con litio - arili a bassissime temperature.
- La scoperta da noi fatta della possibilità di far reagire il titanio, contenuto in lega con alluminio, con alogenuri alchilici conduce ad un nuovo ed interessante metodo per la preparazione dei catalizzatori di cui si é accennato all'inizio.
- Secondo questo metodo si arriva ai catalizzatori per ossidazione del titanio da valenza zero a valenze superiori, mentre con i metodi precedentemente noti i catalizzatori erano ottenuti per riduzione di composti di titanio.
- Rispetto ai catalizzatori indicati nella domanda di brevetto tedesco Z 4348 del 3/8/54, ottenuti da tetracloruro di titanio e leghe magnesio - alluminio, i catalizzatori del presente trovato differiscono anche perché conducono a prodotti piú ricchi in polimeri cristallini.
- La reazione tra la lega e l'alogenuro di alchile avviene piú facilmente se la lega stessa é molto suddivisa e presenta quindi una elevata superficie. Inoltre occorre che quest'ultima sia il piú possibile esente da ossidi. A tale scopo si puó impiegare una lega in un elevato stato di suddivisione, raggiunto ad esempio per macinazione meccanica in atmosfera esente da ossigeno, oppure per spruzzamento della lega fusa in atmosfera di gas inerte.
- Abbiamo impiegato il primo sistema e, piú precisamente, abbiamo di solito fatto avvenire la reazione tra la lega e l'alogenuro di alchile durante la macinazione della lega stessa, in una apparecchiatura di macinazione dalla quale si era previamente allontanato tutto l'ossigeno.
- Sono state impiegate leghe nelle quali il rapporto tra atomi di titanio e atomi di alluminio variava da Ti : Al = 1 : 1,2 a Ti : Al = 1 : 9. I migliori risultati sono stati ottenuti per leghe nelle quali Ti : Al = 1 : 3. Come alogenuri di alchile sono stati impiegati bromuri e cloruri. A parità di condizioni i migliori risultati sono stati ottenuti impiegando i cloruri ed in particolare il cloruro di etile.
- Nei prodotti cosí ottenuti si é riscontrata la presenza di composti di alluminio e di titanio che si decompongono con l'acqua con formazione di idrocarburi saturi.
- La polimerizzazione delle alfa - olefine con i catalizzatori oggetto del presente trovato procede praticamente in modo analogo alle polimerizzazioni effettuate in presenza di catalizzatori ottenuti da alluminio alchili e sali di titanio. I prodotti ottenuti, dopo decomposizione del catalizzatore, possono essere depurati come già indicato in precedenti brevetti o per semplici lavaggi, o per trattamento con acidi e solventi rigonfianti. In questo ultimo caso si puó ricorrere poi ad una coagulazione completa del polimero con metanolo.
- Si é riscontrato che in pratica é peró difficile depurare il polimero da piccole quantità di lega, in particolare di titanio metallico, provenienti da una incompleta reazione della lega con l'alogenuro, durante la preparazione del catalizzatore.
- Questa difficoltà puó essere evitata eliminando la lega non reagita, dopo la preparazione del catalizzatore, per decantazione della sospensione del catalizzatore in un liquido organico inerte dalla lega inalterata (vedi esempio 2).
- Cosí facendo il polimero ottenuto risulta piú facilmente depurabile ed esente da metalli.
- Riportiamo ora a scopo illustrativo alcuni esempi di polimerizzazione di alfa - olefine con i catalizzatori oggetto della presente invenzione.
- Esempio 1
- In un autoclave rotante della capacità di circa 2 litri, contenente 12 sfere di acciaio inossidabile (diametro 1 pollice), tale da poter funzionare come mulino a palle, si introducono in atmosfera di azoto g 10 di lega di alluminio - titanio, contenente il 37,2% di titanio (rapporto in atomi Ti : Al : 1 : 3), previamente macinata sotto azoto. Si inniettano poi in autoclave g 35 di cloruro di etile. La miscela viene macinata, alla temperatura di 50° C per una notte, allontanando poi completamente il cloruro di etile residuo, nel vuoto di 20 mm.
- Si introducono quindi in autoclave

600 cm<sup>3</sup> di n - eptano e subito dopo etilene sino ad una pressione di 30 at. La temperatura sale allora spontaneamente sino a 103° C mentre si può notare una rapida diminuzione di pressione sino a 20 at.

Si riporta allora la pressione a 30 at. con nuovo etilene, e si ripete via via questa operazione mentre la temperatura si mantiene a 100° C, pur avendo cessato di riscaldare l'autoclave. Dopo circa 7 ore dall'inizio si interrompe l'introduzione di etilene si scaricano dall'autoclave a freddo i gas residui ed il prodotto di reazione costituito da una massa pulverulenta, prevalentemente bianca. Il polimero viene depurato, almeno in parte, dai prodotti inorganici presenti sospendendolo a caldo in metanolo acido per acido cloridrico. Il prodotto viene poi isolato per filtrazione, lavaggio con metanolo e seccato in vuoto a caldo.

Si ottengono in tal modo g 570 di polietilene, altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca (in soluzione di tetralina a 135° C) 0,80 e peso molecolare 23.000.

#### Esempio 2

In un autoclave rotante della capacità di circa 2 litri, contenente 12 sfere di acciaio inossidabile, tale da poter funzionare come mulino a palle, si introducono in atmosfera di azoto g 10 di lega di alluminio-titanio contenente il 37,2% di titanio, e subito dopo g 40 di cloruro di etile. Si macina la miscela per varie ore alla temperatura di 60° C, e si evapora quindi il cloruro di etile rimasto inalterato nel vuoto di 20 mm. Si introducono poi in autoclave 500 cm<sup>3</sup> di n - eptano. Si rimuove la testata e mantenendo l'autoclave verticale si adatta sulla bocca un tappo munito di un sifone di vetro e di rubinetto per l'adduzione di azoto. Dopo breve tempo si sifonano in tal modo sotto azoto circa 350 cm<sup>3</sup> di una sospensione di colore bruno esente da polvere di lega, raccogliendola in un pallone di vetro. Di qui la sospensione di catalizzatore viene introdotta in un'autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 2000 cm<sup>3</sup> previamente deareata, aggiungendo poi altri 300 cm<sup>3</sup> di n - eptano.

Alla temperatura di 40° C si introduce etilene sino ad una pressione di circa 20 at. La polimerizzazione dell'etilene inizia immediatamente e si può notare una rapida diminuzione della pressione, mentre la temperatura sale spontaneamente sino a 80° C. Si rifornisce nuovo etilene sino ad una pressione di 30 at, mentre la reazione si mantiene autotermica ad una temperatura di 80° C. Si polimerizza a pressione variabile tra 20 e 30 at rifornendo nuovo etilene per un tempo di circa 6 ore. Dopo il tempo suddetto si scarica l'autoclave che risulta quasi completamente pieno di polimero solido pulverulento, di color bruno rossiccio. Il prodotto viene poi sospeso in metanolo, filtrato, lavato con metanolo e seccato in vuoto a caldo. Si ottengono in tal modo g 466 di polietilene, avente un contenuto di ceneri dello 0,9% e viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135° C pari a 7,3, corrispondente ad un peso molecolare di circa 670.000.

#### Esempio 3

Nell'autoclave rotante precedentemente descritto, si introducono g 10 di lega di titanio - alluminio contenente il 37,2% di titanio e g 14 di bromuro di etile. Dopo aver macinato per circa 20 ore alla temperatura di 50 - 60° C, si asporta completamente il bromuro di etile non reagito e si introducono in autoclave 600 cm<sup>3</sup> di n - eptano.

Si introduce poi etilene sino ad una pressione di 40 at e si porta la temperatura a 90° C. Poiché si nota una diminuzione di pressione sino a 20 at, si introduce nuovo etilene sino a 40 at e si ripete più volte questa operazione durante un tempo di circa 10 ore. Dopo questo tempo si scarica il polimero ottenuto, di aspetto analogo a quello della prova precedente. Dopo depurazione si ottengono g 395 di politene altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 9,2 e peso molecolare 960.000.

#### Esempio 4

In un'autoclave rotante della capacità di circa 2 litri, contenente 10

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

5 sfere di acciaio inossidabile, diametro 1 pollice, tale da poter funzionare come un mulino a palle, si introducono in atmosfera di azoto g 25 di una lega alluminio - titanio contenente il 37,2 di titanio, previamente macinata sotto azoto.

10 Si introducono poi in autoclave g 90 di bromuro di etile e si procede in modo analogo a quanto descritto nell'esempio precedente, senza però asportare il bromuro di etile rimasto inalterato alla fine della macinazione.

15 Si introduce etilene in autoclave sino ad una pressione di 40 at; la temperatura sale rapidamente sino a 90° C mentre si nota una diminuzione di pressione sino a 20 at. Si riporta allora con nuovo etilene la pressione sono a 40 at. Si ripete più volte questa operazione durante un tempo di circa 5 ore. Si lascia poi raffreddare l'autoclave e si scarica il prodotto di reazione che si presenta come una massa molto compatta di polimero, che viene depurata dai prodotti inorganici presenti per trattamento a caldo con acidi. Si ottengono in tal modo g 272 di polietilene solido, ad altissima cristallinitá, avente in soluzione di tetralina a 135°, una viscositá intrinseca 2,03 corrispondente ad un peso molecolare di circa 35 95.000.

Esempio 5

40 Precedendo in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti, vengono fatti reagire, macinando in atmosfera di azoto, g 12 di lega alluminio titanio, contenente il 60% di titanio (rapporto in atomi Ti : Al = 45 5:6) e g 40 di cloruro di etile. Si allontana poi completamente il cloruro di etile rimasto inalterato, si introduce eptano in autoclave e poi etilene sino ad una pressione di 20 at. Si porta la temperatura sino a 100° C e si 50 mantiene per qualche ora. Dal prodotto di reazione si isolano piccole quantitá di polietilene.

Esempio 6

60 Nell'autoclave a mulino precedentemente descritto si introducono in at-

mosfera di azoto g 10 di lega alluminio-titanio contenente il 37,2% di titanio previamente macinata sotto azoto, 12 sfere di acciaio inossidabile, diametro 1 pollice, e g 40 di cloruro di etile. Si procede alla macinazione a temperature tra 40 e 50° C e si allontana poi nel vuoto il cloruro di etile non reagito. Si introducono in autoclave 150 cm<sup>3</sup> di n - eptano e g 300 di una miscela propilene - propano contenente il 91% di propilene, e si fa salire la temperatura dell'autoclave sino a 90° C in un tempo di 30 minuti.

A questa temperatura inizia la reazione di polimerizzazione e la temperatura sale spontaneamente in breve tempo sino a 120° C per poi ridiscendere lentamente sino a 100°.

Dopo circa 4 ore dall'introduzione del propilene, si scarica il gas residuo, si pompa metanolo in autoclave e si scarica il prodotto di reazione, che viene depurato per trattamento a caldo con etere o acido cloridrico, coagulazione completa con metanolo filtrazione e lavaggio con metanolo.

Il polipropilene contenuto viene poi seccato in vuoto a caldo. Si isolano cosí g 218 di polipropilene solido, che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi in estrattore Kumagawa, in modo che il polimero da estrarre si trova alla temperatura di ebollizione del solvente impiegato nell'estrazione stessa. L'estratto acetoneo corrisponde al 16,6% del polimero ottenuto ed é costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare. L'estratto eterico corrisponde al 14,7% ed é costituito da polipropilene solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente viscositá intrinseca 0,55 in soluzione di tetralina a 135° C. L'estratto eptanico corrisponde al 26,5% ed é costituito da polipropilene parzialmente cristallino all'esame con i raggi X. Questa frazione presenta una viscositá intrinseca 0,74.

Il residuo alle suddette estrazioni corrisponde al 42,2% del polimero ottenuto ed é costituito da polipropilene altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscositá intrinseca 3,60 (in soluzione di tetralina a 135° C), corrispondente ad un peso molecolare di circa 230.000.

Esempio 7

Nell'apparecchiatura già descritta

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

nell'esempio precedente si introducono in atmosfera di azoto g 25 di lega alluminio - titanio (37,2% di titanio) e cm<sup>3</sup> 30 di bromuro di etile. Si macina il tutto facendo ruotare l'autoclave alla temperatura di 50° C. Si introducono poi g 90 di una miscela di propilene-propano, contenente lo 82% di propilene, e si scalda sino a 85° C. Dopo alcune ore si introducono ancora 160 g di miscela propilene - propano e si mantiene l'autoclave in rotazione ancora per circa 15 ore, a temperature tra 80 e 90° C. Si scarica il propilene non reagito e il prodotto di reazione, che si presenta come una massa solida appiccicosa che viene trattata con metanolo e poi con acidi onde decomporre la lega presente. Si isolano così g 25,5 di polipropilene solido che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde al 39% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti solidi a basso peso molecolare. L'estratto etero corrisponde al 13,5% ed è costituito da polipropilene solido amorfo, avente viscosità intrinseca 0,55 (determinata in soluzione di tetralina a 135°).

L'estratto eptanico corrisponde al 20,3% ed è costituito da polipropilene parzialmente cristallino, avente viscosità intrinseca 0,83.

Il residuo alle suddette estrazioni corrisponde al 27,2% ed è costituito da polipropilene altamente cristallino avente viscosità intrinseca 2,35 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 110.000).

Esempio 8

Nell'autoclave a mulino precedentemente descritto vengono introdotte 12 sfere di acciaio a g 10 di tornitura, di fresco preparata, di una lega titanio alluminio, contenente il 16,9% di titanio (rapporto in atomi Ti : Al = 1 : 9).

Nell'autoclave chiusa e deareata si introducono g 40 di cloruro di etile e si macina a temperature tra 40 e 50° C.

Si allontana poi nel vuoto il cloruro di etile rimasto inalterato e si introducono 400 cm<sup>3</sup> di n - eptano e g 240 di propilene. Si porta la temperatura a 100° C e si mantiene

l'autoclave in agitazione per circa 5 ore. Dopo questo tempo si scarica il prodotto di reazione che viene depurato in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti. Si ottengono in tal modo g 45 di propilene solido bianco, di aspetto pulverulento.

Esempio 9

Nell'autoclave a mulino precedentemente descritto si introducono, in atmosfera di azoto, g 10 di lega titanio - alluminio contenente il 37,2% di titanio, e g 40 di cloruro di etile e si macina a temperature comprese tra 60 - 70° C. Si allontana tutto il cloruro di etile nel vuoto di 20 mm e si introducono poi 100 cm<sup>3</sup> di n - eptano e g 160 di penetene - 1 (Phillips pure grade). Si mantiene l'autoclave in agitazione ad una temperatura di 95° C per circa 5 ore. Dopo questo tempo si pompano in autoclave 100 cm<sup>3</sup> di metanolo. Dall'autoclave aperto si scarica un prodotto molto vischioso che viene depurato per dissoluzione in una miscela di etere ed eptano, trattamento con acido cloridrico e successiva coagulazione completa con metanolo. Il prodotto solido bianco ottenuto viene filtrato e seccato in vuoto a caldo. Si ottengono in tal modo 135 g di polipentene solido avente un contenuto di ceneri dello 0,06%. Il polipentene solido viene poi frazionato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde al 41,6% del polimero totale ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare. L'estratto con acetato di etile corrisponde al 16,7% ed è costituito da un prodotto solido di aspetto ceroso.

L'estratto etero corrisponde al 32,9% del polimero totale ottenuto ed è costituito da polipentene parzialmente cristallino. L'estratto eptanico corrisponde all'8,75% ed è costituito da polipentene altamente cristallino all'esame con i raggi X.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di catalizzatori della polimerizzazione dell'etilene e di alfa - olefine superiori ad alti polimeri sostan-

- zialmente lineari di struttura regolare, mediante reazione di composti organici alogenati con leghe alluminio - titanio.
- 5 2. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui i composti organici alogenati sono del tipo RX, in cui X é un alogenuro ed R é scelto nel gruppo comprendente alchili e alchilarilici.
- 10 3. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la reazione fra il composto organico alogenato e la lega alluminio - titanio é fatta avvenire macinando la lega insieme a tale composto in atmosfera di gas inerte, a temperature inferiori a 60° C.
- 15 4. Procedimento come da rivendicazione 2, in cui il composto RX é un cloruro alchilico o alchilarilico.
- 20 5. Procedimento come da rivendicazione 2, in cui il composto RX é cloruro di etile.
- 25 6. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la lega alluminio - titanio contiene i due metalli in rapporti atomici variabili fra 1 : 1 e 10 : 1.
- 30 7. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione fra il composto organico alogenato e la lega viene interrotta prima che sia consumato tutto il detto composto e che l'eccesso di esso viene allontanato alla fine della reazione.
- 35 8. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il prodotto di reazione fra il composto organico alogenato e la lega viene separato dalla lega non trasformata, mediante sospensione in un liquido organico inerte e decantazione.
- 40 9. Catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene e di alfa - olefine superiori ad alti polimeri sostanzialmente lineari di struttura regolare, ottenuti per reazione di composti alogenati organici su leghe alluminio titanio, secondo le rivendicazioni precedenti.
- 45 10 Catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene e di alfa - olefine superiori ad alti polimeri sostanzialmente lineari di struttura regolare, ottenuti per reazione di alogenuri alchilici od alchilarilici su leghe alluminio - titanio secondo le rivendicazioni precedenti.
- 50 11. Impiego di catalizzatori di cui alle rivendicazioni precedenti per la polimerizzazione di etilene e di alfa-olefine superiori ad alti polimeri sostanzialmente lineari di struttura regolare.
- 55 60 65 70

Prezzo L. 200