

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero

dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI

per Invenzioni, Modelli e Marchi

# BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. 545337

3° completivo del brevetto n. 526101

— classe

XXIV

u73/c

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

*Inventori designati: Giulio Natta - Piero Pino - Giorgio Mazzanti*

*Data di deposito: 19 luglio 1955*

*Data di concessione: 30 giugno 1956*

## Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari delle alfa-olefine

Nel brevetto principale e nel primo completivo è stata descritta la preparazione di alti polimeri sostanzialmente lineari delle alfa-olefine per azione di particolari catalizzatori contenenti composti di metalli del 4°, 5°, 6° Gruppo del Sistema Periodico e composti metallo-alchilici, e sono indicate come più adatte per la polimerizzazione temperature comprese fra 50 e 100°C.

Si è ora trovato che non solo è possibile operare notevolmente al di fuori dei limiti di temperatura suindicati ottenendo, con buoni rendimenti, mediante impiego di catalizzatori e di condizioni di reazione particolari, prodotti di struttura uguale a quelli che fanno oggetto del brevetto principale, ma che è possibile, mediante opportuna regolazione della temperatura di reazione, regolare il peso molecolare medio dei prodotti di polimerizzazione.

In pratica il nostro procedimento può, con opportuni accorgimenti, essere realizzato in un campo di temperatura compreso entro limiti molto vasti, da circa -70° sotto lo zero sino a circa 200°.

Nel campo delle basse temperature è conveniente, per ottenere buoni rendimenti nei polimeri desiderati, usare i catalizzatori più attivi fra quelli indicati nel brevetto principale, cioè quelli preparati p. es. da tetracloruro di titanio e alluminio trietile in presenza dell'olefina da polimerizzare, inoltre è conveniente condurre la polimerizzazione in assenza di solventi o in presenza di quantità molto piccole di essi.

Nel campo delle alte temperature (superiori a 120°) è necessario, per ottenere polimeri cri-

stallizzabili, usare catalizzatori preparati a partire da composti dei metalli di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6°, a valenza inferiore alla massima, ad es.  $TiCl_3$ ,  $VCl_3$ ; chè se si usano composti a valenza superiore ( $TiCl_4$ ,  $VCl_5$ ) si hanno soltanto polimeri liquidi a basso peso molecolare.

Nel caso di propilene si può, con catalizzatore da  $TiCl_3$  e alluminio trietilene, operare per es. a 190-200°, ottenendo polimeri cristallizzabili; il che dimostra che un polimero cristallizzabile può essere preparato anche a temperature più alte del punto di transizione del polimero stesso da cristallino ad amorfo.

Per quanto riguarda il grado di polimerizzazione dei polimeri ottenuti, esso può esser variato entro limiti assai vasti, a seconda della temperatura di polimerizzazione, come risulta dalla seguente tabella; in essa sono riportati i risultati di una serie di prove di polimerizzazione delle olefine: propilene, butene-1 e pentene-1 con catalizzatori a base di Alluminio-trietile e cloruri diversi di titanio e vanadio, a temperature variabili fra -45° e 215°C. I polimeri ottenuti sono stati estratti con acetone a caldo e si è misurata la viscosità intrinseca in tetralina a 135°C del residuo; i dati relativi esposti nell'ultima colonna, indicano chiaramente come per i polimeri ottenuti con uno stesso catalizzatore il grado di polimerizzazione diminuisca rapidamente con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione al disopra di 120°, mentre una diminuzione della temperatura da +50° a -80° provoca aumenti percentuali del grado di polimerizzazione relativamente piccoli.

40  
46  
50  
55  
60  
55  
70

60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

TABELLA I

Catalizzatore				Solvente				Condizioni di polimerizzazione				Polimero ottenuto		
M(Alch) <sub>n</sub>		M(Algn)		M(Alch) M(Alg) rapporto molare	tipo	cm <sup>3</sup>	monomero	t °C media	durata totale ore	durata effett. ore	P. iniz. ata.	resa g	0/100 sull'al- fa-olefi- na di par- lenza	(η) residuo estrazione acetonica
tipo	moli	tipo	moli											
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	TiCl <sub>4</sub>	0,05	2	eptano	590	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	88	19	5	6	120,5	95,3	0,66
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	TiCl <sub>4</sub>	0,02	2,5	eptano	60	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-25	6	6	1	11	30,6	1,72
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,06	TiCl <sub>3</sub>	0,04	1,5	eptano	500	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	190	20	5	61	137	90,0	0,27
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	TiCl <sub>3</sub>	0,04	2,5	eptano	500	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	215	18	6	51	84	60,3	0,18
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	TiCl <sub>3</sub>	0,05	2	eptano	500	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	100	8	8	34,2	213	86,5	1,95
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	VCl <sub>3</sub>	0,02	2,5	eptano	100	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	86	10	10	40,5	66,5	67	1,22
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	VCl <sub>3</sub>	0,04	2,5	eptano	500	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	190	16	—	58	53,5	54,5	0,22
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,03	VOCl <sub>3</sub>	0,013	2,3	eptano	100	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-45	5	5	1	18,2	24,6	1,56
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	VOCl <sub>3</sub>	0,04	2,5	eptano	500	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	83	20	4	28	172,5	60	1,20
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	TiCl <sub>3</sub>	0,02	2,5	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	-20	4	3	1	12,2	24	1,62
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	TiCl <sub>3</sub>	0,02	2,5	eptano	500	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	80	40	15	1	158	52,7	1,27

{η} - viscosità intrinseca in tetralina a 135°C.

Dalla tabella e dagli esempi che seguono risulta come sia possibile, variando la temperatura di polimerizzazione, ottenere direttamente polimeri cristallizzabili aventi pesi molecolari variabili fra poche migliaia e diverse centinaia di migliaia, impiegando lo stesso tipo di catalizzatore, e come in particolare si possa arrivare direttamente (senza ricorrere a depolimerizzazione termica o ossidativa), operando alle temperature più elevate, a polimeri cristallini di peso molecolare medio più basso di quelli prima d'ora ottenuti con questo tipo di catalizzatori.

ESEMPIO I

In un pallone da 500 cm<sup>3</sup> munito di agitatore meccanico, di imbuto gocciolatore e di tubi per

l'adduzione e lo scarico di prodotti gassosi, si introduce in atmosfera di azoto la soluzione di 5,7 g. di alluminio trietile in 60 cm<sup>3</sup> di eptano. Si porta la temperatura a -25°C e si introducono g. 60 di una miscela contenente il 50% di butene-1 e il 50% di butene-2. Mantenendo la miscela di reazione in agitazione e alla temperatura di -25°C si fa gocciolare lentamente una soluzione di g. 3,8 di TiCl<sub>4</sub> in 30 cm<sup>3</sup> di eptano.

Si lascia poi la miscela di reazione in agitazione per 6 ore alla temperatura di -25°C, mentre si nota la formazione di grumi solidi di polimero. Dopo il tempo suddetto si introduce lentamente metanolo, e si lascia poi salire la

temperatura a 20°C, raccogliendo Nl 20 di gas. Il prodotto ottenuto viene depurato per trattamento a caldo con etere e acido cloridrico e coagulazione completa con metanolo.

Si ottengono così g. 11 di polibutene con una conversione del 36,6% del butene-1 impiegato.

Mediante estrazione a caldo con acetone si allontanano dal polimero ottenuto i prodotti oleosi a basso peso molecolare. Il poli utene residuo all'estrazione acetonica presenta in soluzioni di tetralina a 135° una viscosità intrinseca pari a 1,72.

ESEMPIO 2

In un autoclave a scosse della capacità di 2.080 cm<sup>3</sup> si introducono g. 7 di triclورو di titanio

65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120

e una soluzione di g. 6,4 di alluminio trietile in 500 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Si scalda l'autoclave sino a 170°C e, a questa temperatura, si introducono g. 190 di una miscela di propilene e propano, contenente l'80% di propilene. Si nota allora un aumento spontaneo di temperatura sino a 190°C a una continua e regolare diminuzione di pressione che è però rilevabile per circa 5 ore dall'inizio della polimerizzazione.

Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 20 ore alla temperatura di 190°C e dopo questo tempo si pompino 100 cm<sup>3</sup> di metanolo in autoclave per decomporre i prodotti metallorganici presenti. Si scarica poi il prodotto di reazione che viene depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento con acido cloridrico, coagulazione completa con molto metanolo, filtrazione e lavaggio con metanolo.

Si ottengono in tal modo g. 137 di polipropilene solido bianco di un aspetto ceroso.

Dal polipropilene ottenuto vengono allontanati i prodotti oleosi a basso peso molecolare per estrazione a caldo con acetone.

Il residuo alla estrazione acetonica è costituito da polipropilene avente viscosità intrinseca 0,27 e risulta contenere del prodotto cristallino all'esame con i raggi X. Il residuo all'estrazione eptanica avente viscosità intrinseca 0,63, corrispondente ad un peso molecolare di circa 16.000, risulta altamente cristallino all'esame coi raggi X.

#### ESEMPIO 3

In un autoclave da 2.150 cm<sup>3</sup> si introducono in atmosfera di azoto g. 7 di tricloruro di titanio e una soluzione di g. 11,4 di alluminio trietile in 500 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Si scalda poi l'autoclave sino a 215°C e a questa temperatura si introducono g. 175 di una miscela di propilene-propano contenente l'80% di propilene. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 18 ore a temperature comprese tra 215 e 220°C. Dopo il tempo suddetto si pompa metanolo in autoclave, e si scarica il prodotto di reazione che viene depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento con acido cloridrico.

Per aggiunta di molto metanolo si separa un polimero solido che viene isolato per filtrazione e seccato in vuoto a caldo, ottenendo così g. 5 di prolipropilene solido. Per svaporamento dei solventi impiegati nella polimerizzazione e depurazione si isolano g. 79,9 di prodotti oleosi a basso peso molecolare. Dal prodotto solido ottenuto vengono allontanati gli oli ancora presenti per estrazione a caldo con acetone.

Il polimero residuo all'estrazione acetonica presenta una viscosità intrinseca 0,188 e risulta contenere del prodotto cristallino all'esame con i raggi X.

Il residuo alla estrazione eterea ha viscosità intrinseca 0,29, corrispondente a un peso molecolare di circa 5000, e risulta costituito da polipropilene altamente cristallino.

#### ESEMPIO 4

In un autoclave a scosse da 2.150 cm<sup>3</sup> si introducono, in atmosfera di azoto, g. 6,4 di tricloruro di vanadio e una soluzione di g. 11,4 di alluminio trietile in 500 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Si scalda l'autoclave sino a 175°C e, a questa temperatura si introducono g. 120 di una miscela di propilene e propano, contenente l'82% di propilene. La temperatura sale allora spontaneamente sino a 192°C, mentre la pressione rimane a 57 at. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 16 ore alla temperatura di 192°C. Durante questo tempo la pressione scende da 57 a 45 at. Dopo il tempo suddetto si pompino in autoclave 100 cm<sup>3</sup> di metanolo, per decomporre il catalizzatore e, a freddo si scarica il prodotto di reazione che viene depurato dai prodotti inorganici presenti mediante trattamenti analoghi a quelli descritti negli esempi precedenti. Si ottengono così g. 53,5 di prolipropilene solido che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi.

Il residuo all'estrazione acetonica presenta una viscosità intrinseca 0,22.

«Il residuo alla estrazione con etere etilico risulta costituito da prolipropilene cristallino ai raggi X, ed ha una viscosità intrinseca di 0,28, corrispondente ad un peso molecolare di circa 5000».

#### ESEMPIO 5

In un pallone da 500 cm<sup>3</sup> munito di agitatore meccanico si introduce in atmosfera di azoto una soluzione di g. 3,8 di alluminio trietile in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. Si raffredda poi il pallone sino alla temperatura di -45°C e si introducono poi g. 90 di una miscela di propilene e propano, contenente l'82% di propilene. Mantenendo in agitazione, si fa poi gocciolare una soluzione di g. 2,27 di VOCl<sub>3</sub> in 20 cm<sup>3</sup> di eptano. Si lascia poi la massa in agitazione per 5 ore alla temperatura di -45°C, mentre si nota un aumento continuo di viscosità. Si decompone poi con 50 cm<sup>3</sup> di metanolo, e procedendo in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti, si ottengono g. 18,2 di prolipropilene solido che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi.

Il residuo alla estrazione acetonica è costituito da polipropilene avente viscosità intrinseca 1,56.

#### ESEMPIO 6

In un pallone da 500 cm<sup>3</sup> munito di agitatore

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

meccanico e imbuto gocciolatore si introducono alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  in atmosfera di azoto, g. 3,4 di tricloruro di titanio e una soluzione di g. 5,7 di alluminio trietile in g. 51 di pentene-1. Si mantiene la massa in agitazione per 4 ore, alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , mentre si nota che la miscela diviene sempre più vischiosa. Dopo il tempo suddetto si aggiunge metanolo e si depura il prodotto di reazione con acido cloridrico.

Si ottengono così g. 12,2 di polipentene che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi.

Il residuo all'estrazione acetone presenta viscosità intrinseca 1,625.

#### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di alti polimeri sostanzialmente lineari, testa coda, delle alfa-olefine, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra  $-80^{\circ}$  e  $+20^{\circ}\text{C}$ , in presenza di catalizzatori preparati da un composto di un metallo di transizione dei gruppi  $4^{\circ}$ ,  $5^{\circ}$ ,  $6^{\circ}$  del sistema periodico e un composto alchilico di un metallo del  $2^{\circ}$  e  $3^{\circ}$  gruppo del sistema periodico stesso.

2. Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i catalizzatori sono preparati in presenza di un'alfa-olefina.

3. Procedimento come da rivendicazione 1,

caratterizzato dal fatto che si opera in assenza di solventi.

4. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore preparato da alluminio trietile e da un alogenuro scelto fra i cloruri e gli ossicloruri di titanio e vanadio.

5. Procedimento per la preparazione di alti polimeri sostanzialmente lineari, testa coda, contenenti parti cristallizzabili, a peso molecolare compreso fra 50000 e 2000, delle alfa-olefine, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra  $120^{\circ}$  e  $220^{\circ}\text{C}$  in presenza di catalizzatori preparati da un composto alchilico di un metallo del  $2^{\circ}$  e del  $3^{\circ}$  gruppo del sistema periodico e di un composto di un metallo di transizione dei gruppi  $4^{\circ}$ ,  $5^{\circ}$ ,  $6^{\circ}$  del sistema periodico stesso, in uno stato di valenza inferiore alla massima.

6. Procedimento come da rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore preparato da alluminio trietile e da un cloruro scelto tra tricloruro di titanio e tricloruro di vanadio.

7. Polimeri sostanzialmente lineari, testa coda, cristallizzabili delle alfa-olefine  $\text{CH}_2\text{-CHR}$ , in cui R è un radicale alchilico, a peso molecolare inferiore a 20.000.

8. Polimeri sostanzialmente lineari, testa coda, cristallizzabili del propilene, a peso molecolare inferiore a 20.000.