

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 566242

5. completo del brevetto n. 526101

— classe

u73/E C08f

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

Inventori designati: Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 26 settembre 1955

Data di concessione: 27 agosto 1957

Procedimento per la preparazione di alti polimeri cristallini
delle olefine

Nel brevetto principale sono stati descritti procedimenti per la polimerizzazione elettiva delle α -olefine ad alti polimeri a struttura molto regolare dotati di alta cristallinità oppure lineari amorfi.

Si era infatti trovato che era possibile dirigere la polimerizzazione verso la formazione di prodotti più ricchi dell'uno o dell'altro tipo di polimero usando per es. catalizzatori ottenuti da tetracloruro di titanio e alluminio alchili, sospesi allo stato di maggiore o minore dispersione in adatti solventi.

Si era anche trovato che era possibile ottenere prodotti con percentuali particolarmente alte di polimero cristallino a struttura eccezionalmente regolare (isotattico) operando con catalizzatori solidi, quali quelli ottenuti per reazione di triclorigenio di titanio con alluminio trialchili.

Nel 1° completo era stato anche rivelato come risultati analoghi si potevano ottenere con catalizzatori solidi ottenuti da alogenuri di altri metalli del 4°, 5°, 6° gruppo del sistema periodico a valenza inferiore alla massima, come $VC1_3$, e alluminio trialchili.

In questi procedimenti, ed in varianti di essi descritte nei brevetti suaccennati, si operava sempre in presenza di un solvente organico inerte o di monomero liquido.

Si è ora trovato con sorpresa che, se i catalizzatori indicati nei brevetti stessi come atti all'ottenimento di prodotti particolarmente ricchi in polimeri cristallini vengono impiegati in as-

senza di solvente o di monomero liquido, la percentuale di polimeri cristallini ad elevato peso molecolare è notevolmente maggiore.

Ciò costituisce un notevole progresso, in quanto in molti casi può essere interessante in pratica disporre direttamente di prodotti ad alto tenore di polimeri cristallini, aventi alto peso molecolare, alta temperatura di fusione, elevato modulo elastico, ed elevata durezza, senza dover ricorrere ai laboriosi metodi di separazione con solventi descritti in brevetti precedenti.

Anche lo stesso processo di polimerizzazione risulta notevolmente semplificato e reso più economico, dato che quando si usa un solvente non è sempre agevole ricuperarlo integralmente allo stato di purezza elevata necessario per il suo reimpiego nella polimerizzazione. Infatti, quando la depurazione del polimero dai residui di catalizzatore viene eseguita mediante composti organici ossigenati (alcoli), in presenza o meno di acidi minerali, è per lo più difficile separare il solvente che impregna il polimero, da tali composti che vengono così ad inquinare parte del solvente recuperato, rendendone oneroso il reimpiego.

Altri vantaggi del modo di operare che è oggetto del presente brevetto risulteranno dalla descrizione.

Il procedimento consiste essenzialmente nel fare avvenire la polimerizzazione del monomero in fase gassosa a contatto con una fase solida contenente il catalizzatore ed eventualmente il polimero, in assenza di fase liquida.

40

45

50

55

60

65

70

Può risultare conveniente operare con un catalizzatore solido avente dimensioni granulometriche molto fini, in modo che esso possa facilmente essere mantenuto sospeso a lungo in seno alla massa gassosa, adottando, ad es., i metodi già noti per altri processi di catalisi, con catalizzatori solidi fluidificati.

Terminata la polimerizzazione, il polimero, dopo eliminazione del monomero inalterato (p. es. per spostamento con azoto), può essere estratto in forma polverulenta dall'apparecchio di polimerizzazione.

E' così possibile operare anche in continuo, introducendo continuamente monomero e catalizzatore nell'apparecchio ed asportando continuamente il polimero mediante trascinamento in corrente gassosa o mediante una coclea installata sul fondo. Le operazioni di trasporto e purificazione del polimero risultano così sempli-

ficcate od i rendimenti, in relazione al peso di catalizzatore impiegato, elevati.

Quando si lavori in modo discontinuo, con un catalizzatore solido formato da cristalli di $TiCl_3$ o VCl_3 , trattati con alluminio alchili, può accadere che i cristalli stessi si coprano gradatamente con uno strato di polimero che riduce la diffusione della olefina, diminuendo così la velocità di polimerizzazione.

Tale inconveniente può essere eliminato se il catalizzatore è usato in una forma molto dispersa, come si può ottenere macinandolo con un solido inerte, p. es. con cloruro sodico secco.

A dimostrazione dell'effetto provocato dall'assenza di solvente, riportiamo nella tabella seguente i risultati di prove di polimerizzazione condotte in condizioni esattamente confrontabili, salvo la presenza o meno di solvente.

Tabella 1

Polimero ottenuto	Estratto acetonicico %	Estratto etereo		Estratto eptanico		Residuo	
		%	$[\eta]$	%	$[\eta]$	%	$[\eta]$
Polipropilene, senza solvente	2,3	3,9	0,35	2,3	0,49	91,5	4,1
idem, con solvente n-eptano	5,7	4,1	0,68	12,6	1,95	77,6	2,05
Polibutene, senza solvente	5,3	13,9	0,46	80,7	1,07	—	—
idem, con solvente n-eptano	3,44	33,8	0,33	62,7	1,00	—	—

$[\eta]$ - viscosità intrinseca determinata in soluzioni di tetralina a 135°C

I polimeri ottenuti in assenza di solvente presentano in generale, stampati allo stato grezzo, minore plasticità e più alta temperatura di ramollimento dei polimeri ottenuti nelle stesse condizioni, ma in presenza di solventi.

I polimeri del propilene contenenti minori proporzioni di prodotti amorfi, così ottenuti, presentano una maggiore stabilità dimensionale a temperature elevate e sono interessanti per quegli impieghi in cui il polimero deve resistere anche ad alte temperature senza deformarsi, come per es. per imballaggi o recipienti che debbano essere sterilizzati a temperature superiori a 100°, per la produzione di pellicole sottili resistenti, costituite da cristalli orientati, di fibre aventi caratteristiche di alta resistenza a trazione, elevato modulo elastico e scarsa deformabilità plastica.

E' interessante che con questo procedimento si può polimerizzare, oltre alle α -olefine pro-

priamente dette, anche l'etilene, con formazione di polimeri ad altissimo peso molecolare ed altamente cristallini.

Esempio 1

In un'autoclave rotante della capacità di 2.500 cm³, si introducono 10 sfere di acciaio inossidabile e, in atmosfera di azoto, g 3 di tricloruro di titanio, g 30 di cloruro di sodio calcinato e una soluzione di g 3,2 di alluminio trietile in 150 cm³ di pentano.

La suddetta miscela viene macinata per alcune ore in atmosfera di azoto a temperatura ambiente. Si scalda poi l'autoclave sino a 50°C e si asporta completamente il pentano presente, in vuoto di 20 mm.

Si scalda poi l'autoclave a 90°C e si introduce buteno-1 fino ad una pressione di 3 at.

Si nota in breve tempo una diminuzione di

pressione e si introduce allora altro buteno-1, sino a riportare la pressione al valore iniziale. Si ripete più volte questa operazione, sino a che si sono introdotti in autoclave g 45 di butene-1.

5 Dopo circa 20 ore dall'inizio si pompano 50 cm³ di metanolo in autoclave e si scarica il prodotto di reazione che viene depurato dai prodotti inorganici presenti, per trattamento a caldo con etere e acido cloridrico e successiva coagulazione completa con molto metanolo. Il prodotto, filtrato e seccato in vuoto a caldo, ammonta a g 30 di polibutilene solido, che viene poi frazionato per restrazione a caldo con solventi.

15 L'estratto acetonicco corrispondente al 5,1% del polimero ottenuto è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare. L'estratto etero corrisponde al 13,9% ed è costituito da polibutene solido amorfo, avente viscosità intrinseca 0,465 (in soluzione di tetralina a 135°). L'estratto eptanico, corrispondente all'81% del polimero ottenuto, è costituito da polibutene solido altamente cristallino e presenta una viscosità intrinseca di 1,07.

Esempio 2

30 In un'autoclave rotante, di acciaio inossidabile, della capacità di 2.500 cm³, si introducono 10 sfere di acciaio del diametro di un pollice e, in atmosfera di azoto, gr. 4 di tricloruro di titanio e una soluzione di gr. 6 di alluminio dietil monocloruro in 200 cm³ di pentano anidro.

35 La miscela viene macinata a freddo, in atmosfera di azoto, per circa 20 ore. Dopo questo tempo si allontana tutto il solvente scaldando l'autoclave a pressione ridotta sino alla temperatura di 50°C. Si scalda poi sino a 75°C e si introduce propilene pure gassoso sino ad una pressione di 10 at. Si nota subito una diminuzione di pressione, mentre la temperatura sale spontaneamente sino a 90°C.

45 Quando la pressione ha raggiunto 5 at, si introduce nuovamente propilene sino a 10 at, e si ripete più volte questa operazione sino ad introdurre in tutto gr. 87 di propilene. Si pompa poi metanolo in autoclave e si scarica il polimero ottenuto, che si presenta come una polvere finissima di colore giallo chiaro. Il prodotto viene depurato dalle sostanze inorganiche presenti sospendendolo più volte in metanolo e acido cloridrico. Si ottengono in tal modo gr. 70 di polipropilene bianco, solido, di aspetto polverulento. Il polimero viene frazionato, per estrazione a caldo con solventi, impiegando nell'ordine: acetone, dietil etere, n-eptano.

50 L'estratto acetonicco corrisponde al 2,3% del

polimero ottenuto, ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare.

L'estratto etero corrisponde al 3,9% ed è costituito da polipropilene solido, amorfo, avente viscosità intrinseca 0,35 (in soluzione di tetralina a 135°C).

L'estratto eptanico corrisponde al 2,3% del polimero ottenuto, ed è costituito da polipropilene parzialmente cristallino, avente viscosità intrinseca 0,49. Il residuo all'estrazione corrisponde al 91,5% ed è costituito da polipropilene altamente cristallino avente viscosità intrinseca di 4,1.

Esempio 3

In un pallone di vetro della capacità di 500 cm³ vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 1,5 di tricloruro di titanio e la soluzione di 0,24 g di alluminio trietile in 20 cm³ di pentano anidro. Dopo breve tempo si allontana tutto il solvente presente riscaldando il pallone sino a 40°C in vuoto di 15 mm. Ciò fatto si conduce nel pallone etilene, previamente depurata mediante gorgogliamento in una soluzione al 50% di alluminio dietil monocloruro in eptano. Si nota subito un notevole aumento spontaneo della temperatura, che raggiunge gli 80°C. Si mantiene questa temperatura raffreddando con un bagno d'olio, e si fa passare etilene per circa 40 minuti.

Dopo questo tempo, si interrompe l'invio dell'olefina e si tratta la miscela di reazione con metanolo e acido cloridrico per decomporre i composti metallorganici presenti.

Il polimero ottenuto viene depurato a caldo con decalina e acido cloridrico, coagulato completamente con acetone, filtrato e lavato con metanolo. Il polimero, seccato in vuoto a caldo, risulta costituito da g 10 di polietilene solido, bianco pulverulento. Il polietilene così ottenuto, presenta in soluzione di tetralina a 135°C una viscosità intrinseca di 3,5 e un peso molecolare di 220.000, e risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 4

In un pallone di vetro della capacità di 500 cm³, vengono introdotti in atmosfera di azoto g 1,5 di tricloruro di titanio e la soluzione di g 0,24 di alluminio trietile in 30 cm³ di pentano anidro. Si allontana poi completamente il solvente presente e si introduce nel pallone una lenta corrente di propilene anidro. Si scalda l'apparecchio di reazione a 60°-70°C e si fa passare propilene per 5 ore. Dopo questo tempo si

decompone il catalizzatore con metanolo e HCl e si depura poi il polimero ottenuto per trattamento a caldo con etere e acido cloridrico. Il polipropilene ottenuto viene poi coagulato completamente con metanolo, filtrato, lavato con metanolo e seccato in vuoto a caldo. Il polimero ottenuto non contiene parti estraibili con acetone nè con etere caldo, e risulta costituito per l'8,5% da polipropilene estraibili con eptano a caldo, parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca in soluzioni di tetralina a 135°C pari a 0,45. Il residuo all'estrazione eptanica, pari al 91,5% del polimero ottenuto, risulta costituito da polipropilene altamente cristallino.

Esempio 5

Operando come nell'esempio 4, ma usando g 0,30 di alluminio dietil monocloruro al posto dell'alluminio trietile, si ottiene pure un polimero solido, altamente cristallino all'esame con i raggi X.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione di idrocarburi $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ad alti polimeri altamente cristallini, caratterizzato dal fatto che gli idrocarburi da polimerizzare vengono messi a contatto in fase gassosa, in assenza di solvente,

con un catalizzatore solido, ottenuto da un composto solido di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico, con valenza inferiore alla massima, e da un metallo-alchilico di un metallo dei gruppi 1°, 2°, 3° del sistema periodico stesso.

2. Procedimento come in 1, in cui R comprende gruppi alchilici saturi e idrogeno.

3. Procedimento come in 1 in cui il composto solido di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico, con valenza inferiore alla massima è un alogenuro.

4. Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è preparato da TiCl_3 e da un composto alluminio-alchilico scelto fra alluminio trietile ed alluminio dietilmonocloruro.

5. Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore impiegato è ridotto in forma molto suddivisa mediante macinazione in presenza di un solido inerte.

6. Procedimento come in 4, in cui il solido inerte è cloruro sodico.

7. Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore solido è ottenuto trattando un composto solido di un metallo di transizione con una soluzione di un composto metallo-alchilico in un solvente inerte volatile, ed evaporando poi il solvente.