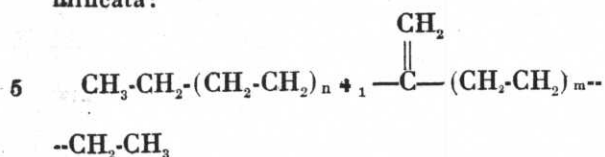


che per dissociazione fornisce una olefina ramificata:



10 L'esame con lo spettrografo infrarosso dei polimeri bassi dell'etilene rileva la presenza di catene metileniche nel polimero. Nel caso invece che la catena in accrescimento reagisca soltanto con molecole di etilene, si dovrebbe avere formazione di catene rigorosamente lineari.

15 È stato ora trovato che è possibile, nella polimerizzazione dell'etilene, ottenere delle catene rigorosamente lineari qualora si impieghi come catalizzatore il prodotto ottenuto per reazione superficiale di un composto metallo-alchilico dei gruppi 2° e 3° del sistema periodico con un composto solido microcristallizzato, a valenza inferiore alla massima, di un metallo di transizione appartenente al 4°, 5°, 6° gruppo del sistema periodico, insolubile nel solvente
25 impiegato nella polimerizzazione.

In generale è stato trovato che la polimerizzazione dell'etilene con formazione di poli-

meri rigorosamente lineari ha luogo quando si impiegano catalizzatori che, nel caso della già descritta polimerizzazione delle α -olefine (es. propilene) in presenza di composti metallo-alchilici, provocano la formazione di polimeri altamente isotattici. Nel caso invece che si impieghino dei catalizzatori che con α -olefine forniscono miscele di polimeri isotattici e non isotattici, si osserva in generale, nella polimerizzazione dell'etilene, la formazione di polimeri non rigorosamente lineari.

Le principali differenze nelle proprietà dei polimeri dell'etilene rigorosamente lineari si notano nella densità, temperatura di inizio e fine della fusione, temperatura di rammollimento Vicat, permeabilità ai gas, ecc.

Nelle tabelle allegate sono confrontate alcune delle proprietà di un polimero dell'etilene, ottenuto per polimerizzazione con un catalizzatore formato per reazione di tricloruro di titanio (composto solido microcristallino del titanio trivalente) con alluminio trietile, con quello di un polimero ottenuto in condizioni identiche, impiegando nella preparazione del catalizzatore come composto di titanio il tetracloruro di titanio (composto liquido del titanio tetravalente).

TABELLA I

| Proprietà | Polietilene ottenuto con TiCl ₃ | Polietilene ottenuto con TiCl ₄ |
|---|--|--|
| Densità a 20° | 0,93-0,94 | 0,96-0,97 |
| Temperatura di rammollimento secondo Vicat ad 1 kg. | 124° | 133° |

TABELLA II

| Temperatura (°C) | Percentuali di parte amorfa o fusa nel polietilene ottenuto con TiCl ₃ / ottenuto con TiCl ₄ | |
|------------------|--|-------------------|
| | TiCl ₃ | TiCl ₄ |
| 60°C | 13,5 | 31 |
| 100°C | 13,5 | 37 |
| 110°C | 15 | 41 |
| 120°C | 19 | 48 |
| 130°C | 29 | 60 |
| 135°C | 41 | 81 |
| 137°C | 71 | 100 |
| 138°C | 100 | — |

Il diverso comportamento alla alta temperatura si rivela chiaramente da misure dilatometriche come risulta dalla figura 1 allegata, in cui è riportata la variazione del volume specifico dei polimeri con l'aumento della temperatura, la curva piena riferendosi al polimero ottenuto con TiCl₃ e quello tratteggiato a quello ottenuto con TiCl₄.

Assumendo una densità di 0,98 + 0,005 (t — 25 per il polietilene cristallino lineare si possono calcolare dalla curva dilatometrica le percentuali di parte amorfa o fusa alle varie temperature.

Prodotti con caratteristiche analoghe si ottengono polimerizzando l'etilene con altri catalizzatori che forniscono nella polimerizzazione delle α -olefine (ad es. del propilene) polimeri isotattici.

A tale scopo si possono usare ad esempio catalizzatori ottenuti partendo da dicloruro di titanio, tricloruro di vanadio, tricloruro di zirconio, e da altri composti solidi microcristallini, insolubili nel solvente monomero usato durante la polimerizzazione, che siano capaci di reagire superficialmente con composti metallo-alchilici, quali alluminio trietile, alluminio dietile, e in generale quei composti metallo-alchilici già indicati nei brevetti suaccennati sulla polimerizzazione dell'etilene con questi tipi di catalizzatori.

Se invece del tricloruro di titanio si usa per la preparazione del catalizzatore il tetrabromuro di titanio od il tribromuro di titanio, che sono solidi, ma sono un poco solubili negli idrocarburi usati come solvente del monomero durante la polimerizzazione, il polimero ottenuto non risulta così rigorosamente lineare come nel caso del tricloruro di titanio.

Il catalizzatore per la produzione di polimeri a più alta temperatura di fusione deve perciò essere ottenuto per reazione superficiale di composti solidi, microcristallini, insolubili nel sol-

vente, con composti metallorganici, purchè tale reazione porti alla formazione di un prodotto solido insolubile nel solvente, contenente in generale una parte microcristallina.

Risultati poco favorevoli si ottengono in quei casi in cui per reazione con i composti metallo-alchilici si formano dei composti o dei complessi che non sono solidi e che risultano dispersi in forma micellare nella soluzione.

L'impiego, nella preparazione del catalizzatore, di composti metallo-alchilici contenenti gruppi alchilici di grandi dimensioni porta ad una dispersione eccessiva del catalizzatore nel solvente, che risulta non favorevole per la preparazione di polimeri cristallini.

Il procedimento qui descritto consente di ottenere polimeri aventi pesi molecolari di diverse centinaia di migliaia, conducendo la polimerizzazione a temperature comprese tra -50° e $+120^{\circ}$.

I polimeri così ottenuti possono essere usati per produrre manufatti ad alte caratteristiche di resistenza termica e meccanica.

Rispetto ai polimeri dell'etilene ottenuti con il brevetto italiano 513.721 citato presentano il vanaggio di possedere un peso molecolare molto più alto, caratteristiche superiori di resistenza meccanica e più alte temperature di fusione.

TABELLA III

| | Polietilene secondo processo ad alta pressione (Grado 2) | Polietilene preparato secondo Brevetto Italiano 523.558 | Polietilene secondo esempio I | |
|----|--|---|-------------------------------|-----|
| 35 | | | | 95 |
| 40 | Carico di snervamento 100 | 190 | 280-300 | |
| | Allungamento allo snervamento 20-25% | 15% | 10-15% | 100 |
| | Carico di rottura a trazione 100-120 | 240 | 350-400 | |
| | Allungamento a rottura % 400-600 | 800-1000 | 600-800 | |
| 45 | Modulo elastico — | 6000-7000 | 12000-14000 | 105 |

In figura 2 vengono riportati alcuni diagrammi sforzo-allungamento effettuati su provini (secondo le norme ASTM 412 D-51 T), con velocità di allungamento di 25 mm/l'. La curva piena si riferisce al polimero ottenuto con $TiCl_3$, quella tratteggiata al polimero ottenuto con $TiCl_4$ e quella a punto e linea al polimero ottenuto con processo ad alta pressione.

L'estrusione, effettuata sul materiale scaldato a temperatura superiore a 200° , fornisce fili che si orientano per stiro, fornendo filamenti costi-

tuiti da cristalli con l'asse o parallelo alla direzione di stiro, i quali presentano caratteristiche di altissima resistenza meccanica. Il carico a rottura per trazione può risultare, su fili aventi 2-3 decimi di millimetro di diametro, superiore a 50 kg/mm^2 . La resistenza a trazione dei manufatti ottenuti da questi polimeri risulta superiore a quella dei polimeri dell'etilene più ramificati e dei polimeri lineari avente peso molecolare più basso.

La elevata resistenza meccanica e termica dei

120

polietilene ad alto peso molecolare oggetto del presente trovato consente di estendere l'impiego del polietilene ad impieghi speciali per i polietileni ramificati o quelli lineari a peso molecolare più basso non sono applicabili vantaggiosamente, e consente di ottenere risultati migliori in certe applicazioni già note.

Ad esempio è possibile usare il polietilene da solo per la produzione di imballaggi (ad es. tipo « tetrapak ») invece di carta politenata, realizzando, con minori spessori complessivi, maggiori resistenze allo strappo. Consente inoltre di sterilizzare con vapore a pressione superiore all'atmosfera, ad 1,1-2 at. assolute, senza che il materiale subisca fusione, nè alterazioni dimensionali di grande rilievo. Il fatto di poter effettuare la sterilizzazione a temperature superiori a 100°, e sino a 130°, (per brevi tempi anche leggermente superiori) consente di abbreviare il tempo occorrente per la sterilizzazione.

Il polietilene, oggetto del presente trovato, può essere usato in lamine sottili, di qualche centesimo di millimetro, senza presentare l'appiccicosità del polietilene ramificato. A parità di resistenza meccanica le lamine del nuovo polietilene risultano molto più trasparenti di quelle fatte con polietileni ramificati.

Tale caratteristica, e quella di essere meno permeabili ai gas, e vapori, rappresentano un grande vantaggio nelle applicazioni del polietilene per imballaggi, in particolare di sostanze alimentari.

Si ottengono così imballaggi più resistenti, più impemeabili, ed a parità di resistenza più leggeri e più trasparenti di quelli ottenuti con altri tipi di polietileni. Essi possono essere usati per sostanze liquide (ad es. latte) o per sostanze solide alimentari. La mancanza di catene laterali, e quindi di atomo di carbonio terziario, rende il prodotto più resistente all'invecchiamento (in particolare alla luce ed al calore). L'alto peso molecolare e la grande linearità rendono questo tipo di polietilene meglio impieghabile anche per l'imballaggio di sostanze grasse, per le quali il polietilene comune presenta inconvenienti.

Anche la permeabilità all'alcool etilico ed all'ossigeno risulta minore, e ciò consente di estendere l'impiego agli imballaggi per liquidi alcoolici.

Nella fabbricazione di fili o di filamenti per l'impiego nel campo tessile, il nuovo polietilene presenta il vantaggio di una più alta resistenza meccanica o termica. I tessuti con esso fabbricati, da filati stabilizzati, possono essere lavati a temperatura alta senza subire le deformazioni che si osservano nei filamenti ottenuti con polietileni ramificati.

I filati fatti con altri tipi di polietilene, an-

che se stabilizzati con i metodi ordinari, presentano una minore stabilità dimensionale e possono subire delle maggiori deformazioni nei lavaggi a caldo nel confronto dei polietileni preparati secondo il presente ritrovato.

ESEMPIO 1

In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile, della capacità di 1.100 cm³, si introducono, in atmosfera di azoto, g 0,83 di tricloruro di titanio e 200 cm³ di n-eptano. L'autoclave viene poi evacuato, sino a raggiungere una pressione di 50 mm. di mercurio e scaldato sino ad una temperatura di 95°C. A questa temperatura vi si inietta, sotto pressione di etilene, una soluzione di g 2,4 di alluminio trietile in 30 cm³ di n-eptano. Si introduce subito dopo etilene sino ad una pressione di 4 at. e si mantiene l'autoclave in agitazione per 45 minuti, a temperature comprese tra 95° e 104°C, alimentando continuamente etilene in modo da mantenere una pressione costante di 4 atmosfere. Dopo il tempo suddetto si pompa butanolo in autoclave e si scarica il polietilene prodotto, che viene lavato con butanolo, poi con metanolo, e seccato in vuoto a caldo.

Si ottengono in tal modo g 24 di politene altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente peso molecolare 380.000 e una temperatura di rammollimento, determinata secondo Vicat, pari a 133°C.

ESEMPIO 2

Nell'apparecchiatura precedentemente descritta si introducono g 0,85 di tricloruro di vanadio e 200 cm³ di n-eptano. L'autoclave viene poi evacuato sino a raggiungere una pressione di 50 mm e scaldato poi sino a 95°C.

A questa temperatura, vi si inietta, sotto pressione di etilene, una soluzione di g 2,4 di alluminio trietile in 30 cm³ di eptano. Si introduce subito dopo etilene sino ad una pressione di 4 at. e si mantiene l'autoclave in agitazione per la durata di 45 minuti, alimentando continuamente etilene in modo da mantenere una pressione costante di 4 atmosfere.

Procedendo poi in modo analogo a quanto descritto nell'esempio precedente, si isolano g 13 di politene, altamente cristallino, avente peso molecolare 850.000 e punto di rammollimento Vicat a 133°C.

ESEMPIO 3

In un autoclave della capacità di 4.000 cm³, con agitatore verticale, vengono introdotti 1.000

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

N. 547314

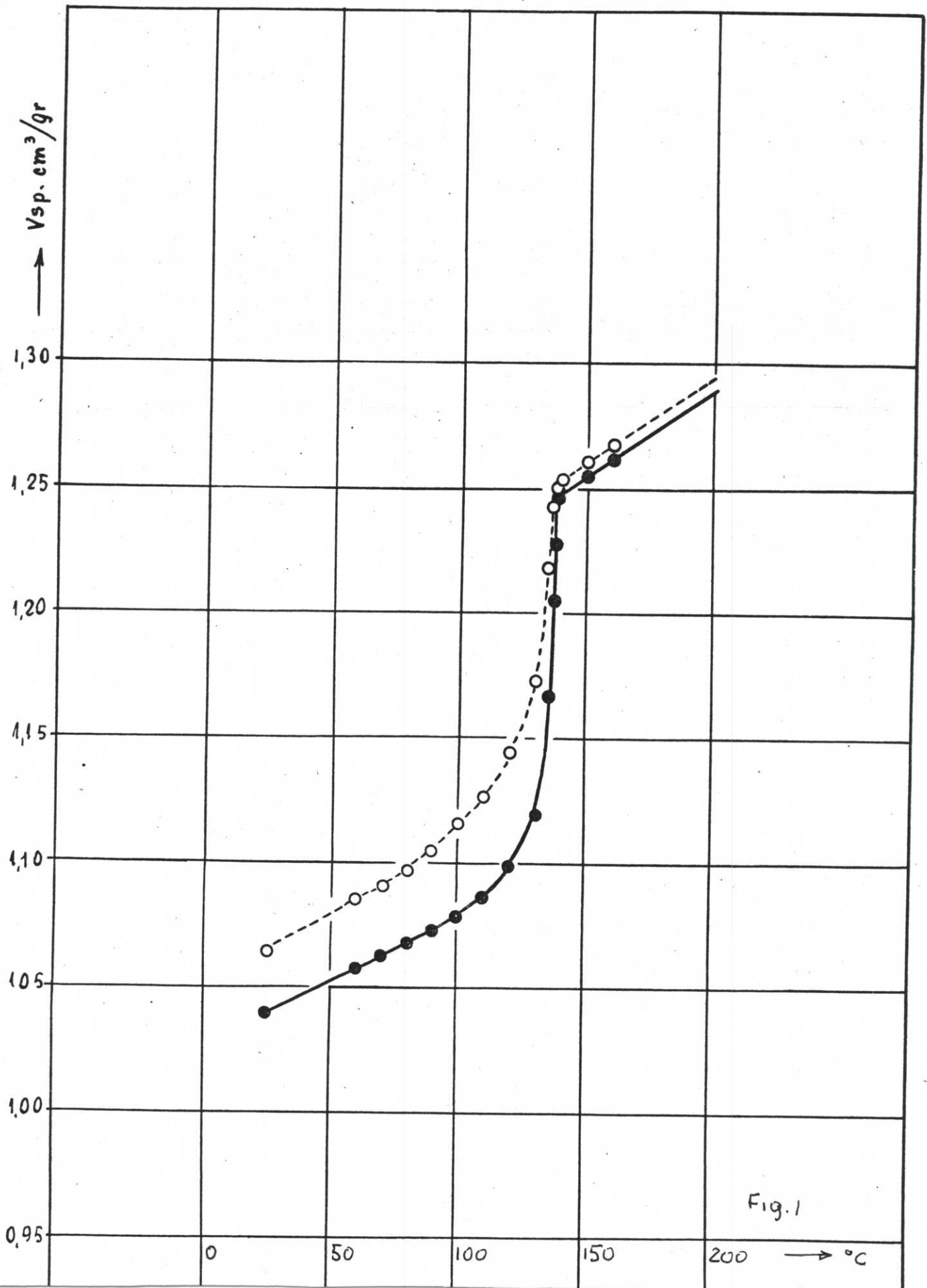


Fig. 1

N. 547314

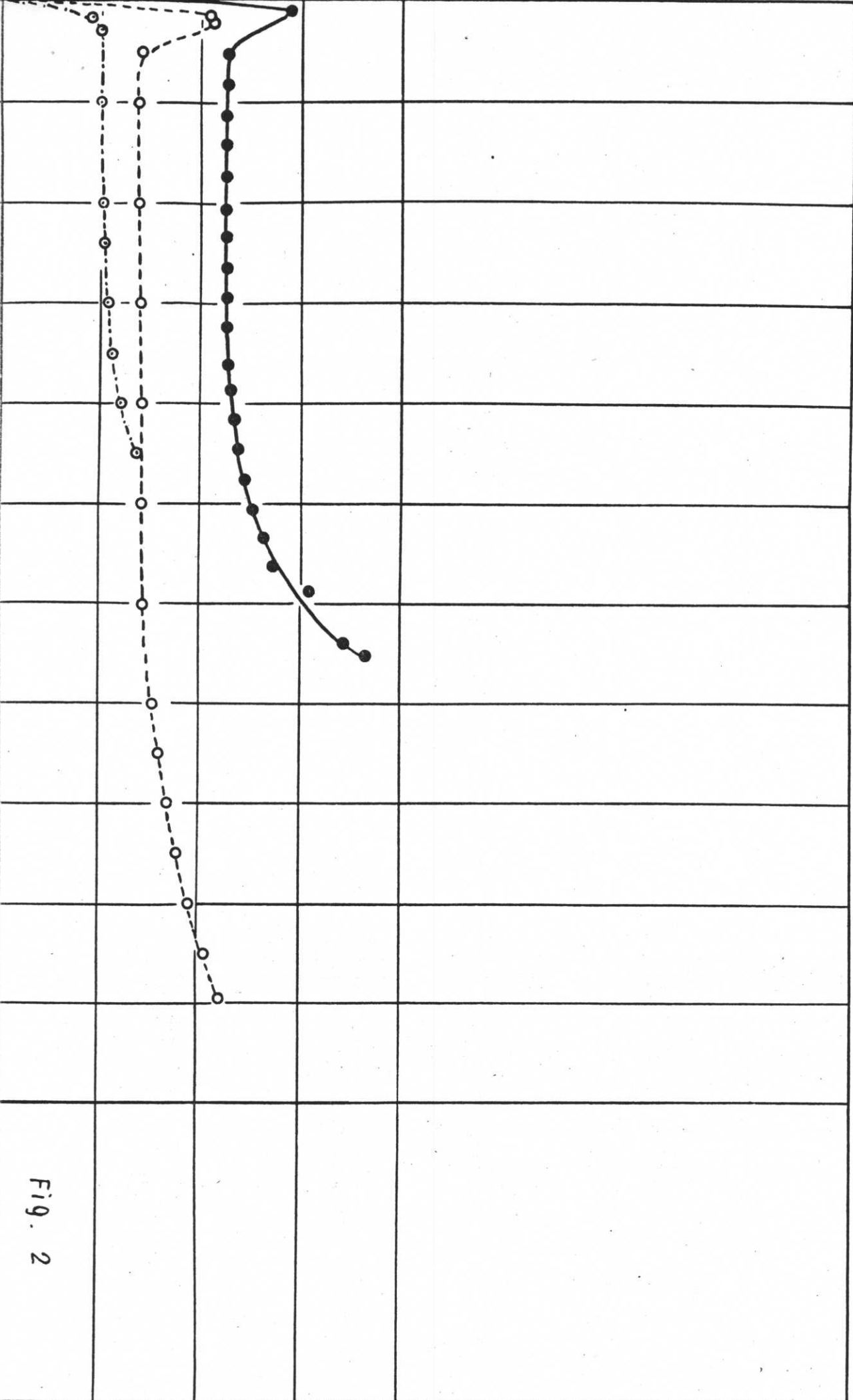


Fig. 2

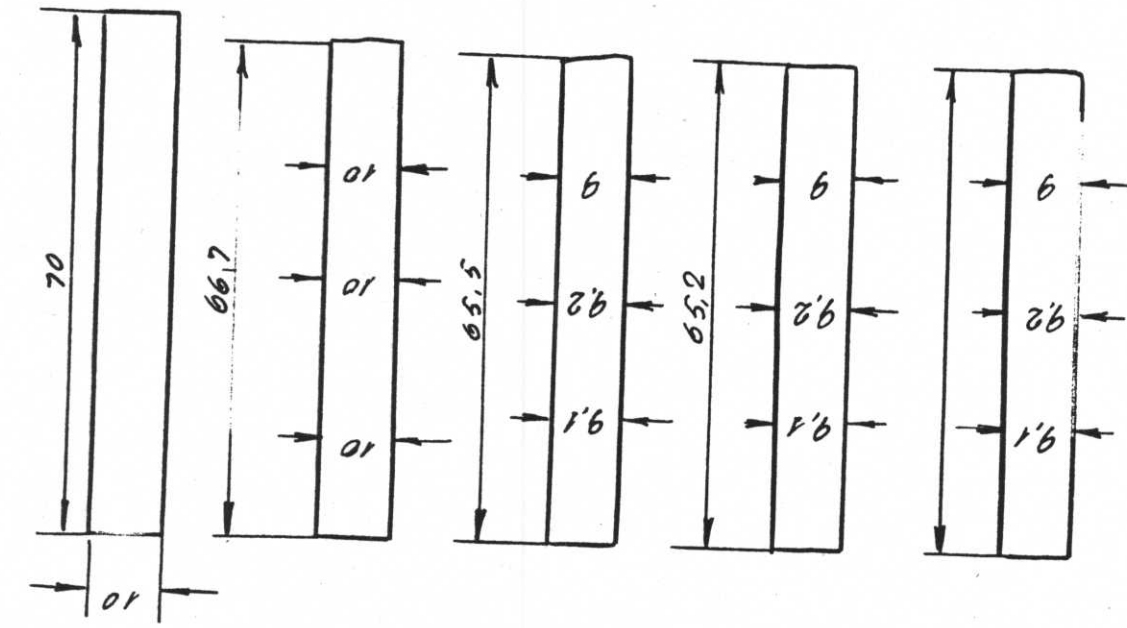
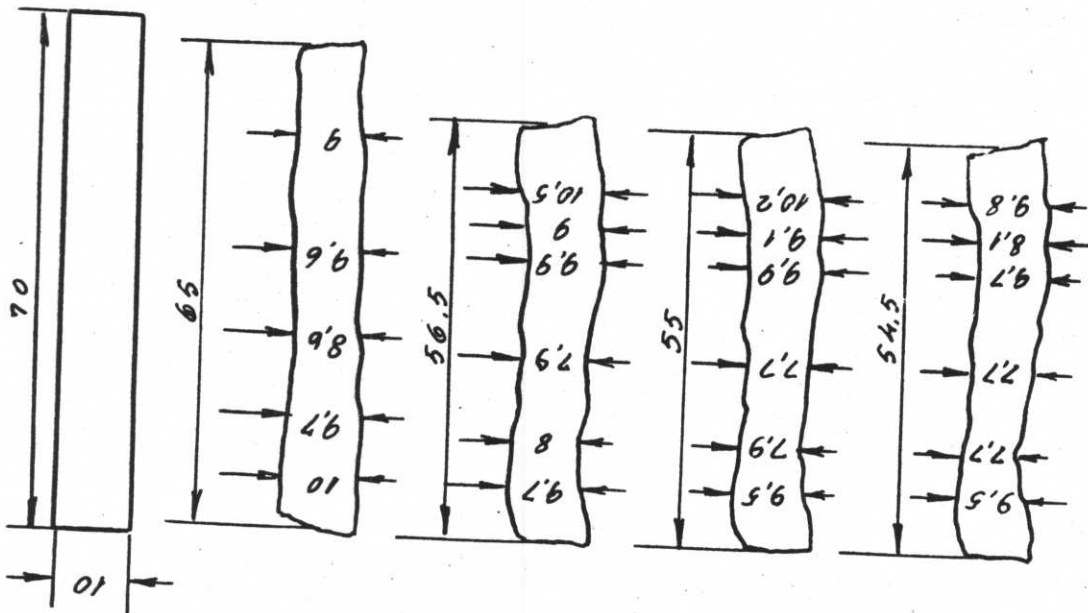


Fig. 3



cm³ di n-eptano distillato su sodio. Ad essi si aggiungono poi, in atmosfera di azoto, g 10,8 di catalizzatore formato per miscelazione di 7,8 di alluminio trietile e 3 g di tricloruro di titanio, in 200 cm³ di n-eptano. Si introduce etilene in modo che, alla temperatura di 70°C, la pressione si mantenga a circa 5 at. e si fa continuare la reazione per 3 ore.

A questo punto si raffredda, si pompa butanolo in autoclave e si scarica il polietilene prodotto, che viene lavato con butanolo e poi con metanolo e infine essiccato sotto vuoto a caldo. Si ottengono in tal modo g 450 di polimero altamente cristallino avente peso molecolare di oltre 3.500.000.

Il punto di rammollimento Vicat di questo polimero è superiore a 133°C.

ESEMPIO 4

In un autoclave come quello descritto nell'esempio 3 vengono introdotti 1.800 cm³ di n-eptano. Ad essi si aggiunge poi, in atmosfera di azoto, il catalizzatore, formato per reazione di 3,5 g di alluminio trietile con 0,5 g di tricloruro di titanio in 200 cm³ di n-eptano.

Si introduce etilene, in modo che alla temperatura di 55-60°C la pressione risulti di 5 at., e si mantengono queste condizioni per 5 ore. Al termine di questo periodo si raffredda, si polietilene prodotto, che viene lavato con butanolo, e infine essiccato sotto vuoto a caldo.

Si tengono così 600 g. i polietilene altamente cristallino a peso molecolare 3.000.000.

Il punto di rammollimento Vicat di questo polimero è di 133°.

ESEMPIO 5

Un campione di polietilene preparato con tricloruro di titanio secondo l'esempio 1 è stato estruso a pressione di 2-3 atmosfere a temperatura di circa 220°C attraverso una filiera di 0,5 mm. di diametro e raffreddato all'aria sotto leggero stiro.

Il filo ottenuto avente un diametro di circa 0,3 mm. è stato stirato a freddo ed ha subito un allungamento dell'800-1000%.

Il filo così ottenuto, avente un diametro di 0,1 mm., presenta un carico di rottura di 0,43 kg. corrispondenti a circa 53 kg/mm². Può essere stabilizzato per riscaldamento a 110-120° e dopo tale stabilizzazione mantiene inalterato le sue dimensioni per ulteriori riscaldamenti a tali temperature.

ESEMPIO 6

Un campione di polietilene, preparato con catalizzatore ottenuto da tricloruro di titanio se-

condo l'esempio 1, è stato stampato a 170°C in lamine da 2,5 mm. di spessore; da questo sono state ricavate alcune lastre aventi dimensioni 10 x 70 mm. Per confronto sono state preparate lastre uguali da un campione di polietilene preparato con catalizzatore ottenuto da tetracloruro di titanio. Dette lastre sono state poste in stufa, in presenza di aria, a 110°C, 130°C ed a 133°C per tempi diversi. Come risulta dalla figura 3 il polietilene ottenuto con TiCl₃ mantiene inalterato la sua forma pur subendo qualche piccola contrazione dovuta alla eliminazione, durante la ricottura, delle tensioni interne prodottesi durante lo stampaggio. Il materiale stabilizzato a temperatura di 130° non subisce praticamente ulteriori alterazioni dimensionali se scaldato a temperature inferiori a 130°.

Nel caso del polietilene ottenuto con TiCl₄, si osserva invece una notevole deformazione, che varia in modo considerevole da punto a punto nel senso della larghezza della lastrina, ed inoltre si osserva che tali lastre hanno perso la loro forma piana, e risultano contorte già a 110°C. Una ricottura a temperatura superiore a 110° non è sufficiente per stabilizzare la forma e le dimensioni del prodotto nel caso che esso venga sottoposto a successivi riscaldamenti. Nella figura è indicata a sinistra la variazione delle dimensioni di una lastrina campione di polietilene preparato con catalizzatore da TiCl₄ ed a destra quella di una lastrina preparato con catalizzatore da TiCl₃, dopo tempi di riscaldamento rispettivamente di 30° a 110°, 30° a 130°, 60° a 130° 60 a 130°, più 30° a 133°.

Anche il riscaldamento in atmosfera di vapore dei campioni di polietilene ottenuto con TiCl₃ stabilizzato non produce sensibili deformazioni.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la riproduzione di polimeri dell'etilene a peso molecolare superiore a 50.000, presentanti contemporaneamente le caratteristiche di esser privi di ramificazione, aver intervalli di fusione compresi fra 130 e 140°C, densità compresa fra 0,95 e 0,98, ed alto peso molecolare, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'etilene è condotta in presenza di catalizzatori aventi parti solide microcristalline e contenenti metalli di transizione e legami metallorganici, e di un solvente per la olefina.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'etilene è condotta in presenza di catalizzatori aventi parti solide microcristalline, ottenuti per reazione alla superficie di composti solidi microcristallini di metalli di transi-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- zione del 4°, 5°, 6° gruppo del sistema periodico a valenza inferiore alla massima, insolubili nel solvente dell'olefina, con composti metallo-alchilici.
- 5 3. Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'etilene è condotta in presenza di catalizzatori ottenuti per reazioni di alogenuri inferiori dei metalli titanio, vanadio, zirconio, con composti alluminio alchilici.
- 10 4. Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che l'alogenuro è trichloruro di titanio.
5. Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che l'alogenuro è trichloruro di vanadio.
- 15 6. Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il composto alluminio-alchilico è scelto fra alluminio-trietile e alluminio-dietilmonocloruro.
- 20 7. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature inferiori a 120°C ed a pressioni comprese fra 0.5 e 50 atm.
- 25 8. Polimeri lineari dell'etilene a peso molecolare medio superiore a 50.000, caratterizzati dal fatto di essere privi di ramificazioni, presentare densità compresa fra 0,955 e 0,980, temperatura di rammollimento secondo Vicat ad 1 kg. compresa fra 128 e 135°C e temperatura di completa fusione superiore a 137°C.
- 30 9. Polimeri lineari dell'etilene a peso molecolare medio superiore a 50.000, come da rivendicazione 8, caratterizzati dal fatto di essere praticamente esenti da parti a peso molecolare inferiore a 30.000. 35
10. Manufatti, fili, filamenti, lamine ottenuti da, o contenenti i polimeri dell'etilene di cui alla rivendicazione precedente.
11. Manufatti come da rivendicazione precedente che conservano elevate caratteristiche di resistenza meccanica e stabili dimensionale sino a temperature di 130-135°C. 40
12. Manufatti orientati come da rivendicazione 9, caratterizzati da elevata resistenza meccanica, e che conservano l'orientamento sino a temperature comprese fra 100 e 130°. 45
13. Filamenti costituiti dai polimeri dell'etilene ottenuti secondo la rivendicazione 4, presentanti elevata resistenza alla trazione e buona stabilità dimensionale sino a 110°C. 50
14. Lastre e pellicole orientate costituite dai polimeri dell'etilene ottenuti secondo la rivendicazione 4, caratterizzate dal fatto di presentare buona stabilità dimensionale e conservare l'orientamento a temperature sino a 110°C. 60
15. Impiego dei manufatti orientati di cui alle rivendicazioni precedenti nella preparazione di imballaggi trasparenti presentanti scarsa penetrabilità ai gas che possono essere sterilizzati a temperature comprese fra 100 e 130°C, conservando elevata resistenza meccanica. 65

Allegati 3 fogli di disegni

Stampato nel settembre 1957

Prezzo L. 100