

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 554803

— classe

C 08 f1

u96

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

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Giorgio Boschi

Data di deposito: 23 dicembre 1955

Data di concessione: 16 gennaio 1957

Copolimeri ad alto peso molecolare delle olefine e procedimento  
per la loro preparazione.

Questo brevetto riguarda nuovi copolimeri ad alto peso molecolare delle olefine, specie dell'etilene con alfa-olefine e delle alfa-olefine fra loro. In particolare esso riguarda un procedimento per ottenere direttamente detti copolimeri allo stato di elevata purezza, praticamente privi di impurezze costituite da omeopolimeri delle olefine medesime.

Questi copolimeri sono ottenuti mediante l'impiego di un particolare tipo di catalizzatore, scelto fra quelli preparati da composti metallorganici e composti dei metalli di transizione, già descritti in precedenti brevetti della richiedente sulla polimerizzazione degli idrocarburi insaturi.

La possibilità di ottenere copolimeri lineari ad alto peso molecolare delle alfa-olefine, in miscela con omeopolimeri delle stesse, mediante impiego di catalizzatori del tipo accennato, era stata già riconosciuta in precedenza, p. es. nella domanda di brevetto tedesca Z-4348 del 3-8-54 di K. Ziegler, nel brevetto italiano 535.712 del 17-11-55, della richiedente e nella domanda di brevetto numero 514.099 depositata l'8-6-55 negli Stati Uniti d'America dalla richiedente e da K. Ziegler.

In detti brevetti si accenna come si possano ottenere dette miscele di copolimeri ed omeopolimeri, usando catalizzatori capaci di provocare, quando siano usati nella polimerizzazione di una singola alfa-olefina, miscele di polimeri cristallizzabili (isotattici) e amorfi non cristallizzabili.

Miscele di copolimeri ed omeopolimeri si

ottengono anche impiegando alcuni dei catalizzatori ottenuti sempre dagli stessi componenti, ma preparati in modo particolare, come rilevato nel brevetto italiano 526.101 del 14-5-55 della richiedente, e contenenti in proporzioni maggiori o minori parti che nella polimerizzazione di una singola alfa-olefina conducono prevalentemente a polimeri isotattici, e parti che conducono prevalentemente a polimeri non isotattici. Se infatti si usano detti catalizzatori, anzichè con una sola olefina, con miscele di più olefine, specie con miscele contenenti etilene, si ottengono in pratica prodotti non omogenei, costituiti da miscele di copolimeri ed omeopolimeri, i copolimeri avendo generalmente prevalenza di un determinato tipo di unità monomeriche. Può accadere ad esempio che, partendo da una miscela di due monomeri A e B molto ricca in B, si ottengano prodotti contenenti copolimeri molto ricchi in A, o costituiti praticamente da solo A. Ciò è dovuto al fatto che le diverse parti del catalizzatore, le quali nel caso della polimerizzazione di una singola alfa-olefina presentano diversa attività specifica, promuovendo specificatamente la formazione di polimeri isotattici o non isotattici, nel caso della polimerizzazione di miscele agiscono indipendentemente, polimerizzando le alfa-olefine presenti con rapporti di velocità diversi.

Quando si opera con catalizzatori del tipo di quelli descritti nel brevetto italiano 535.712 citato, per es. con un catalizzatore ottenuto facendo reagire tetracloruro di titanio ed al-

luminio trietile, nella polimerizzazione di miscele di olefine, per es. di etilene e propilene, si ottengono miscele di polimeri di composizione molto eterogenea.

5 Se si parte ad esempio da una miscela contenente 67 moli % di propilene e 33% di etilene, effettuando la polimerizzazione a 60°C, si ottiene un prodotto grezzo che, per estrazione a caldo con solventi, dà luogo alle  
10 seguenti frazioni: una frazione oleosa estraibile con acetone, corrispondente all'11% del totale; una frazione estraibile in etere corrispondente al 63% e costituita, come è possibile rilevare dall'esame con i raggi X, da una  
15 miscela di polimero amorfo del propilene e da copolimero amorfo etilene-propilene; una frazione estraibile con eptano (19%), che mostra all'esame con i raggi X la presenza di una elevata percentuale di cristallinità dovuta  
20 a omeopolimero isotattico del propilene. Il residuo dell'estrazione presenta all'esame con i raggi X la cristallinità del polipropilene e quella del polietilene puro, è cioè una miscela dei due omeopolimeri cristallini. Analogamente il prodotto ottenuto per copolimerizzazione dello stirolo con propilene, come indicato nella domanda di brevetto statunitense 514.099 citata, contiene un copolimero delle  
25 due olefine, accompagnato da notevoli quantità degli omeopolimeri delle stesse.

30 In pratica non si era riusciti sinora a preparare direttamente copolimeri lineari ad alto peso molecolare di etilene con alfa-olefine, o di alfa-olefine tra loro, privi di impurezze costituite da omeopolimeri delle olefine stesse.

Nè era possibile pensare di raggiungere questo risultato, usando i catalizzatori suaccennati, semplicemente impiengando miscele  
40 di monomeri di adatta composizione prestabilita e operando in modo continuo. Questo accorgimento infatti può essere impiegato con successo in quei processi in cui la polimerizzazione ha luogo con meccanismo radicalico,  
45 ma non nel nostro caso, in cui la eterogeneità del prodotto non deriva soltanto da un rapporto, diverso da 1, fra le velocità di polimerizzazione dei monomeri prescelti nella miscela, ma dal fatto che detti catalizzatori  
50 presentano parti aventi attività specifiche diverse nel senso suindicato.

L'andamento del processo può essere illustrato con maggiore dettaglio riprendendo lo  
55 esempio suddescritto di polimerizzazione di una miscela etilene-propilene con catalizzatore ottenuto da tetracloruro di titanio e alluminio trietile. Questo catalizzatore infatti è eterogeneo, contenendo una porzione capace di polimerizzare il propilene a polimero  
60 isotattico ed un'altra capace di condurre a po-

limeri non isotattici dello stesso propilene. Entrambe le porzioni sono capaci di polimerizzare l'etilene, conducendo però la prima a polietilene rigorosamente lineare, e l'altra a un polietilene a minore densità e più basso  
65 punto di fusione. Il modo di agire delle diverse parti del catalizzatore è collegato alla loro diversa struttura, come è già stato descritto nei brevetti citati, specie nel brevetto  
70 italiano 526.101.

Quando si opera con alfa-olefina pura, le parti solide microcristalline del catalizzatore portano alla formazione di polimeri isotattici; quando si opera con una miscela di olefina  
75 si constata in pratica che tali parti solide del catalizzatore adsorbono molto più selettivamente una di esse, e il polimero formato risulta costituito in pratica soltanto da un solo tipo di unità monomeriche. Le parti del catalizzatore a struttura amorfa altamente  
80 disperse, non presentano tale altissima selettività nell'adsorbimento delle olefine e conducono in pratica a formazione di copolimeri amorfi delle olefine presenti nella miscela. La composizione eterogenea del prodotto finale,  
85 costituito così di una miscela di polimeri cristallini, praticamente formati da un solo tipo di unità monomeriche e di copolimeri amorfi, di composizione molto variabile, è dovuta alla relativamente molto più elevata velocità  
90 di polimerizzazione di una olefina, che si verifica in particolare con i catalizzatori che con alfa-olefine forniscono polimeri altamente cristallini. Ne consegue una notevole alterazione della composizione della miscela dei  
95 monomeri durante la polimerizzazione. In questi casi la formazione di copolimeri omogenei non può essere ottenuta nemmeno operando in modo continuo, mantenendo costante nel tempo un fortissimo eccesso del monomero meno reattivo, a differenza di quanto  
100 si verifica nella copolimerizzazione di tipo radicalico. Le miscele di copolimeri ed omeopolimeri delle olefine sinora ottenute presentano scarso interesse dal punto di vista pratico, dato che le loro proprietà meccaniche sono  
105 assai scadenti.

I veri copolimeri ad alto peso molecolare dell'etilene con alfa-olefine e delle alfa-olefine fra di loro, esenti di omeopolimeri, presentano proprietà, come vedremo, ben diverse e ben più interessanti di quelle delle miscele suaccennate. Essi sono stati ora preparati ricorrendo all'uso di particolari tipi di catalizzatori, scelti sempre fra quelli ottenuti  
110 da derivati metallorganici e composti di metalli di transizione, e precisamente di quei tipi che, come indicato nel brevetto italiano 526.101 citato, forniscono, quando impiegati nella polimerizzazione di una singola alfa-  
115 120

lefina, polimeri prevalentemente amorfi. Impiegando catalizzatori di questo tipo si ottengono, da miscele di olefine, copolimeri amorfi, la cui composizione è direttamente legata a quella della miscela di monomeri impiegata, e quindi regolabile a piacere con essa. E' così possibile ottenere prodotti omogenei, risultato non prima raggiunto per i motivi spiegati; citiamo fra questi prodotti i copolimeri lineari dell'etilene con propilene, alfa-butene, alfa-pentene, alfa-esene, ecc., nonché delle diverse alfa olefine suindicate fra loro. La composizione dei copolimeri può essere la più diversa; così nel caso delle miscele etilene-propilene si possono ottenere copolimeri contenenti proporzioni di propilene variabili da meno del 5% a più del 95%.

I prodotti ottenuti con il procedimento del presente trovato sono effettivamente costituiti da copolimeri, in cui ciascuna macromolecola contiene le diverse unità monomeriche, e non contengono miscele meccaniche dei due omeopolimeri.

Ciò è dimostrato, come vedremo, dal comportamento dei prodotti stessi alla estrazione con solventi, e dalle caratteristiche delle frazioni così ottenute.

Per quanto riguarda i tipi di catalizzatori più adatti per la preparazione dei copolimeri desiderati, si è trovato che la formazione di copolimeri omogenei è particolarmente favorita usando nella preparazione dei catalizzatori composti metallorganici, specie alluminio alchilici, contenenti alchili a numero di atomi di carbonio superiore a 4, e composti liquidi dei metalli di transizione, solubili nel solvente impiegato nel processo di polimerizzazione, i quali reagendo con i composti metallorganici danno prodotti di reazione altamente dispersi nel solvente stesso.

Risultati ottimi si ottengono usando in combinazione i due tipi di composti suindicati, per es. alluminio triesile con ossicloruro di vanadio. Un catalizzatore così ottenuto fornisce di regola, nella polimerizzazione di singole alfa-olefine, prodotti contenenti notevoli quantità di polimeri a basso peso molecolare medio, e quantità relativamente molto piccole di polimeri isotattici cristallizzabili.

Quando invece si impieghino catalizzatori di questo tipo nella copolimerizzazione di miscele di olefine, specie di miscele di etilene con alfa-olefine, non soltanto si ottengono polimeri a peso molecolare più alto, come risulta dalla notevole riduzione delle frazioni oleose estraibili con acetone, ma scompaiono completamente i polimeri cristallini, come risulta, specie nel caso dei copolimeri con etilene, dalla scomparsa di residuo all'estrazione con n-eptano.

Ciò appare chiaro dalle tabelle 1, 2, 3 nelle quali sono confrontati:

1) Il frazionamento di polimeri puri dello etilene e del propilene con quello di alcuni copolimeri propilene-etilene, ottenuti tutti con catalizzatore da ossicloruro di vanadio e alluminio triesile.

2) Analogamente il frazionamento di un polibutene-1 e di un copolimero etilene-butene-1 ottenuti come sopra.

3) Id. per un polipentene-1 ed un copolimero etilene-pentene-1.

Tali tabelle dimostrano fra l'altro come si possano produrre copolimeri lineari amorfi aventi pesi molecolari più elevati di quelli degli omeopolimeri amorfi delle alfa-olefine pure ottenuti in precedenza. Tale risultato non era prevedibile, ed anzi è in contrasto con quanto si ottiene usando catalizzatori capaci di fornire polimeri isotattici; con questi catalizzatori infatti i polimeri ottenuti da una olefina polimerizzata in presenza di una seconda olefina sono generalmente a peso molecolare più basso di quelli ottenibili dalla olefina pura.

La copolimerizzazione, che è oggetto del presente trovato, può essere realizzata in modo discontinuo, introducendo in generale la miscela dei monomeri in una sola carica iniziale. Operando in questo modo, poichè la copolimerizzazione avviene in generale con una velocità molto elevata, tale anche da provocare rilevanti innalzamenti spontanei di temperatura, è necessario, se si vogliono realizzare conversioni non troppo elevate, limitare il tempo di reazione a pochi minuti. Poichè i due monomeri impiegati reagiscono in generale con velocità diverse, si ha, nel tempo, durante la copolimerizzazione, un continuo arricchimento del monomero meno reattivo nella miscela non polimerizzata e conseguentemente una continua variazione della composizione del copolimero che si forma in tempi successivi.

Per ovviare a questo inconveniente, si può, operando in modo discontinuo, limitare la conversione dei monomeri intorno a valori non superiori ad es. al 30%, e ciò può essere ottenuto ad es. introducendo dopo breve tempo un agente (ad es. alcool) che distrugga il catalizzatore e interrompa così la reazione di polimerizzazione.

Per evitare gli inconvenienti suddetti è però particolarmente conveniente condurre la polimerizzazione introducendo continuamente nell'apparecchio di reazione la miscela dei due monomeri da copolimerizzare. La pressione nell'autoclave di reazione può essere mantenuta costante, scaricando in continuo la miscela dei due monomeri, facendo cioè in

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

TABELLA I

Confronto tra il comportamento alla estrazione di polimeri puri dell'etilene e del propilene e quello di alcuni copolimeri etilene-propilene ottenuti in condizioni analoghi, impiegando catalizzatori a base di  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ .

Prodotto sottoposto a estrazione	Frazionamento mediante estrazione a caldo con solventi											
	acetone			etere			eptano			residuo		
	%	[ $\eta$ ]	P.M.	% in peso di propilene	[ $\eta$ ]	P.M.	%	[ $\eta$ ]	P.M.	%	[ $\eta$ ]	P.M.
polietilene	0	—	—	0	—	—	2	—	—	98	3,55	250000
polipropilene	38,95	0,785	22000	100	0,785	40900	10,2	1,18	40900	13,75	2,53	133000
copolimero etilene-propilene es. 1	14	0,89	27000	85	0,89	126000	19,6	2,44	126000	0	—	—
copolimero etilene-propilene es. 2	18	0,78	22000	45	0,78	135000	44,7	2,55	135000	0	—	—
copolimero etilene-propilene es. 5	18	0,80	24000	70	0,80	140000	22,6	2,60	140000	0	—	—
copolimero etilene-propilene es. 7	7,1	1,60	66000	60	1,60	274000	53	4,05	274000	0	—	—
copolimero etilene-propilene es. 8	3,7	2,45	126000	55	2,45	300000	30,8	4,28	300000	0	—	—
copolimero etilene-propilene es. 9	7	2,0	94000	64	2,0	348000	39,2	4,75	348000	0	—	—

[ $\eta$ ] viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°

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

TABELLA 2

Confronto tra il comportamento alla estrazione a caldo di un polibutene-1 e di un copolimero etilene-butene, ottenuti in condizioni analoghe, con catalizzatori a base di  $\text{VOCl}_3$  e alluminio triesile

	frazioni oleose estraibili con acetone a caldo %	estratto etereo			estratto eptanico		
		%	$[\eta]$	P.M.	%	$[\eta]$	P.M.
polibutene-1	75,3	15,9	0,40	8000	8,7	1,88	84000
copolimero etilene-butene es. 12	35,5	28,5	0,47	10000	36	2,52	132000

TABELLA 3

Confronto tra il comportamento alla estrazione a caldo di un polipentene e di un copolimero etilene-pentene ottenuti in condizioni analoghe, con catalizzatori a base di  $\text{VOCl}_3$  e alluminio triesile

	frazione oleose estraibili con acetone a caldo	estratto etereo		estratto eptanico		residuo %
		%	$[\eta]$	%	$[\eta]$	
polipentene-1	68,6	31,4	0,40	0	—	0
copolimero etilene-pentene es. 13	30	10,1	0,61	55,1	3,50	5

pratica gorgogliare continuamente i due monomeri attraverso la sospensione del catalizzatore in un adatto solvente delle olefine, oppure si possono alimentare continuamente i due monomeri, senza effettuare uno scarico continuo.

Tutti gli accorgimenti che tendono a realizzare una maggiore costanza di composizione della miscela di monomeri presenti nello apparecchio di polimerizzazione portano in generale ad una maggiore omogeneità dei copolimeri prodotti.

Con una alimentazione in continuo della miscela dei monomeri, si ha in generale una minore percentuale di prodotti oleosi (vedi es. 8 e 9). Così operando si ha anche il vantaggio di ottenere un prodotto più uniforme e in genere a più alto peso molecolare.

Come risulta dagli esempi, la velocità di polimerizzazione dell'etilene è maggiore di

quella della alfa-olefine, e la velocità di polimerizzazione di queste ultime in generale decresce (a parità di concentrazione) col crescere del peso molecolare.

La composizione del copolimero può essere regolata regolando la composizione della miscela dei monomeri, usando per es. un eccesso del monomero meno rapidamente polimerizzabile. I risultati migliori, per quanto riguarda la omogeneità dei copolimeri si ottengono mantenendo stazionaria nel recipiente di reazione la composizione della miscela di monomeri scelta per formare un copolimero della composizione desiderata, alimentando in modo continuo detta miscela al recipiente stesso. Il peso molecolare del copolimero, a parità degli altri fattori, diminuisce in genere con il crescere della temperatura. Può essere conveniente operare a temperatura ambiente, o comunque inferiore ai

50°C. perchè viene così in generale ridotta la percentuale di prodotti oleosi, a basso peso molecolare.

In certi casi è possibile ridurre la quantità di prodotti oleosi a basso peso molecolare anche impiegando, a parità di altri fattori, un catalizzatore ottenuto per reazione di un alluminio alchile con un composto di un metallo di transizione, in assenza dei monomeri da polimerizzare, ed introducendo poi il catalizzatore già formato nell'apparecchio di reazione (vedi es. 6).

I prodotti ottenuti, come sarà indicato negli esempi, sono stati sottoposti, per la loro caratterizzazione, a frazionamento per estrazione con solventi in estrattore Kumagawa. La serie di solventi usata era in generale: acetone, etere, n-eptano.

Se si confronta (vedi Tab. I) il comportamento all'estrazione di un polimero dell'etilene puro, con quello dei prodotti ottenuti nella polimerizzazione di etilene con le diverse alfa-olefine, sempre usando catalizzatore ottenuto da ossicloruro di vanadio e alluminio triesile, appare chiaramente come la polimerizzazione di dette miscele abbia dato luogo a veri copolimeri.

Il polietilene ottenuto dall'etilene puro è infatti insolubile nei due primi solventi e viene estratto soltanto in piccola parte (2%) con n-eptano.

Anche il polipropilene ottenuto da propilene puro presenta un certo residuo all'estrazione eptanica.

Estraendo d'altra parte i prodotti ottenuti nella polimerizzazione di miscele etilene-propilene, anche con elevata conversione dello etilene introdotto, non si ha praticamente residuo all'estrazione con eptano; ciò dimostra che l'etilene è polimerizzato insieme con la alfa-olefina superiore impiegata, formando copolimeri estraibili con n-eptano.

Ulteriori conferme che i prodotti da noi ottenuti sono veramente costituiti da copolimeri, sono date dall'esame con i raggi X, dallo studio degli spettri infrarossi e dalla determinazione delle proprietà meccaniche delle diverse frazioni dei copolimeri prodotti.

Nel caso per es. dei copolimeri etilene-propilene, nello spettro infrarosso delle frazioni a più basso peso molecolare, estraibili con acetone, sono nettamente rilevabili bande dovute a sequenze di gruppi metilenici e la banda dei gruppi metilici. Lo spettro infrarosso delle frazioni ottenibili mediante estrazione con etere presenta alcune differenze rispetto allo spettro del polipropilene amorfo. In particolare nella zona compresa tra 13,4 e 13,8  $\mu$ , sono nettamente rilevabili bande dovute alla presenza di sequenze di gruppi me-

tilenici di diversa lunghezza. Più precisamente è stato possibile individuare bande dovute ad aggruppamenti  $-(CH_2)_n$  ove n può essere maggiore od eguale a due, e minore di sei, e la banda corrispondente, ad n maggiore di sei.

In base all'esame dello spettro infrarosso, è stato anzi possibile determinare con sufficiente approssimazione la percentuale di propilene presente nel copolimero, basandosi, dopo aver effettuato una opportuna taratura, sulla misura dell'intensità della banda dei gruppi metilici.

Sempre nel caso etilene-propilene, se si esaminano con i raggi X le frazioni ottenibili mediante estrazione con etere, esse risultano amorfe, ma l'andamento dello spettro presenta un massimo che risulta nettamente spostato rispetto a quello del polipropilene amorfo puro. In base a tale spostamento è possibile calcolare in modo rapido, sebbene meno preciso, la composizione del copolimero.

Le frazioni ottenibili mediante estrazione con n-eptano dai copolimeri propilene-etilene forniscono all'esame con i raggi X uno spettro che è diverso da quello presentato dalle frazioni estraibili con eptano dai polimeri puri del propilene, e dal quale risulta la completa assenza di cristallinità del polipropilene, e la presenza di copolimero amorfo etilene-propilene. In alcuni casi (operando in discontinuo con elevate concentrazioni iniziali di etilene nella soluzione di polimerizzazione) è stata riscontrato nell'estratto eptanico una debole cristallinità (di solito inferiore al 15%) dell'estratto stesso, rilevabile dalla presenza di massimi, che risultano però spostati rispetto a quelli del polietilene puro. Questa cristallinità è attribuibile alla presenza di una piccola quantità di copolimeri costituiti da macromolecole contenenti un elevato tenore di etilene, tale da permettere la esistenza di lunghi tratti di gruppi metilenici. Lo spettro infrarosso mostra anche per queste frazioni la presenza di sequenze aventi un numero limitato di gruppi metilenici. Anche per le frazioni eptaniche il tenore di etilene e propilene presenti nel copolimero può essere determinato in base allo spettro infrarosso.

E' da rilevare che anche per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i copolimeri si differenziano in modo sostanziale dalle miscele meccaniche degli omeopolimeri aventi composizione bruta simile a quella dei copolimeri considerati. Riportiamo a scopo comparativo i risultati di prove meccaniche effettuate su miscele meccaniche degli omeopolimeri e su copolimeri propilene-etilene.

Le prove meccaniche sono state effettuate secondo le norme ASTM-D 412-51 T su provini ottenuti per stampaggio a pressofusione o temperatura di 150°C. La velocità di allontanamento dei morsetti era di 25 mm/1'.

Il comportamento delle miscele meccaniche ottenute coprecipitando polietilene e polipropilene nel rapporto polietilene-polipropilene 3:1 (fig. 1) e 1:1 (fig. 2) mostra che i due prodotti miscelati non sono molto compatibili. Già nello stampaggio a 150°C la lastrina che ne risulta non è omogenea; i provini ricavati da essa, sottoposti alla prova di trazione, danno curve sforzo-allungamento, figura 1 e fig. 2, che sono caratteristiche di miscele meccaniche di due polimeri.

Le curve sforzo-allungamento delle miscele presentano un limite di snervamento, che è invece assente nelle fig. 4, 5, 6, 7 relative ai copolimeri, un alto modulo elastico iniziale, dovuto alla presenza di polietilene lineare, che è invece assente nel caso dell'estratto eptanico dei copolimeri, un basso allungamento o rottura dovuto allo smistamento per effetto delle diverse deformazioni dei componenti delle miscele eterogenee.

L'esame dei risultati delle prove meccaniche fatte sui copolimeri dimostra invece che questi ultimi presentano elevati allungamenti elastici, caratteristici per sostanze amorfe, lineari, ad alto peso molecolare, oventi una bassa temperatura di transizione di 2° ordine.

Le proprietà meccaniche dei copolimeri oggetto del presente ritrovato, sono molto più interessanti di quelle dei prodotti ottenibili effettuando la polimerizzazione nelle condizioni indicate nei precedenti brevetti citati. Ad es., la frazione estraibile con n-eptano del prodotto ottenuto nella polimerizzazione di miscele etilene-propilene con catalizzatore a base di  $TiCl_4$  e alluminio trietile, secondo quanto descritto più sopra, fornisce alle prove di trazione i dati riportati nella figura 3 che differiscono molto da quelli delle fig. 4, 5, 6, 7. La curva riportata in fig. 3 è stata ottenuta da provini stampati a 185°C per pressofusione. L'andamento della curva mostra che sono presenti gli omeopolimeri dei due monomeri impiegati. Essa presenta infatti un modulo elastico iniziale elevato e un carico di snervamento ben definito analogamente a quanto si verifica nelle fig. 1 e 2. L'allungamento elastico reversibile del prodotto stirato è dello stesso ordine di grandezza di quello delle frazioni ottenibili per estrazione eptanica dagli omeopolimeri del propilene, e quindi, notevolmente inferiore a quello presentato dalle analoghe frazioni dei copolimeri oggetto del presente brevetto, come appare evidente dalle fig. 4, 5, 6, 7.

Analoghe considerazioni possono essere fatte per copolimeri ottenuti da etilene e alfaolefine superiori diverse dal propilene, come risulta dagli esempi relativi alla preparazione di copolimeri etilene-pentene, etilene-butene.

I copolimeri oggetto del presente ritrovato sono particolarmente interessanti per tutte quelle applicazioni nelle quali si richiede un prodotto lineare, amorfo, ad elevato peso molecolare avente bassa temperatura di transizione di 2° ordine. Nella generalità dei casi il prodotto grezzo, essendo praticamente del tutto, o quasi del tutto amorfo, può essere impiegato tal quale, senza ricorrere ad onerosi procedimenti di frazionamento.

I prodotti oggetto del precedente ritrovato sono in modo particolare interessanti come elastomeri e come intermedi nella produzione di elastomeri.

I copolimeri contenenti elevato tenore di etilene (oltre 60%), che sono cionondimeno prevalentemente amorfi, presentano un diagramma sforzo-allungamento con un flesso molto evidente e, malgrado il basso modulo elastico per piccole e medie deformazioni, un relativamente alto carico di rottura ed un alto allungamento elastico. Tale comportamento può essere attribuito alla presenza di lunghe sequenze di gruppi metilenici, che impartiscono o tratti di catene le proprietà di cristallizzare sotto tiro.

#### ESEMPIO 1

In un autoclave della capacità di 2.080 cm<sup>3</sup> si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,025 moli di alluminio trietile in 300 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Si aggiungono poi g 185 di una miscela di propilene-propano, contenente l'88,5 di propilene, e g 12 di etilene, ovvero in tal modo un rapporto molare tra propilene e etilene di 9,05. Si scalda, agitando, sino a 45°C e, a questa temperatura si inietta in autoclave una soluzione di 0,008 moli di  $VOCl_3$  in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. Entro pochi minuti si nota un aumento spontaneo di temperatura da 45 a 65°C, mentre la pressione passa da 28 a 23 at. Si iniettano allora in autoclave 150 cm<sup>3</sup> di metanolo, per decomporre il catalizzatore e formare così la reazione. Si scarica poi il prodotto della copolimerizzazione, che viene depurato per trattamento con solventi acidi per acido cloridrico e successiva coagulazione completa con metanolo.

Si ottengono in tal modo g 43 di prodotto con una conversione corrispondente al 24,4% dei monomeri impiegati.

Il copolimero ottenuto viene poi frazio-

nato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetonicò corrisponde al 14% del totale ed è costituito da copolimeri a basso peso molecolare, di aspetto oleoso. Nello spettro infrarosso di questa frazione sono ben rilevabili sia la banda dovuta ai gruppi metilici, sia quelle dovute a sequenze di gruppi metilenici.

L'estratto etereo corrisponde al 66,4%, ed è costituito da un prodotto solido, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione presenta una viscosità intrinseca di 0,89 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 27.000) e risulta amorfo allo esame con i raggi X, con un massimo dello amorfo nettamente spostato rispetto a quello del polipropilene amorfo.

Questa frazione è stata anche sottoposta all'esame mediante lo spettro infrarosso. Da questo risulta la presenza di sequenze di gruppi metilenici che forniscono bande tra 13,4 e 13,8 $\mu$  ed è possibile calcolare un contenuto di propilene pari all'85% in peso.

L'estratto eptanico corrisponde al 19,6% e si presenta come un solido avente viscosità intrinseca 2,44. Nello spettro ottenuto mediante l'esame con i raggi X non è rilevabile alcuna cristallinità, ma bensì un massimo dell'amorfo nettamente spostato rispetto a quello dei polimeri amorfi del propilene. Dall'esame dello spettro infrarosso di questa frazione è possibile calcolare un contenuto di propilene pari al 48%. Non è stato trovato residuo all'estrazione eptanica. Ciò prova che in questa preparazione non si è avuta formazione di polimero puro dell'etilene.

### ESEMPIO 2

In un autoclave della capacità di 2 litri si introducono, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,02 moli di alluminio triessile in 300 cm<sup>3</sup> di eptano, g 210 di una miscela di propilene-propano contenente l'88,5% di propilene, e g 40 di etilene. Il rapporto molare tra il propilene e l'etilene inizialmente presenti in autoclave è quindi 3,1.

Si riscalda l'autoclave a 45°C e, a questa temperatura, si inietta una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. La temperatura sale rapidamente di circa 20°C, mentre si può notare una rapida diminuzione di pressione. Si iniettano 200 cc di metanolo per interrompere la reazione e si scarica il prodotto della polimerizzazione che, dopo depurazione ed essiccamento, ammonta a g 74. Un campione viene frazionato, previa miscelazione con supporto inerte, per estrazione a caldo con solventi. L'estratto acetonicò (18% del prodotto trattato) all'esame mediante la

spettrografia infrarossa risulta costituito da copolimeri etilene propilene.

L'estratto etereo (37,3%) è costituito da un prodotto solido, di aspetto simile a quello di un elastomero non vulcanizzato. All'esame con i raggi X questa frazione risulta completamente amorfa e fornisce uno spettro avente il massimo nettamente spostato rispetto a quello del polipropilene amorfo. Da tale spostamento si calcola un contenuto di propilene del 43%. Lo spettro infrarosso mostra la presenza di sequenze di gruppi metilenici, e, dall'intensità della banda dei gruppi metilici, si calcola un contenuto di propilene del 45%.

Questa frazione ha, in soluzioni di tetralina a 135°C, viscosità intrinseca 0,78, corrispondente ad un peso molecolare di circa 22.000.

L'estratto eptanico (44,7%) ha viscosità intrinseca 2,55. Tale frazione risulta quasi completamente amorfa all'esame con i raggi X e dalla posizione del massimo dell'amorfo si deduce un contenuto di propilene del 20% circa in peso. In base all'esame infrarosso si calcola un contenuto di propilene del 22% in peso.

Non è presente residuo all'estrazione eptanica.

Si può pertanto concludere che i prodotti ottenuti sono costituiti da copolimeri etilene-propilene e sono esenti da entrambi gli omopolimeri (polietilene e polipropilene).

### ESEMPIO 3

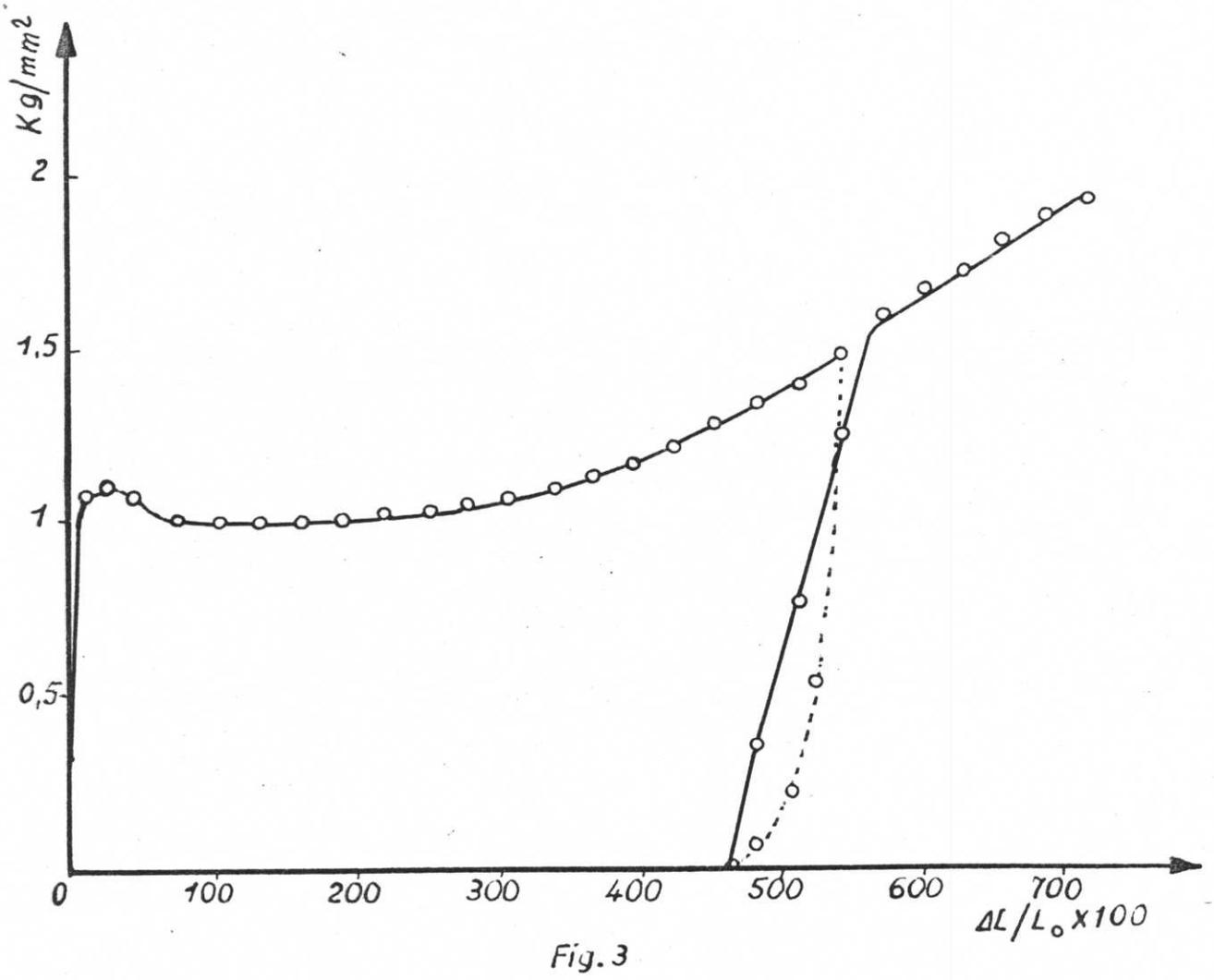
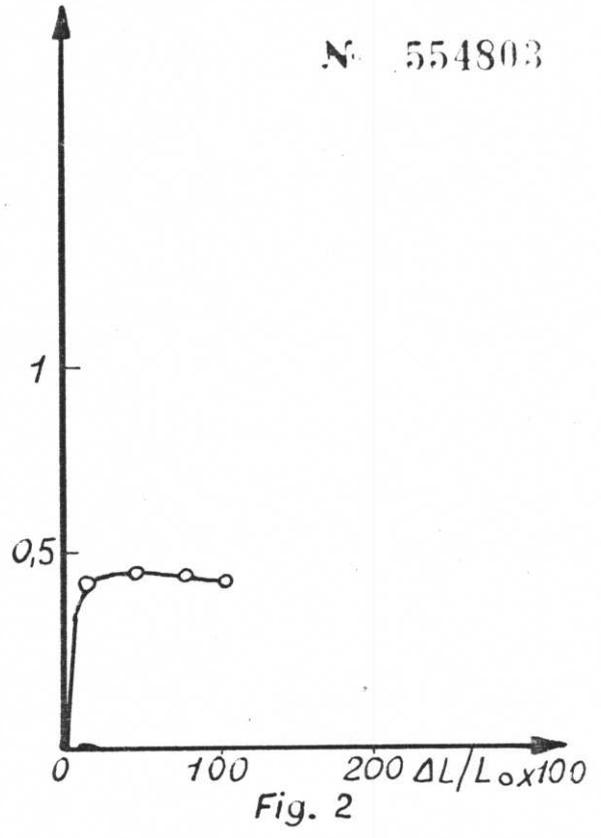
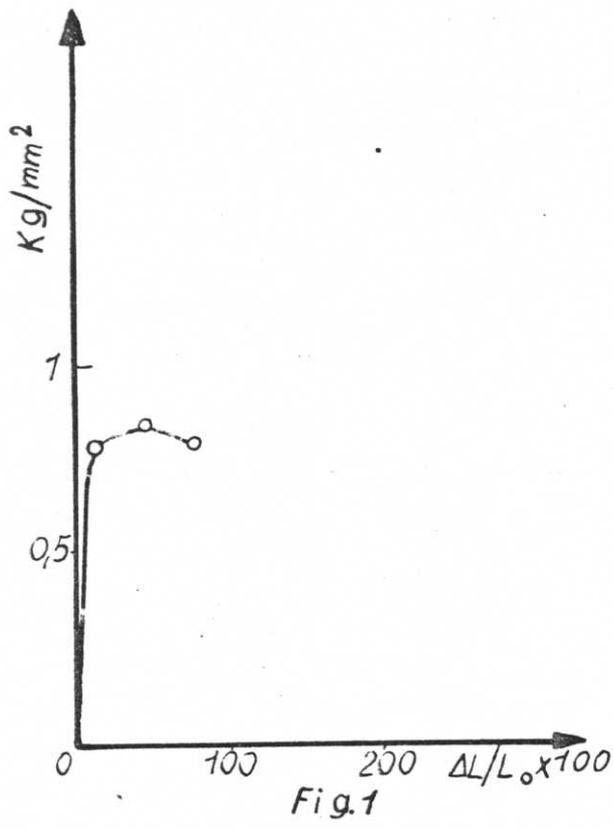
In un autoclave della capacità di circa 2.000 cm<sup>3</sup> previamente deareato, si introduce una soluzione di 0,02 moli di alluminio triessile in 300 cm<sup>3</sup> di eptano, g 169 di una miscela di propilene-propano contenente g 152 di propilene, e g 34 di etilene. Si ha in tal modo un rapporto molare iniziale propilene:etilene = 3:1.

Si riscalda quindi, agitando, sino a 90°C, e, a questa temperatura, si inietta in autoclave una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub> in 60 cm<sup>3</sup> di eptano. La temperatura sale allora spontaneamente, nel volgere di pochi minuti, sino a 115°C mentre la pressione passa da 40 a 25 atm. Dopo pochi minuti dall'introduzione del VOCl<sub>3</sub> si iniettano in autoclave 150 cm<sup>3</sup> di metanolo per decomporre il catalizzatore e interrompere in tal modo la reazione. Si scaricano poi i gas residui raccogliendo 85 NI di gas contenenti il 75,9% di propilene e il 5,1% di etilene.

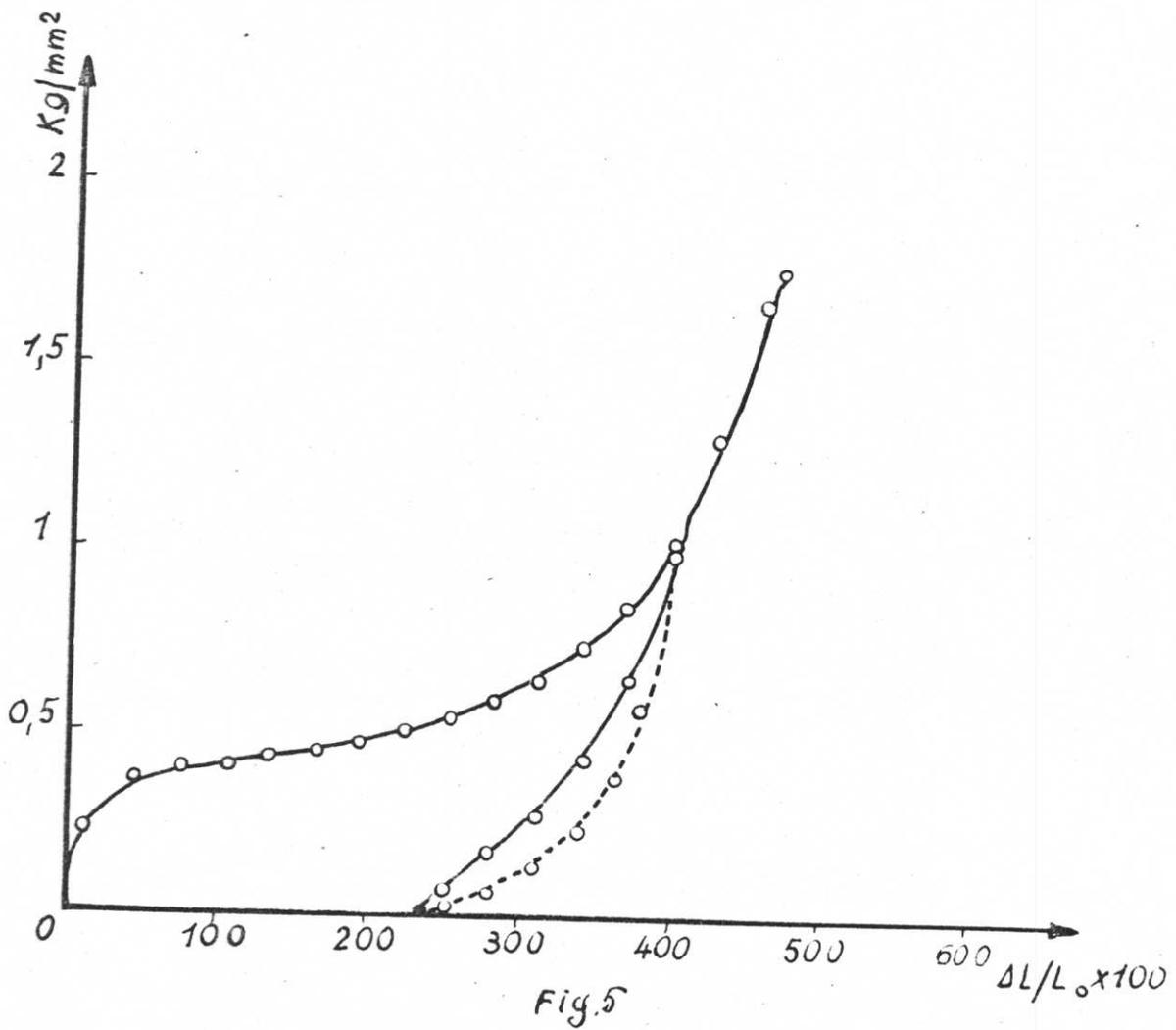
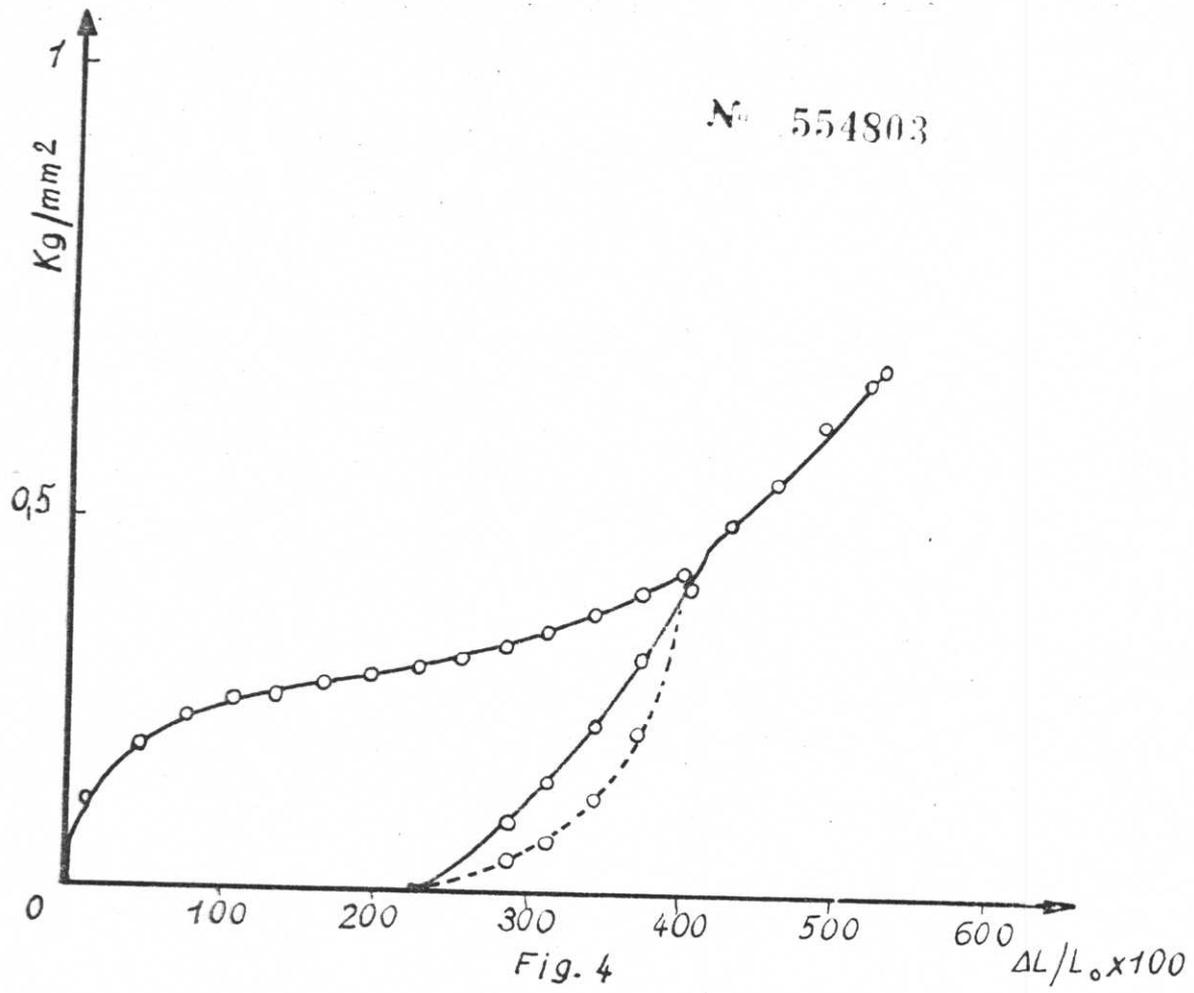
Dalla quantità di monomeri scomparsi risulta che hanno reagito 0,75 moli di propilene e 1 mole di etilene, corrispondenti a 59,5 lito modo e si isolano g 58 di prodotto solido.

Kg/mm<sup>2</sup>

Kg/mm<sup>2</sup>



N<sup>o</sup> 554803



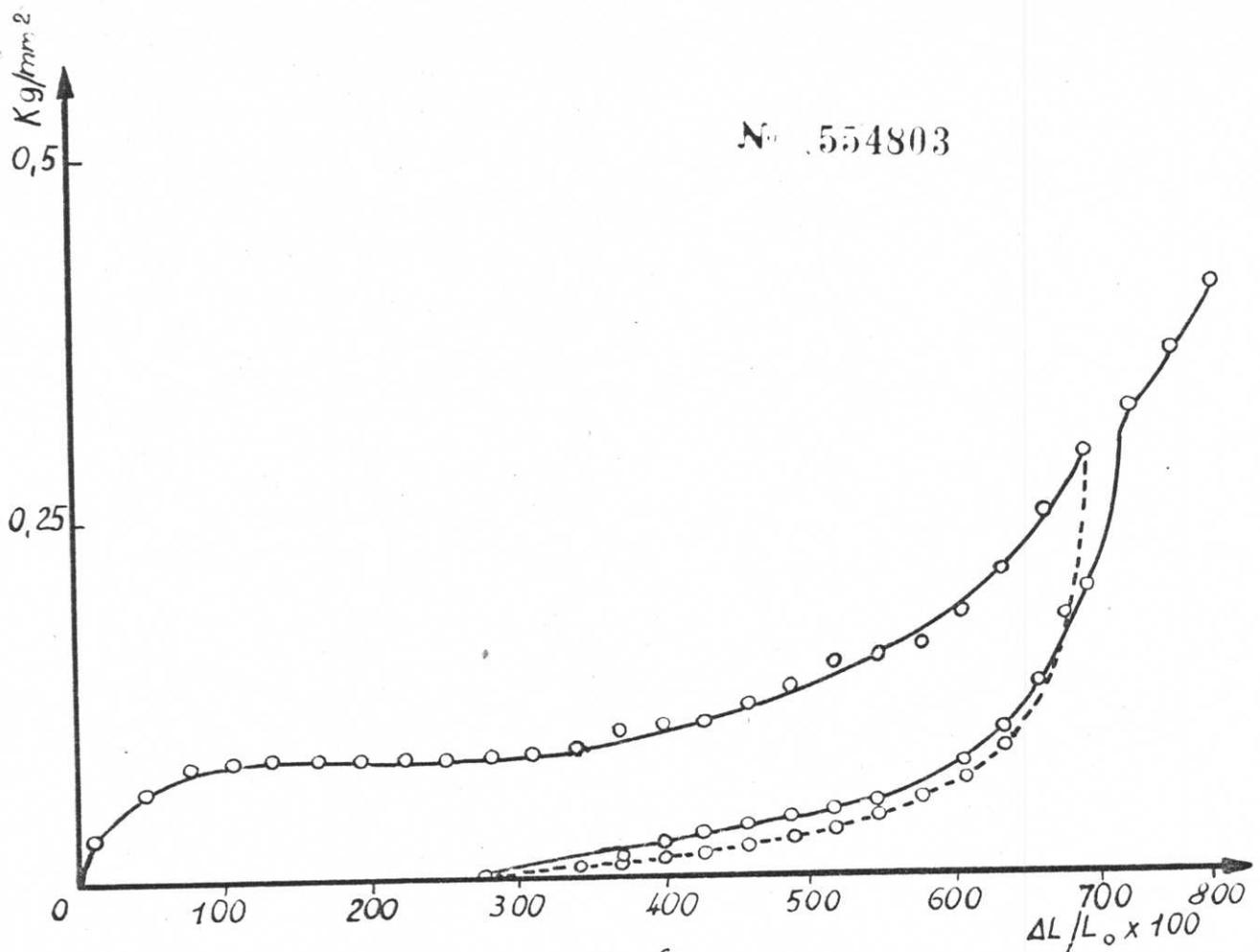


Fig. 6

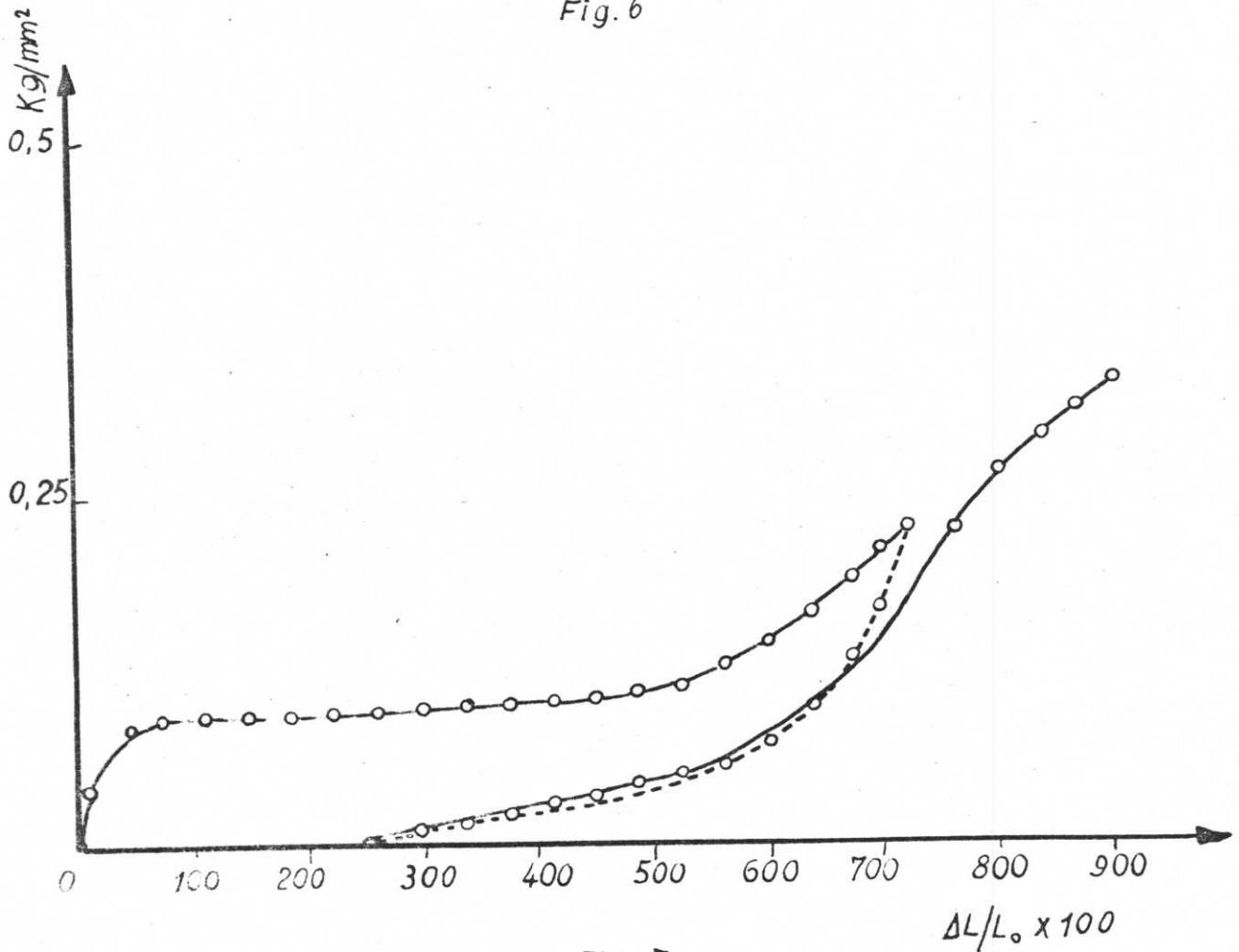
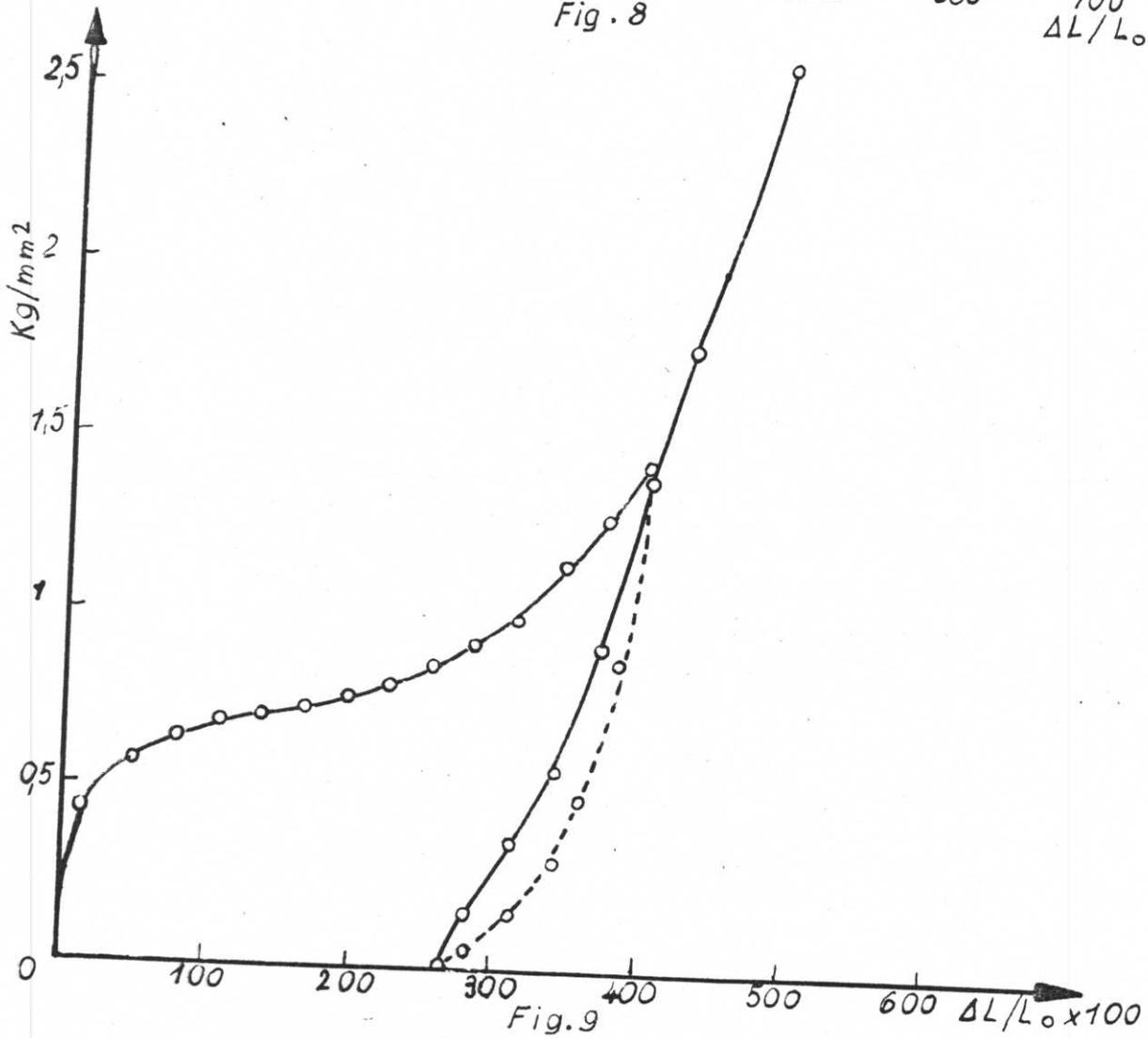
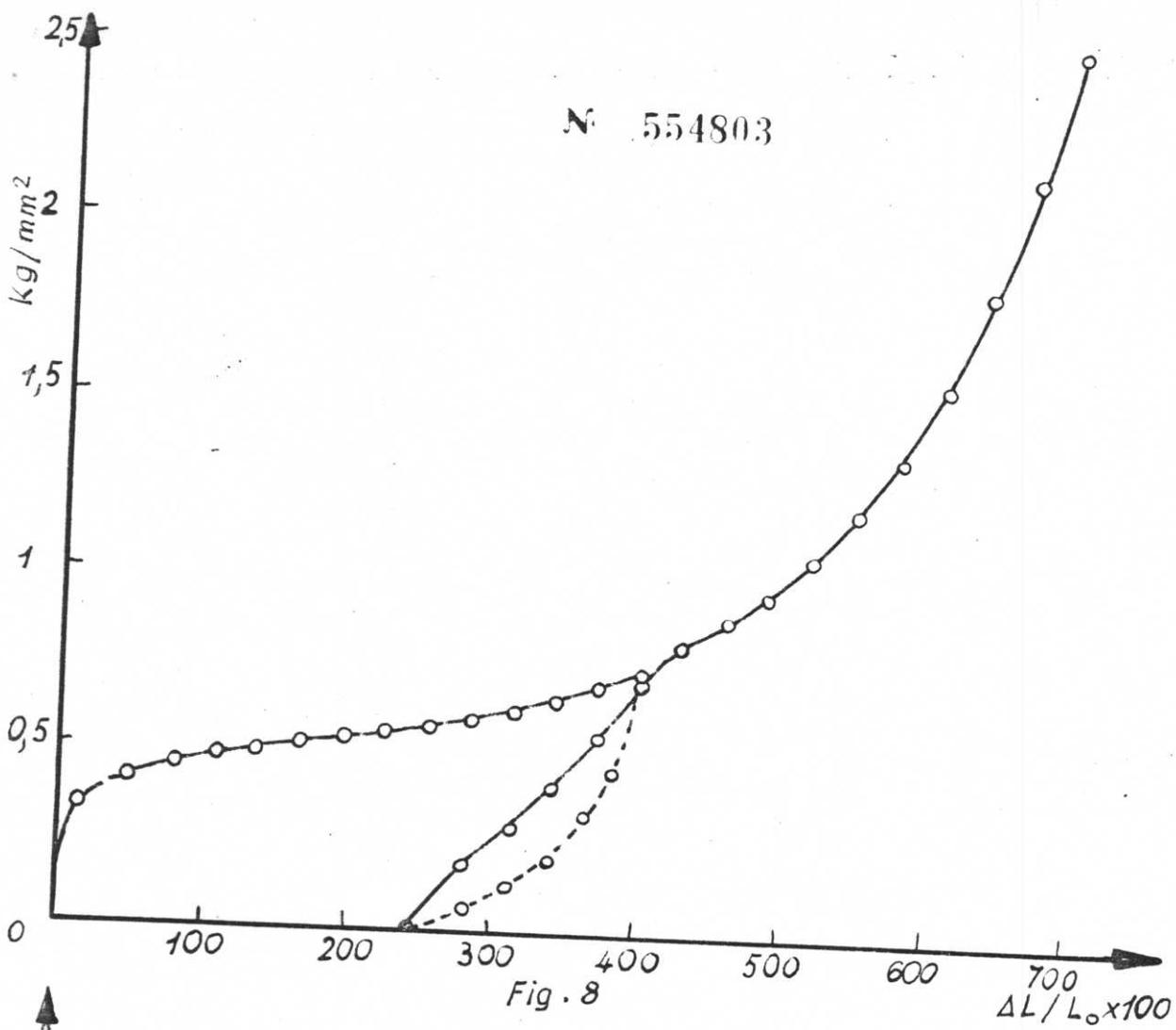


Fig. 7

N 554803



№ 554803

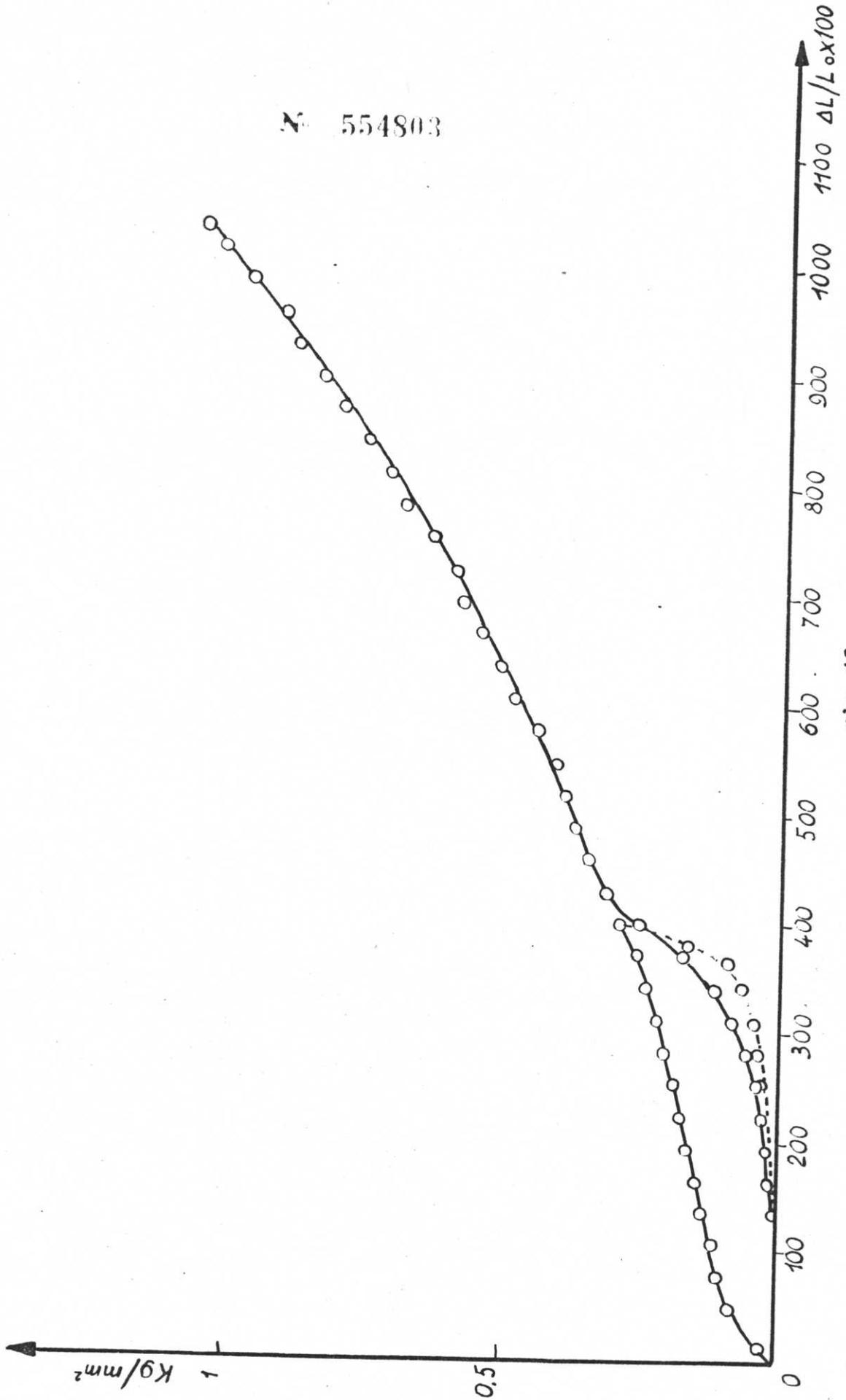


Fig 10

bianco, di aspetto gommoso, che viene poi frazionato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetonicò corrisponde al 26% ed è costituito da copolimeri etilene-propilene, nei quali il contenuto di propilene, in base all'esame dello spettro infrarosso risulta dello 85% in peso.

L'estratto etero corrisponde al 60,5% ed è costituito da un solido di aspetto gommoso, che risulta amorfo all'esame con i raggi X e presenta un massimo nella intensità di diffrazione nettamente spostato rispetto a quello del polipropilene amorfo. In base a tale spostamento si calcola un contenuto di propilene di circa 45%.

Dall'esame dello spettro infrarosso si calcola un contenuto di propilene del 35%. La frazione estratta dall'etero presenta una densità 0,852 e in soluzione di tetralina a 135°C una viscosità intrinseca 0,62, corrispondente ad un peso molecolare di circa 13.000.

L'estratto eptanico (13,4%) presenta viscosità intrinseca 2,70 corrispondente ad un peso molecolare di circa 150.000. Questa frazione risulta per circa il 90% amorfa all'esame con i raggi X. Una debole cristallinità (circa il 10%) è rilevabile dalla presenza di massimi che sono però spostati rispetto a quelli del polietilene puro.

In base all'esame dello spettro infrarosso si può calcolare, nel copolimero estraibile con eptano, un contenuto di propilene del 17%.

#### ESEMPIO 4

In un'autoclave a scosse della capacità di circa 2 litri si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di g 5,65 (pari a 0,02 moli) di alluminio triesile in 350 cm<sup>3</sup> di eptano. Si aggiungono poi g 29 di propilene e g 9 di etilene (rapporto molare propilene-etilene = 2,16) e si scalda l'autoclave, mantenendola in agitazione, sino alla temperatura di 45°C. A questa temperatura si inietta in autoclave una soluzione di g 1,39 (pari a 0,008 moli) di VOCl<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. Si può notare in un tempo di 5 minuti un aumento spontaneo di temperatura di circa 5°C, mentre la pressione si abbassa da 5 a 2 atm.

Si introducono allora in autoclave g 53 di una miscela di propilene e etilene contenente i due monomeri in rapporto molare propilene-etilene = 2,1. La pressione sale a 16 atm. Dopo 10 minuti da questa aggiunta la temperatura in autoclave è salita spontaneamente a 61° mentre la pressione è passata da 16 a 7 atm. Si effettuano poi altre due cariche di monomeri, nel tempo di 1 ora a partire dall'inizio della prova, introducendo in

totale g 157 di propilene e g 49 di etilene, corrispondenti ad un rapporto molare tra i monomeri pari a 2,19. Dopo il tempo suddetto si pompa in autoclave metanolo per decomporre il catalizzatore e interrompere la prova.

Si carica poi il prodotto ottenuto che viene depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento con solventi acidi per acido cloridrico e successiva coagulazione completa, con eccesso di metanolo. Si ottengono in tal modo g 95,3 di copolimeri corrispondenti ad una conversione del 46,3% rispetto ai monomeri in totale introdotti in autoclave.

Il prodotto ottenuto viene poi frazionato, effettuando una estrazione a caldo con solventi in estrattore Kumagawa su un campione sminuzzato e intimamente mescolato con materiale inerte di supporto, costituito ad es. da piccoli anelli Raschig. L'estratto acetonicò corrisponde al 10,8% del prodotto totale ottenuto e all'analisi effettuata mediante l'esame dello spettro infrarosso risulta costituito da copolimero contenente il 71% in peso di propilene. Sono inoltre nettamente rilevabili le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici. L'estratto etero (43,3%) è costituito da un prodotto solido, di aspetto analogo a quello di un elastomero non vulcanizzato, avente densità 0,855 e mostra nello spettro con i raggi X un massimo dell'amarfo nettamente spostato rispetto a quello del polipropilene amorfo puro. Questa frazione presenta in soluzioni di tetralina a 135°C una viscosità intrinseca pari a 1,26 corrispondente ad un peso molecolare di circa 45.500. Dall'esame dello spettro infrarosso di questa frazione si può rilevare la presenza di sequenze di gruppi metilenici, ed un contenuto di propilene dell'80%.

L'estratto eptanico corrisponde al 42% e presenta viscosità intrinseca 3,0, corrispondente ad un peso molecolare di circa 170.000. In questa frazione, all'esame con i raggi X, è possibile rilevare la presenza di copolimero amorfo etilene-propilene e una debole cristallinità (meno del 10%), rilevabile dal fatto che nello spettro sono presenti dei massimi che risultano però in posizioni debolmente spostate rispetto a quelle corrispondenti al polietilene lineare puro. Questa cristallinità è attribuibile alla presenza, in questa frazione, di una piccola quantità di molecole contenenti un alto tenore di etilene, tale da permettere l'esistenza di lunghi tratti di gruppi metilenici. In base all'esame mediante la spettrografia infrarossa risulta un contenuto di propilene del 15%. Provini ottenuti stampando l'estratto eptanico a 120°C hanno fornito il diagramma sforzo allungamento ripor-

tato nella fig. 4.

Il residuo alle estrazioni corrisponde al 3,9% ed è costituito da un prodotto cristallino, molto ricco in etilene.

6

#### ESEMPIO 5

In un autoclave della capacità di 2.080 cm<sup>3</sup> si introduce, in atmosfero di azoto, una soluzione di 0,025 moli di alluminio triesile in 310 cm<sup>3</sup> di eptano, e, quindi g 102 di una miscela di propilene-propano contenente l'88,5% di propilene, e g 15 di etilene. Il rapporto molare tra il propilene e l'etilene inizialmente presenti è quindi uguale a 3,98.

Si riscalda l'autoclave sino alla temperatura di 65°C e si inietta poi una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. In pochi minuti la temperatura sale a 80°C mentre la pressione passa da 22 a 16 atm. Si pompa allora metanolo in autoclave e si procede poi nel solito modo, isolando g 38,5 di prodotto solido che viene frazionato come già descritto. L'estratto acetonicò corrisponde al 18,3% ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare. Nello spettro infrarosso di questa frazione sono ben rilevabili sia la banda dovuta ai gruppi metilici sia quelle dovute a sequenze di gruppi metilenici.

L'estratto etero corrisponde al 60% ed è costituito da un prodotto solido, di aspetto gommoso, avente viscosità intrinseca 0,82, corrispondente ad un peso molecolare di circa 24.000. L'esame ai raggi X, mostra che questa frazione è costituita da copolimero etilene-propilene, contenente circa il 69% in peso di propilene. Dall'esame dello spettro infrarosso si può calcolare un contenuto di propilene del 70%. L'estratto eptanico corrisponde al 24,6% ed ha viscosità intrinseca 2,60, corrispondente ad un peso molecolare di circa 140.000.

All'esame con i raggi X è possibile rilevare una cristallinità di circa 15% dovuta a macromolecole aventi un contenuto elevato di etilene e l a presenza di copolimero amorfo etilene-propilene, con un contenuto del 26%.

Non è presente residuo alle estrazioni, il che prova che non si è ottenuto politene puro o polipropilene cristallino.

#### ESEMPIO 6

In un pallone di vetro della capacità di 250 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore meccanico, refrigerante a ricadere e imbuto gocciolatore, si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 150 cm<sup>3</sup> di eptano. Mantenendo questa soluzione in agitazione alla temperatura di 85°C, si fa

gocciolare, nel tempo di dieci minuti, una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub> in 20 cm<sup>3</sup> di eptano. Terminata l'aggiunta di VOCl<sub>3</sub> si lascia la miscela in agitazione per altri dieci minuti e la si inietta quindi in una autoclave a scosse, della capacità di 2 litri, mantenuta a 50°C, nella quale erano stati precedentemente caricati 250 cm<sup>3</sup> di eptano e g 139 di una miscela di propilene e propano contenente g 126 di propilene e g 39 di etilene. Il rapporto molare iniziale fra propilene e etilene è pertanto pari a 2,14.

Appena effettuata l'introduzione del VOCl<sub>3</sub> la temperatura sale rapidamente da 50 a 80°C, mentre si può notare una rapida diminuzione di pressione. Dopo pochi minuti si iniettano in autoclave 200 cm<sup>3</sup> di metanolo, interrompendo così la reazione. Procedendo in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti si isolano g 39 di prodotto, corrispondente ad una conversione del 23,6% rispetto ai monomeri impiegati. Per estrazione a caldo con solventi, si ottengono nell'ordine le seguenti frazioni:

un estratto acetonicò, corrispondente al 5% del prodotto ottenuto, costituito da copolimeri oleosi a basso peso molecolare;

un estratto etero corrispondente al 13,8% costituito da un solido, di aspetto simile a quello di un elastomero non vulcanizzato, avente densità 0,857 e viscosità intrinseca 1,05, corrispondente ad un peso molecolare 35.000. Questa frazione risulta amorfa all'esame con i raggi X e dalla posizione del massimo della banda dell'amorfo si deduce che il prodotto in esame è costituito da un copolimero etilene-propilene con un contenuto di propilene di circa il 35% in peso. Dall'esame dello spettro infrarosso si calcola un contenuto di propilene del 40%.

L'estratto eptanico, corrispondente all'80% del prodotto ottenuto, è costituito da un solido, avente densità 0,89 e viscosità intrinseca (in soluzione di tetralina a 135°) di 5,7, corrispondente ad un peso molecolare di circa 460.000. Questa frazione, all'esame con i raggi X, risulta costituita per circa l'85% da un copolimero amorfo, mentre è rilevabile la presenza di cristallinità (circa il 15%) dovuta alla presenza di una fase cristallina avente cella deformata rispetto al politene puro. Questa frazione cristallina è da attribuirsi alla presenza di copolimero particolarmente ricco di politene.

L'esame dello spettro infrarosso di questa frazione permette di calcolare un contenuto di propilene del 18%. In fig. 5 è riportata la curva sforzo-allungamento determinata su provini, ricavato secondo le norme ASTM D 412-51 T.

Il residuo alle suddette estrazioni corrisponde al 2,2% ed è costituito da un prodotto cristallino ancora più ricco in etilene.

#### 5. ESEMPIO 7

In un autoclave a scosse della capacità di 1100 cc viene preparata la miscela di monomeri da impiegare nella copolimerizzazione, introducendo g 104 di una miscela di propilene e propano contenente l'88,5% di propilene, e g 15 di etilene. L'autoclave viene poi scaldato agitando sino alla temperatura di 180°C, ottenendo una miscela gassosa contenente i due monomeri in un rapporto molare propilene : etilene = 4,1:1.

Questo autoclave serbatoio viene poi collegato con un'altra autoclave della capacità di 2080 cc, nel quale era stata precedentemente introdotta una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 350 cc di eptano. Mantenendo questo secondo autoclave in agitazione, a temperatura ambiente, vi si introduce la miscela gassosa dei due monomeri sino ad una pressione di 3,5 atm. Si inietta quindi nell'autoclave di polimerizzazione una soluzione di 0,002 moli di  $\text{VOCl}_3$  in 50 cc di eptano, e si mantiene l'autoclave in agitazione, introducendo continuamente la miscela dei due monomeri, realizzando, nel tempo di 5 minuti, pressioni via via crescenti da 3,5 a 10 atm. Si introducono poi nell'autoclave di polimerizzazione 200 cc di metanolo per interrompere la reazione. Dall'autoclave serbatoio si recuperano g 17 di miscela. Dopo depurazione ed essiccamento il prodotto ottenuto ammonta a g 19,5 corrispondenti ad una conversione del 21,5% rispetto ai monomeri introdotti nell'autoclave di polimerizzazione.

Il prodotto viene frazionato per estrazione in estrattore Kumagawa, dopo essere stato mescolato con materiale inerte di riempimento.

L'estratto acetoneo corrisponde al 7,1% del prodotto ottenuto ed è costituito da copolimero a basso peso molecolare. Nello spettro infrarosso di questa frazione sono nettamente rilevabili le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici e la banda dovuta ai gruppi metilici.

L'estratto etereo corrisponde al 39,5% ed è costituito da un prodotto solido, avente aspetto analogo a quello di un elastomero non vulcanizzato, e viscosità intrinseca 1,60, corrispondente ad un peso molecolare di circa 66.000.

Questa frazione risulta completamente amorfa all'esame con i raggi X, e il massimo della banda dell'amorfo è nettamente spostato rispetto a quello del polipropilene amorfo

puro. In base a tale spostamento è possibile calcolare un contenuto di propilene di circa il 50% in peso.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa risulta evidente la presenza di bande tra 13,4 e 13,8  $\mu$ . In base all'intensità della banda dovuta ai gruppi metilici, si calcola un contenuto di propilene del 60% in peso.

L'estratto eptanico corrisponde al 53,5% ed ha viscosità intrinseca 4,05, corrispondentemente ad un peso molecolare di circa 274.000. In fig. 6 è riportato il diagramma sforzo/allungamento ottenuto con provini ottenuti secondo le norme ASTM. All'esame con i raggi X questa frazione risulta completamente amorfa, e dalla posizione del massimo dell'amorfo si può calcolare un contenuto di propilene pari a circa il 40%. All'esame mediante la spettrografia infrarossa questa frazione risulta costituita da copolimero etilene-propilene, avente un contenuto di propilene del 31%.

#### ESEMPIO 8

In un autoclave a scosse della capacità di 1100 cc, che viene impiegato quale serbatoio, vengono introdotti g 179 di una miscela di propilene e propano contenente l'88,5% di propilene e g 14 di etilene. Il rapporto molare tra il propilene e l'etilene presenti è 7,52. L'autoclave serbatoio viene scaldato, agitando, sino a 200°C.

L'apparecchio di reazione è invece costituito da un autoclave della capacità di 2080 cc, la cui testata è munita di due valvole a spillo, una delle quali è collegata con un pescante che arriva sino in fondo all'autoclave e può funzionare da gorgogliatore.

Nell'autoclave di reazione, previamente deareato, si introduce una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 450 cc di eptano. Si introduce poi in autoclave la miscela gassosa dei due monomeri, proveniente dal serbatoio, sino ad una pressione di due atmosfere, e quindi si inietta, agitando, una soluzione di 0,002 moli di  $\text{VOCl}_3$  in 50 cc di eptano. L'autoclave di polimerizzazione viene poi posto in posizione verticale e si alimentano in modo continuo i monomeri attraverso la valvola collegata con il gorgogliatore, mentre si procede ad uno scarico continuo dei monomeri, mantenendo la pressione costante a 5,5 at. Dopo circa 5 minuti, essendo stati raccolti 57 Nl di gas dall'uscita dell'autoclave, si cessa l'alimentazione dei monomeri e si pompa metonolo nell'autoclave di polimerizzazione. La temperatura, durante tutta la prova è stata mantenuta a 25°C.

Il prodotto ottenuto viene depurato per

trattamento con acido cloridrico e successiva coagulazione completa con metanolo. Dopo ulteriore lavaggio con metanolo ed essicca-  
mento in vuoto a caldo, si isolano g 15,5 di  
5 prodotto solido di aspetto analogo a quello di un elastomero non vulcanizzato.

Il frazionamento viene effettuato mediante estrazione o caldo con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde al 3,7%  
10 ed è costituito da prodotti a basso peso molecolare di aspetto oleoso. Nello spettro infrarosso di questa frazione sono presenti le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici e la banda dovuta ai gruppi metilici.

15 L'estratto etereo corrisponde al 65,5% ed è costituito da un prodotto solido avente aspetto simile a quello di una gomma, con viscosità intrinseca 2,45 corrispondente ad un peso molecolare di circa 126.000.

20 Nello spettro infrarosso di questa frazione sono presenti le bande corrispondenti a sequenze di gruppi metilenici; dall'intensità della banda dovuta ai gruppi metilici si calcola un contenuto di propilene di circa il 55%.

25 L'esame ai raggi X conferma che questa frazione è costituita da copolimero amorfo e permette di calcolare un contenuto di propilene di circa il 53%.

30 L'estratto eptanico corrisponde al 30,8% ed è costituito da un prodotto solido avente viscosità intrinseca 4,28, corrispondente ad un peso molecolare di circa 300.000. Dall'esame dello spettro infrarosso si calcola un  
35 contenuto di propilene del 36%. All'esame con i raggi X questa frazione risulta costituita da copolimero amorfo contenente il 33% di propilene. Non è presente residuo all'estrazione eptanica. In questa prova si sono pertanto  
40 ottenuti copolimeri etilene-propilene essenti da macromolecole costituite prevalentemente da polimero di una sola olefina.

#### ESEMPIO 9

45 Impiegando l'apparecchiatura descritta nell'esempio precedente, si usano g 207 di miscela di propilene e propano all'88,5% di propilene, e g 29 di etilene, ottenendo così un  
50 rapporto tra propilene ed etilene di 4,35. Il serbatoio viene scaldato agitando a 200°C. Nell'autoclave di reazione si introduce una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 450 cc di eptano e quindi i monomeri allo  
55 stato gassoso sino ad una pressione di 2 at. Si inietta poi una soluzione di 0,002 moli di  $\text{VOCl}_3$  in 50 cc di eptano e, dopo poco, si mette l'autoclave in posizione verticale e si inizia l'alimentazione e lo scarico continuo  
60 dei gas, mantenendo una pressione costante

di 6 at, e temperature comprese tra 20 e 25°C. Dopo circa 10 minuti si sono raccolti N1 100 di gas dall'uscita del reattore e si interrompe la prova iniettando metanolo in  
65 autoclave. Procedendo nel modo già descritto si isolano g 26,3 di copolimero, costituiti da un prodotto solido, di aspetto analogo a quello di una gomma non vulcanizzata. Si procede al frazionamento per estrazione a caldo  
70 con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde al 7% del totale ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare. L'esame dello spettro infrarosso conferma che questa frazione è  
75 costituita da copolimeri etilene-propilene.

L'estratto etereo corrisponde al 54,0% ed è costituito da un prodotto solido, elastico, avente viscosità intrinseca 2,0 corrispondente ad un peso molecolare di 94.000. All'esame  
80 con i raggi X questa frazione risulta completamente amorfa. Dallo spostamento del massimo dello spettro amorfo si stima un contenuto di propilene di circa il 50%.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa, questa frazione risulta costituita da  
85 copolimero avente un contenuto di propilene del 64%.

L'estratto eptanico corrisponde al 39,0% ed ha viscosità intrinseca 4,75, corrispondente ad un peso molecolare di circa 348.000. 90

L'estratto eptanico risulta, all'esame con i raggi X, costituito per oltre il 95% da copolimero amorfo contenente circa il 33% di propilene. E' presente una debole cristallinità corrispondente a macromolecole di copo-  
95 limero, molto ricche in etilene.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa questa frazione risulta contenere il 33% di propilene. In figura 7 è riportata la curva sforzo-allungamento determinata su provini  
100 ottenuti dall'estratto eptanico nel modo consueto.

Non è presente residuo all'estrazione eptanica.

#### ESEMPIO 10

In un autoclave della capacità di circa 2 litri si introduce in atmosfera di azoto una  
110 soluzione di 0,03 moli di alluminio triesile in 350 cm<sup>3</sup> di eptano, g 62 di propilene e g 11 di etilene. Si ha in tal modo un rapporto molare tra il propilene e l'etilene inizialmente presenti par i a 3,72. Mantenendo l'autoclave in agitazione, si inietta in autoclave, alla tem-  
115 peratura di 20°C, una soluzione di 0,003 moli di  $\text{VOCl}_3$  in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. Nel volgere di alcuni minuti la temperatura sale a 30°C, mentre la pressione scende da 8,5 a 7 at. Si iniettano allora 200 cm<sup>3</sup> di metanolo e, dopo  
120

avere lasciato in agitazione per alcuni minuti, si scarica l'autoclave e, dopo depurazione ed essiccamento, si isolano g 25 di prodotto, corrispondenti a una conversione del 33%, che vengono frazionati per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde al 7,4% del totale, ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare che all'esame mediante la spettrografia infrarossa risultano costituiti da copolimeri etilene-propilene.

L'estratto etereo corrisponde al 38% ed è costituito da un prodotto solido, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato e viscosità intrinseca 1,16, corrispondente ad un peso molecolare di circa 39.800.

L'esame con i raggi X dimostra che questa frazione è costituita da un copolimero amorfo. Il massimo della banda dell'amorfo risulta nettamente spostato rispetto a quello corrispondente al polipropilene amorfo puro.

In base a tale spostamento è possibile valutare un contenuto di propilene corrispondente a circa il 50%. Nello spettro infrarosso sono presenti le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici di diversa lunghezza e il contenuto di propilene calcolabile è pari al 67%.

L'estratto eptanico corrisponde al 52,5% ed è costituito da un prodotto solido avente viscosità intrinseca 3,90 corrispondente ad un peso molecolare di circa 260.000.

All'esame con i raggi X l'estratto eptanico risulta costituito per circa il 92% da copolimero amorfo contenente circa il 15% di propilene. E' presente inoltre una debole cristallinità (circa 8%), rilevabile dalla presenza di massimi, che sono però spostati rispetto a quelli del polietilene cristallino puro. Allo esame mediante la spettrografia infrarossa la frazione estraibile con eptano risulta contenere il 20% in peso propilene.

Non è presente residuo all'estrazione eptanica.

#### ESEMPIO 11

Impiegando l'apparecchiatura già descritta per prove in continuo negli esempi 8 e 9, si introducono nell'autoclave serbatoio g 197 di miscela propilene-propano, contenenti g 174 di propilene e g 17 di etilene. Il rapporto molare tra il propilene e l'etilene introdotto è quindi pari a 6,86. Si scalda quindi il serbatoio, agitando, sino alla temperatura di 200°C.

Nell'autoclave di polimerizzazione, si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,02 moli di alluminio trietile in 450 cm<sup>3</sup> di eptano e quindi i due monomeri, pro-

venienti allo stato gassoso dall'autoclave serbatoio, sino ad una pressione di 3 atm. Mantenendo l'autoclave di polimerizzazione in agitazione, si inietta una soluzione di 0,004 moli di tetracloruro di titanio in 50 cm<sup>3</sup> di eptano.

Si riporta poi l'autoclave in posizione verticale e si inizia l'immissione continua della miscela gassosa dei monomeri, provvedendo inoltre ad uno scarico continuo in modo da mantenere una pressione costante di 6 atm. Dopo un tempo di circa 10 minuti, durante il quale la temperatura si è mantenuta tra 20 e 25°C, si sono raccolti 83 N1 di gas dell'uscita del reattore. Si pompa metanolo e procedendo nel solito modo si isolano 26 g di prodotto solido che vengono frazionati per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetoneo corrisponde al 4,6% del totale, ed è costituito da prodotti oleosi che, all'esame mediante la spettrografia infrarossa, risultano essere copolimeri a basso peso molecolare.

L'estratto etereo (56,5%) è costituito da un prodotto solido avente viscosità intrinseca 1,08% (peso molecolare 36.000). All'esame mediante la spettrografia infrarossa questa frazione presenta le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici e la banda dei gruppi metilici, e si calcola per essa un contenuto di propilene del 49%. Lo spettro ottenuto ai raggi X dimostra che si tratta di copolimero amorfo etilene-propilene, e in base alla posizione del massimo dello spettro si calcola un contenuto di propilene di circa il 40%.

L'estratto eptanico corrisponde al 35,5% ed è costituito da un prodotto solido, avente viscosità intrinseca 3,71, corrispondente ad un peso molecolare 238.000, che all'esame con i raggi X risulta per circa il 90% costituito da copolimero amorfo contenente circa il 24% di propilene.

E' inoltre presente circa il 10% di cristallinità rilevabile da un massimo che risulta però spostato rispetto a quello del polietilene cristallino puro. Sono cioè presenti delle macromolecole di copolimero molto ricche di etilene.

All'esame mediante la spettrografia infrarossa questa frazione risulta contenere il 19% di propilene. Sono inoltre nettamente rilevabili le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici.

Il residuo alle estrazioni corrisponde al 3,4% ed è costituito da macromolecole altamente ricche di etilene.

#### ESEMPIO 12

In un autoclave della capacità di 2.080 cm<sup>3</sup>

si introduce in atmosfera di azoto una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 300 cm<sup>3</sup> di eptano, g 130 di butene-1 (Phillips, pure grade) e g 36 di etilene. In tal modo il rapporto molare tra il butene e l'etilene inizialmente presenti in autoclave è 1,8.

Si riscalda agitando sino a 90°C e a questa temperatura si inietta una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. La temperatura sale in pochi minuti a 110°C, mentre si può notare una diminuzione di pressione. Si pompa allora metanolo in autoclave e si scarica il prodotto di reazione. Dopo depurazione si coagula con metanolo e si isola g 34,5 di prodotto solido.

Concentrando in vuoto a caldo i solventi impiegati nella polimerizzazione e depurazione, si isolano g 7 di prodotti oleosi, a basso peso molecolare.

Il prodotto solido viene frazionato per estrazione in estrattore Kumagawa, alla temperatura di ebollizione del solvente impiegato. Vengono impiegati nell'ordine i seguenti solventi: acetone, etere, eptano.

L'estratto acetoneo corrisponde al 22,5% del prodotto solido ottenuto, ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare.

L'estratto etero corrisponde al 34,3% del solido, ed è costituito da un prodotto con viscosità intrinseca 0,47. Tale estratto risulta essere copolimero, sia dall'esame dello spettro dei raggi X, sia di quello dell'infrarosso. Ai raggi X, compare uno spettro simile a quello del polibutene amorfo, ma con il massimo spostato rispetto a quello del polibutene puro.

All'infrarosso, oltre alle bande corrispondenti a raggruppamenti  $-(CH_2)_n$ , compare la banda dovuta ai gruppi etilici. L'estratto eptanico corrisponde al 43% del prodotto solido, e presenta una viscosità intrinseca 2,52.

Dall'esame dello spettro ai raggi X si riscontra la presenza in forte percentuale di una sostanza amorfa, costituita da copolimero, unitamente ad una banda di cristallinità, spostata rispetto a quella del politene puro cristallino, attribuibile a lunghe sequenze di gruppi metilenici.

Lo spettro infrarosso è simile a quello del polietilene, sebbene accompagnato da diverse anomalie rispetto a quello del polietilene puro.

Particolarmente dimostrativo è il fatto che è nettamente rilevabile la banda dei gruppi etilici.

In fig. 8 è riportato il diagramma sforzo-allungamento di provini ottenuti da questa frazione eptanica. L'andamento della curva è una ulteriore riprova che questa frazione è veramente costituita da copolimero.

Non è presente residuo all'estrazione eptanica.

### ESEMPIO 13

In un autoclave della capacità di 2.000 cm<sup>3</sup> si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 350 cm<sup>3</sup> di eptano e una mole di pentene-1 (Phillips pure grade). Si introducono poi 2 moli di etilene e quindi si scalda l'autoclave, mantenendola in agitazione, sino alla temperatura di 90°C. Si inietta allora in autoclave una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> di eptano.

Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa un'ora e trenta minuti, alla temperatura di 90°C, mentre si può notare una lenta e regolare diminuzione di pressione. Si interrompe la prova introducendo metanolo e si procede poi in modo analogo a quanto già descritto, isolando g 20 di prodotti, che vengono poi frazionati per estrazione a caldo con solventi. L'estratto acetoneo corrisponde al 30% ed è costituito da copolimeri a basso peso molecolare. Nello spettro infrarosso di questa frazione sono presenti le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici e quella dovuta ai gruppi propilici. L'estratto etero corrisponde al 10,1% ed è costituito da un prodotto solido avente viscosità intrinseca 0,615 (determinata in soluzioni di tetralina a 135°C).

Questa frazione risulta completamente amorfa all'esame con i raggi X, e lo spettro presenta un massimo spostato rispetto a quello del polipentene amorfo puro.

L'estratto eptanico corrisponde al 55,1% ed ha viscosità intrinseca 3,5 e densità 0,909, mentre la densità delle analoghe frazioni ottenute però da polipentene puro è pari a 0,870. Questa frazione presenta all'esame mediante la spettrografia infrarossa sia le bande dovute a sequenze di gruppi metilenici, sia quella dovuta ai gruppi propilici.

In fig. 9 è riportato il diagramma sforzo allungamento di provini costituiti da questa frazione.

Il residuo alle estrazioni corrisponde al 5% ed è costituito da polietilene avente peso molecolare 335.000.

### ESEMPIO 14

In un autoclave della capacità di 2.000 cm<sup>3</sup> si introduce una soluzione di 0,02 moli di alluminio triesile in 300 cm<sup>3</sup> di eptano, una mole di pentene-1 e g 6 di etilene. Si agita, e, alla temperatura di 20°C, si inietta in autoclave una soluzione di 0,008 moli di VOCl<sub>3</sub>.

in 50 cm<sup>3</sup> di eptano. La temperatura sale lentamente da 20 a 25°C, mentre si può rilevare una lenta diminuzione di pressione. Si introduce ancora etilene in più riprese, sino ad una quantità totale di etilene pari a 0,5 moli.

Si inietta metanolo in autoclave e, procedendo nel solito modo, si depura il prodotto della reazione, che, dopo coagulazione completa con metanolo ed essiccamento in vuoto a caldo, ammonta a g 28.

Per estrazione a caldo con solventi si ottengono nell'ordine le seguenti frazioni:

un estratto acetone, corrispondente al 21,4% costituito da copolimeri a basso peso molecolare;

un estratto etere corrispondente al 37,6%, costituito da un prodotto solido, amorfo il cui spettro infrarosso rivela la presenza di gruppi propilici e di sequenze di gruppi metilici;

un estratto eptanico corrispondente al 37,9%, costituito da un prodotto solido che, all'esame con i raggi X, risulta costituito da circa l'80% di copolimero amorfo. E' pure rilevabile in questa frazione una certa cristallinità, pari a circa il 20%, dovuta a macromolecole altamente ricche di etilene. Anche nello spettro infrarosso di questa frazione sono nettamente rilevabili le bande dovute ai gruppi propilici e alle sequenze di gruppi metilici.

Il residuo alle estrazioni corrisponde al 3% ed è costituito da polietilene.

#### ESEMPIO 15

In un'autoclave della capacità di 2 litri, si introducono 0,02 moli di alluminio triesile in 200 cm<sup>3</sup> di eptano, g 107 di una miscela di propilene e propano contenente g 94,6 di propilene, e g 70 di pentene.

Il rapporto molare tra propilene e pentene inizialmente presenti in autoclave è quindi 2,25.

Si riscalda l'autoclave a 55°C, e a questa temperatura si inietta una soluzione di 0,005 moli di VOCl<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> di eptano.

La temperatura sale a 60°C, mentre la pressione scende lentamente. Dopo 20' dalla introduzione del VOCl<sub>3</sub>, si interrompe la reazione, e si scarica un prodotto che, purificato e seccato, ammonta a g 23,5, con una conversione, rispetto alla quantità dei monomeri introdotti, del 14,2%.

Un campione viene frazionato mediante estrazione a caldo con solventi. L'estratto acetone, costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare, ammonta al 27,5% del totale.

L'estratto etereo (51%), avente viscosità in-

trinseca 0,91, è un prodotto solido, con aspetto simile a quello di un elastomero non vulcanizzato.

All'esame con i raggi X, questa frazione risulta completamente amorfa, e fornisce uno spettro con un massimo allargato e spostato rispetto al massimo dello spettro del polipropilene amorfo puro.

L'estratto eptanico (20,1%), avente viscosità intrinseca 2,56, è un prodotto solido che risulta costituito da un copolimero, quasi completamente amorfo all'esame con i raggi X.

I provini ottenuti dalla frazione eptanica forniscono, secondo le modalità già descritte, la curva sforzo-allungamento riportata in figura 10.

Da questa si può rilevare che il copolimero in esame presenta, analogamente agli altri copolimeri oggetto del presente brevetto, un basso modulo elastico iniziale e un allungamento elastico reversibile molto notevole.

Nello spettro infrarosso di tutte le suddette frazioni è rilevabile la presenza delle bande dovute ai gruppi metilici e propilici. Non è presente residuo all'estrazione.

#### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, delle alfa-olefine CH<sub>2</sub>-CHR, dove R è un alchile, fra loro e/o con etilene, caratterizzato dall'impiego di catalizzatori scelti fra quelli ottenuti per reazione di un composto di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5° e 6° del sistema periodico con un composto metalloalchilico di un metallo dei gruppi 2° e 3° del sistema periodico, detti catalizzatori essendo atti a provocare, nella polimerizzazione di singole alfa-olefine, la formazione di polimeri prevalentemente amorfi non cristallizzabili.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione viene condotta in presenza di un solvente organico e che si impiega come catalizzatore il prodotto di reazione di un composto di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5° e 6° del sistema periodico, solubile nel solvente stesso, con un composto metalloalchilico di un metallo dei gruppi 2° e 3° del sistema periodico.

3. Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il composto metalloalchilico contiene gruppi alchilici con più di 4 atomi di carbonio.

4. Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il composto so-

lubile del metallo di transizione è scelto fra ossicloruro di vanadio e i tetraalogenuri di titanio.

5 5. Procedimento come da rivendicazione 1, per la preparazione di copolimeri lineari a peso molecolare medio superiore a 50.000 dell'etilene con alfa-olefine, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature inferiori a 50°C.

10 6. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui le alfa-olefine sono scelte nel gruppo comprendente propilene, 1-butene, 1-pentene e 1-esene.

15 7. Procedimento secondo la rivendicazione 2, per la preparazione di copolimeri lineari, a peso molecolare medio superiore a 10.000, dell'etilene con alfa-olefine, sostanzialmente esenti da omeopolimeri delle olefine, e aventi un rapporto predeterminato delle unità corrispondenti ai monomeri, caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri, in proporzioni atte ad ottenere un copolimero avente le percentuali desiderate delle diverse unità monomeriche, viene fatta passare in continuo attraverso una dispersione del catalizzatore in un solvente idrocarburico mantenuta a temperatura compresa fra temperatura ambiente e 100°C.

20 8. Procedimento secondo la rivendicazione 2, per la preparazione di copolimeri lineari, a peso molecolare medio superiore a 10.000, dell'etilene con alfa-olefine, sostanzialmente esenti da omeopolimeri delle olefine e aventi un rapporto predeterminato delle unità corrispondenti ai monomeri, caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri, in proporzioni atte ad ottenere un copolimero avente le percentuali desiderate delle diverse unità monomeriche, viene alimentata continuamente sotto pressione nell'apparecchio di reazione contenente una dispersione del catalizzatore in un solvente idrocarburico

mantenuta a temperatura compresa fra temperatura ambiente e 100°C.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 8 per la preparazione di copolimeri lineari, a peso molecolare medio superiore a 50.000, dell'etilene con propilene, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, caratterizzato dal fatto che la dispersione del catalizzatore nel solvente viene mantenuta a temperatura a inferiore a 50°C.

10. Copolimeri lineari, sostanzialmente amorfi, a peso molecolare medio superiore a 10.000, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, delle alfa-olefine alifatiche con etilene.

11. Copolimeri lineari, sostanzialmente amorfi, a peso molecolare superiore a 50.000, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, delle alfa-olefine alifatiche con etilene, aventi un contenuto di etilene superiore al 50% in peso, caratterizzati dal fatto che sottoposti a stiro presentano una curva sforzo-allungamento analoga a quella di un elastomero cristallizzabile sotto stiro non vulcanizzato.

12. Copolimeri lineari, sostanzialmente amorfi, a peso molecolare medio superiore a 10.000, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, di più alfa-olefine  $\text{CH}_2\text{—CHR}$  in cui R è un alchile.

13. Copolimeri lineari, sostanzialmente amorfi, a peso molecolare medio superiore a 10.000, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, secondo la rivendicazione 10, in cui lo etilene è polimerizzato con alfa-olefine scelte fra propilene, butene-1, pentene-1 ed esene-1.

14. Copolimeri lineari, sostanzialmente amorfi, a peso molecolare medio superiore a 10.000, sostanzialmente esenti da omeopolimeri, secondo la rivendicazione 11, in cui le alfa-olefine sono scelte fra propilene, butene-1, pentene-1, ed esene-1.

Allegati 5 fogli di disegni