



83
N. 558314

U 63/d

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

EMITTENTE

B R E V - B R E V C O

83

DATA

11/3/57

RIFERIMENTI		DESTINATARIO	
Vs.	Ns. mlm/	➔	SEID - SEDE e p.c. Prof. Natta SEPS
OGGETTO			DOPEC
Concessione di brevetto completivo U.63/d - Italia			

Vi comunichiamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi:

N. d'ordine: **U.63/d (3° completivo al brevetto U.63)**

Paese: **Italia**

N. ufficiale: **558.314**

Titolare: **Sec. Montecatini**

Inventore: **Prof. Giulio Natta, Ing. Ferdinando Danusso e Dr. Dario Sianes**

Titolo: **Perfezionamenti nel processo di preparazione del polistirelo cristallino.**

Data di deposito: **24/2/56**

N. di deposito: **35.839**

Data di rilascio: **27/2/57**

Priorità: **//**

Durata: **Fino al 24/2/56 (Scadenza del brevetto principale)**

Pagamento tasse: **Non si pagano annualità**

Termine messa in opera: **27/2/60**

Distinti saluti.

BREVETTI & DOC. TECNICA

Agnati *60*

ISTITUTO DI SCIENZE
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 12 MAR 1957
582 Prub

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Perfezionamenti nel processo di preparazione del polistirolo cristallino" (4° completo al brev. principale dep. 27/7/54 N° 537.425) a nome della MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

./././.

In precedenti brevetti è stata descritta la polimerizzazione dello stirolo con formazione di polimeri isotattici mediante impiego di catalizzatori contenenti metalli di transizione e legami metallo-alchilici particolarmente con catalizzatori ottenuti da tetracloruro di titanio e composti alluminio-alchilici. Con i procedimenti riportati il polimero isotattico ottenuto era però sempre accompagnato da quantità più o meno grandi di polimero amorfo a basso peso molecolare, la cui separazione era ottenuta mediante estrazione con acetone.

È stata anche indicata la possibilità di ottenere polimero praticamente soltanto isotattico ricorrendo però ad un procedimento piuttosto complicato, e cioè usando un catalizzatore preparato per aggiunta di una soluzione di $TiCl_4$ ad una soluzione di $Al(C_2H_5)_3$, filtrando il precipitato formatosi e sospendendolo poi in una soluzione di $Al(C_2H_5)_3$. Con questo procedimento, pur impiegando notevoli quantità di $Al(C_2H_5)_3$, si ottenevano basse trasformazioni (7-10%) dello stirolo monomero.

A parte il procedimento suddetto, per la polimerizzazione

dello stirolo secondo i brevetti suaccennati il catalizzatore veniva preparato sempre per aggiunta di composti solubili del metallo di transizione alla soluzione del composto metallo-organico, in presenza dello stirolo monomero.

È stato ora sorprendentemente trovato che preparando il catalizzatore in modo particolare è possibile realizzare una polimerizzazione altamente elettiva, ossia è risultato possibile effettuare la polimerizzazione dello stirolo in modo da ottenere esclusivamente, con alte rese e con relativamente alte velocità di polimerizzazione polimero isotattico. Si è ora trovato in primo luogo che nel caso dello stirolo ha notevolissima influenza sull'andamento della polimerizzazione e sulle caratteristiche del polimero ottenuto l'ordine col quale i diversi componenti del sistema di reazione vengono messi a contatto.

La tabella 1 riporta quattro risultati tipici di polimerizzazioni condotte introducendo con diverso ordine i reagenti a parità di tutte le altre condizioni.

T A B E L L A 1

Polimerizzazione dello stirolo, condotta in condizioni identiche, ma variando l'ordine di introduzione dei reagenti.

C,01 moli Al (C₂H₅)₃

Catalizzatore

0,00345 moli TiCl₄

16 g stirolo

Solvente : 50 cc benzolo

Temperatura 70°C

7 ore di reazione

ORDINE DI INTRODUZIONE DEI REAGENTI	Totale %	CONVERSIONI %		In polimero isotattico	POLIMERO ISOTATTICO	
		In polimero amorfo	In polimero oleoso		% sul totale	% sul solido
(Stirolo-Al trietile)+TiCl ₄	40,6	10,7	8,28,2	13,7	33,7	42,3
Al trietile + TiCl ₄ + stirolo	27,0	11,3	13,7	2,0	7,4	15,0
TiCl ₄ + Al trietile + stirolo	43,1	0,3	3,6	39,2	91	99,2
TiCl ₄ +(stirolo + Al trietile)	73,2	4,9	21,6	46,7	63,8	90,5

Si può immediatamente notare la convenienza, sia per quanto riguarda la conversione che la percentuale di polimero isotattico ottenuto, di operare aggiungendo la soluzione di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ alla soluzione di TiCl_4 .

Lo stirolo può essere aggiunto o dopo l'introduzione del composto metallorganico o all'atto dell'introduzione di questo ultimo. Nel primo caso si ottiene la massima elettività di reazione, con trasformazione dello stirolo monomero in un polimero solido costituito praticamente per il 100% da polimero isotattico; nel secondo caso si ottiene una più alta resa di trasformazione dello stirolo, in un polimero solido contenente più del 90% di polimero isotattico. L'attività del catalizzatore preparato per introduzione della soluzione di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nella soluzione di TiCl_4 si mantiene praticamente inalterata dopo riposo di qualche minuto, subisce una lieve diminuzione dopo 15-20 minuti circa e si riduce poi, con una certa rapidità, ad un valore costante.

Questa relativa stabilità del catalizzatore rende possibile la preparazione a parte della miscela catalitica e l'introduzione di essa, in un secondo tempo, nel reattore contenente lo stirolo monomero.

Può essere conveniente condurre in modo del tutto separato la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione; si è infatti trovato che l'attività del catalizzatore preparato secondo il nostro procedimento è fortemente influenzata dalla

temperatura alla quale viene condotta la reazione tra il TiCl_4 e l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; il massimo della attività si ha quando questa reazione è condotta intorno ai 100°C . La conversione dello stirolo in polimero isotattico è d'altronde più elevata a temperature inferiori.

È stato anche da noi posto in chiara evidenza che il rapporto tra le quantità di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e di TiCl_4 , che entrano a far parte del catalizzatore, ha una importanza notevole sull'andamento della reazione di polimerizzazione dello stirolo.

Variando il rapporto tra i componenti della miscela catalitica varia infatti in modo singolare la quantità e la qualità del prodotto complessivo della polimerizzazione.

Nel diagramma allegato vengono riportate, in funzione del rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$, le quantità di polimero amorfo ed isotattico ottenute in una serie di polimerizzazioni dello stirolo in cui si è solamente variato il rapporto tra l'uno e l'altro dei componenti la miscela catalitica e si è mantenuta invariata ogni altra condizione di operazione. (Stirolo monomero 18 g, benzolo 50 cc, temperatura 70°C , 7 ore di reazione).

Figurano in ascisse il rapporto molare $\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3}{\text{TiCl}_4}$ in ordinate il peso in grammi di polimero ottenuto, rispettivamente la percentuale di conversione del monomero. I punti pieni indicano il polimero

isotattico, gli altri l'amorfo;

Si constata che il polimero amorfo, che si forma in modo praticamente esclusivo per bassi rapporti $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$, scompare per rapporti superiori a 2,5-3, mentre il polimero isotattico, che per rapporti $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ inferiori a 2 è quasi del tutto assente, si forma poi, con l'aumentare di detto rapporto, con velocità singolarmente crescente, raggiungendo un valore massimo per un ristretto campo di rapporti compresi tra 2 e 3.

Aumentando ulteriormente il tenore in AlEt_3 della miscela catalitica, oltre il rapporto corrispondente alla massima velocità di trasformazione, si ha una graduale diminuzione della quantità di polistirolo isotattico formato. Per un rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ superiore a 10 non si ha praticamente più polimerizzazione, a meno di non ricorrere a lunghissimi tempi di reazione.

A seconda della purezza dei reattivi impiegati, soprattutto per quanto riguarda la natura del solvente e la presenza di umidità o di aria, tali rapporti possono risultare leggermente modificati sino a valori di circa 2, in assenza praticamente completa di impurezze. Usando ad es. n-eptano puro come solvente, si è osservato praticamente la scomparsa del polimero amorfo già per un rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ eguale a 2 o poco inferiore.

Negli esempi da noi riportati la polimerizzazione dello

stirolo è quasi sempre condotta in soluzione relativamente diluita (inferiore al 30% in volume di monomero); questo allo scopo di ottenere una migliore riproducibilità di risultati per una buona caratterizzazione del meccanismo di reazione.

Operando con maggiori concentrazioni di monomero si possono raggiungere più alte velocità di reazione, con più alte rese di monomero trasformato per unità di catalizzatore impiegato. Ciò risulta anche dagli esempi n° 5 e 20 da noi riportati.

Col presente procedimento si ottengono in generale polimeri a peso molecolare molto alto. Una certa influenza sul valore del peso molecolare può essere esercitata, come risulta dagli esempi, variando il rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$.

Una diminuzione del peso molecolare può essere ottenuta con i seguenti mezzi:

- 1) con un aumento della temperatura di polimerizzazione
- 2) aumentando la quantità del catalizzatore rispetto alla quantità di monomero
- 3) diminuendo la concentrazione del monomero nel solvente inerte

L'effetto dell'aumento della temperatura può essere rilevato dai dati raccolti nella tabella II.

Essi si riferiscono a prove di polimerizzazione condotte nelle condizioni riportate negli esempi 10-11 e 14, ma a

temperature diverse.

Tabella II

Temperatura °C	Polistirolo isotattico Viscosità intrinseca (in tetralina a 100°C)	P.M.
160	1,60	600.000
130	2	1.200.000
100	4.3	2.600.000
85	4.95	3.200.000
70	6	4.000.000
40	7.5	5.800.000

L'effetto della variazione della concentrazione del monomero nel solvente è evidente dai dati raccolti nella tabella III, che si riferisce a prove di polimerizzazione condotte nelle condizioni indicate nell'es. 20, mantenendo inalterato il volume totale del liquido, e variando in esso la concentrazione del monomero.

Tabella III

Concentraz. Monomero % in vol.	Polistirolo isotattico Viscosità intrinseca (in tetralina a 100°C)
5	1.8
10	2.7
20	3.6
40	5.3
60	5.7

Valendosi dell'influenza di questi diversi fattori, e possibile così ridurre il peso molecolare del polimero da valori dell'ordine di grandezza di alcuni milioni sino a valori dell'ordine di decine di migliaia.

Esempio 1

Questo esempio mostra i risultati che si ottengono nella polimerizzazione condotta aggiungendo il composto di titanio alla miscela stirolo-composto alluminio alchilico.

In un pallone di vetro da cc 250 munito di agitatore, termometro, imbuto gocciolatore, adattato in modo da poter essere mantenuto in atmosfera di azoto, immerso in bagno termostatico regolato a 70°C, contenente 18 g di stirolo monomero, 0,01 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e 40 cc di benzolo, vengono introdotti per lento gocciolamento, sotto agitazione, 0,00345 moli di TiCl_4 in soluzione di 10 cc di benzolo. Dopo 7 ore di reazione si aggiunge un eccesso di metanolo: il polimero precipitato viene estratto per 5 ore con acetone bollente, e lascia un residuo di 2,46 g di polimero isotattico, corrispondente al 13,7% dello stirolo introdotto. La soluzione in acetone del polimero amorfo viene versata in metanolo, e per filtrazione ed essiccamento si recuperano 3,37 g di polistirolo amorfo, corrispondente al 18,7% del monomero. L'alcool metilico usato inizialmente per decomporre la miscela catalitica e precipitare e lavare il polimero,

viene evaporato ed estratto con benzolo. Dopo eliminazione del benzolo rimangono 1,47 g di prodotti oleosi, corrispondenti all'8,2% del monomero iniziale. Il polimero isotattico ottenuto rappresenta il 33,7% del prodotto totale ed il 42,3% del polimero solido.

Esempio 2

Questo esempio indica l'andamento della polimerizzazione quando si operi mettendo a contatto i reagenti nell'ordine: composto metallorganico-composto del metallo di transizione-stirololo.

In un'apparecchiatura simile a quella precedentemente descritta, mantenuta in atmosfera di N_2 , vengono introdotti alla temperatura di $70^\circ C$ 0,01 moli di $Al(C_2H_5)_3$ in 40 cc di benzolo. Vengono poi lentamente fatti gocciolare 0,00345 moli di $TiCl_4$ disciolte in 10 cc di benzolo e successivamente vengono introdotti 18 g di stirololo. Dopo 7 ore di reazione il prodotto complessivo, trattato come descritto nell'es. 1, risulta costituito da 2,03 g di polimero amorfo (11,3%), 2,46 g di prodotto oleoso (13,7%) e 0,36 g di polistirololo isotattico (2,0%). Quest'ultimo è il 7,4% del prodotto complessivo di reazione e il 15,0% del prodotto solido formato.

Esempio 3

Nel pallone precedentemente descritto vengono introdotte 0,00345 moli di $TiCl_4$ sciolte in 40 cc di benzolo. Alla temperatura di $70^\circ C$ viene lentamente fatta gocciolare una

soluzione di 0,01 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10 cc di benzolo.

Si introducono quindi 18 g di stirolo. Si conduce la reazione a 70°C , per 7 ore, dopo di che si aggiunge un eccesso di metanolo, precipitando un prodotto che risulta formato da 0,05 g di polimero solubile in acetone (amorfo) e da 7,05 g di polimero insolubile in acetone (isotattico). Dall'alcol metilico di lavaggio, per estrazione con benzolo, si ricuperano 0,65 g di prodotti oleosi. La conversione risulta del 43,1% e la percentuale di polimero isotattico sul prodotto totale e sul prodotto solido risulta rispettivamente del 91 e del 99,2%.

Esempio 4

Nella apparecchiatura di reazione descritta in precedenza, mantenuta in atmosfera di azoto secco, vengono introdotte 0,00345 moli di TiCl_4 sciolte in 40 cc di benzolo. Alla temperatura di 70° vengono aggiunti per lento gocciolamento una soluzione di 0,01 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 18 g di stirolo e 10 cc di benzolo. Dopo 7 ore di reazione il prodotto complessivo, trattato come descritto negli esempi precedenti, è costituito da 3,89 g di prodotto oleoso, 0,88 g di polimero amorfo, 8,40 g di polimero isotattico. La conversione risulta del 73,2%. Il polimero isotattico rappresenta il 63,8% del prodotto totale ed il 90,5% del prodotto solido.

Esempio 5

In un pallone da 500 cc. munito di agitatore, termometro e

imbuto gocciolatore, adattato in modo da essere mantenuto in ambiente di gas inerte, riscaldato a 70° mediante un bagno ad olio, viene introdotta una soluzione di 0,0039 moli di TiCl_4 in 100 cc di benzolo. Ad essa vengono aggiunti, per lento gocciolamento, sotto agitazione, 10 g di stirolo contenenti 0,010 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Dopo 2 minuti si aggiungono lentamente, durante un intervallo di circa 1 ora, altri 260 g di stirolo. Alla fine dell'introduzione si interrompe l'agitazione e si lascia reagire per 24 ore a 70°C. Per coagulazione e lavaggio con metanolo si ottengono 101,3 g di polimero, corrispondanti ad una trasformazione del 37,6% rispetto al monomero iniziale, di cui 7,3 g solubili in acetone e 94,0 g insolubili in acetone bollente. Il polimero isotattico rappresenta quindi il 92,7% del polimero solido prodotto e il 34,8% del monomero introdotto. Dall'alcol metilico usato per separare e lavare il polimero dalla miscela di reazione, si ottengono 4,50 g di prodotti oleosi, pari all'1,6% del monomero iniziale.

Esempio 6

In un pallone di vetro da 250 cc, munito di agitatore, termometro e imbuto gocciolatore, mantenuto in ambiente di azoto secco e riscaldato a 70° mediante immersione in bagno d'olio termoregolato, vengono introdotte 0,00368 moli di TiCl_4 in 40 cc di benzolo. Si aggiungono per lento gocciolamento, sotto agitazione, 0,010 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10

cc di benzolo. Trascorso un minuto dopo la fine di questa operazione, si introducono 18 g di stirolo monomero e si lascia quindi reagire per 5 ore a 70°C. Con i trattamenti precedentemente descritti si ottengono 0,02 g di polimero amorfo, 6,62 g di polistirolo isotattico e 1,20 g di prodotti oleosi. La conversione in polimero isotattico rispetto al monomero introdotto è del 36,8%, e la percentuale di polimero isotattico sul totale è circa 84.

Esempio 7

Nell'apparecchiatura di reazione precedentemente descritta si introducono, in ambiente di azoto, 0,00368 moli di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo. Sotto agitazione, alla temperatura di 70°C si introducono per lento gocciolamento 0,010 moli di $Al(C_2H_5)_3$ in 10 cc di benzolo. Dopo 20 minuti si introducono 18 g di stirolo e si lascia reagire a 70° per 5 ore. Per coagulazione con alcool metilico ed estrazione con acetone si ottengono 0,07 g di polimero amorfo e 6,40 g (pari ad una resa del 35,6% rispetto al monomero introdotto) di polistirolo isotattico.

Dall'alcool metilico si recuperano 1,00 g di prodotti oleosi.

Esempio 8

Nell'apparecchiatura di reazione descritta precedentemente si introducono sotto azoto 0,00368 moli di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo. A 70°C sotto agitazione, si introducono per lon-

to gocciolamento 0,010 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10 cc di benzolo. Trascorsa un'ora da questa operazione, si introducono 18 g di stirolo e si conduce la reazione per 5 ore a 70°C. Si ottengono 0,09 g di polistirolo amorfo solubile in acetone 0,78 g di prodotti oleosi solubili in alcool metilico e 3,47 g di polimero isotattico, corrispondente ad una conversione del 19,3%.

Esempio 9

Nella solita apparecchiatura di reazione mantenuta in ambiente di azoto, contenente 0,00368 moli di TiCl_4 e 40 cc di benzolo, si introducono a 70° per lento gocciolamento 10 cc di benzolo e 0,010 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Dopo 2 ore dal termine di detta operazione, si introducono 18 g di stirolo e si lascia reagire per 5 ore a 70°C. Vengono isolati, con il sistema già descritto, 0,97 g di prodotti oleosi, 0,20 g di polimero amorfo e 3,30 g di polistirolo isotattico, corrispondente al 18,3% del monomero iniziale.

Esempio 10

In un pallone da 250 cc munito di agitatore, termometro e gocciolatore a rubinetto, immerso in bagno termostatico, mantenuto in ambiente di azoto, si introducono 0,0035 moli di TiCl_4 in 40 cc di tetralina.

Si riscalda alla temperatura di 40°C e si aggiungono per gocciolamento sotto agitazione 0,00945 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10 cc di tetralina. Dopo 2-3 minuti si introducono 18

g di stirolo e si lascia reagire 7 ore a 40°C. Si ottengono con i metodi di separazione già descritti 0,11 g di polistirolo amorfo e 0,73 g di polimero isotattico, pari ad una conversione del 4,05%.

Esempio 11

Nell'apparecchiatura precedentemente descritta si introducono in ambiente di azoto 0,0035 moli di $TiCl_4$ in 40 cc di tetralina. Si riscalda il bagno termostatico a 100°C e si aggiungono sotto agitazione, per lento gocciolamento, 0,00945 moli di $Al(C_2H_5)_3$. Dopo 2-3 minuti si introducono 18 g di stirolo e si conduce la reazione per 7 ore a 100°C.

Si ottengono 1,60 g di polimero amorfo e 8,93 g di polistirolo isotattico, corrispondenti ad una conversione del 49,1%

Esempio 12

Nell'apparecchiatura descritta si introduce in ambiente di azoto 0,0035 moli di $TiCl_4$ in 40 cc di tetralina. Si riscalda a 100°C e si aggiungono lentamente sotto agitazione 0,00945 moli di $Al(C_2H_5)_3$. Si raffredda velocemente portando il bagno termostatico a 40°C e si introducono, 2-3 minuti dopo l'aggiunta dell' $Al(C_2H_5)_3$, 18 g di stirolo. Si lascia reagire a 40°C per 7 ore e si ottengono 0,21 g di polimero amorfo e 3,68 g (20,4%) di polistirolo isotattico.

Esempio 13

Nella solita apparecchiatura mantenuta in ambiente di azoto, viene introdotta una soluzione di 0,0035 moli di $TiCl_4$ in

40 cc di tetralina. Il pallone viene riscaldato a 40°C mediante immersione in bagno ad olio termoregolato e si aggiungono sotto agitazione 10 cc di tetralina contenenti 0,00945 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Si riscalda quindi rapidamente a 100°C e si aggiungono 18 g di stirolo. Dopo 7 ore di reazione a 100°C, si ottengono 4,08 g di polimero amorfo solubile in acetone e 0,75 g di polistirolo isotattico corrispondenti al 4,17% del monomero iniziale.

Esempio 14

Nell'apparecchiatura descritta, mantenuta sotto azoto e riscaldata a 130°C si introducono 0,0035 moli di TiCl_4 in 40 cc di tetralina e, sotto agitazione, per lento gocciolamento, 0,00945 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10 cc di tetralina.

Dopo 2-3 minuti si aggiungono 18 g di stirolo e si lascia procedere la reazione per 7 ore a 130°C. Si ottengono 5,95 g di polimero amorfo e 4,89 g di polistirolo isotattico, corrispondenti ad una conversione del 27,3% rispetto allo stirolo introdotte.

Esempio 15

Nell'apparecchiatura già descritta, mantenuta in atmosfera di azoto secco, vengono introdotti, alla temperatura di 70°C, 40 cc di benzolo contenenti 0,00348 moli di TiCl_4 . Si aggiungono, sotto agitazione con lento gocciolamento, 0,00355 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10 cc di benzolo. ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 1,02$). Si introducono poi 18 g di stirolo

monomero e si lascia procedere la reazione per 7 ore.

Il polimero, dopo i trattamenti di lavaggio ed estrazione precedentemente descritti, risulta costituito da 7,99 g di polistirolo amorfo e 0,19 g di polistirolo isotattico.

Dall'alcol metilico usato per la coagulazione ed il lavaggio del polimero solido si recuperano 5,30 g di prodotti oleosi.

Il polistirolo isotattico formato risulta avere una viscosità intrinseca in tetralina, misurata a $100^{\circ} = 3,37$.

Esempio 16

Nella solita apparecchiatura mantenuta a 70°C vengono introdotti sotto azoto 0,00348 moli di TiCl_4 in 40 cc di benzolo.

Si aggiungono 0,00707 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 10 cc di benzolo, ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2,03$) ed in seguito 18 g di stirolo.

Dopo 7 ore di reazione, si ottengono 4,23 g di prodotti oleosi, 0,54 g di polistirolo amorfo e 0,89 g di polistirolo isotattico, la cui viscosità intrinseca in tetralina a

100°C risulta 4,50.

Esempio 17

Nell'apparecchiatura descritta, mantenuta a 70° in atmosfera di azoto, contenente 0,00348 moli di TiCl_4 in 40 cc di ben-

zolo, si introducono per lento gocciolamento sotto agitazione 0,00885 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2,54$) in

10 cc di benzolo. Si aggiungono 18 g di stirolo, si lascia

procedere la reazione per 7 ore a 70°C e si ottengono, con il procedimento solito di lavaggio ed estrazione, 0,57 g di

prodotti oleosi, 0,14 g di polistirolo amorfo, e 7,17 g di polistirolo isotattico la cui viscosità intrinseca in tetralina a 100°, risulta = 5,40.

Esempio 18

Nella solita apparecchiatura si introducono, in atmosfera di azoto, 0,00348 moli di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo.
Alla temperatura di 70°C si aggiungono 0,0143 moli di $Al(C_2H_5)_3$ ($Al(C_2H_5)_3 / TiCl_4 = 4,11$) in 10 cc di benzolo ed in seguito 18 g di stirolo. Dopo 7 ore di reazione si ottiene un prodotto che comprende 0,85 g di polimeri oleosi e 3,80 g di polistirolo isotattico, la cui viscosità intrinseca in tetralina a 100°C risulta = 3,40.

Esempio 19

Nell'apparecchiatura descritta si introducono in atmosfera di azoto 0,00087 moli di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo. A 70°C si aggiungono 0,0087 moli di $Al(C_2H_5)_3$ in 10 cc di benzolo ($Al(C_2H_5)_3 / TiCl_4 = 10$) ed in seguito 18 g di stirolo monomero. Dopo 7 ore di reazione si ottengono 0,35 g di prodotti oleosi e 0,03 g di polistirolo isotattico, la cui viscosità intrinseca, determinata in soluzione di tetralina a 100°, risulta = 1,75.

Esempio 20

Nell'apparecchiatura descritta, mantenuta a 70°C e in atmosfera di azoto, contenente 0,6 g di $TiCl_4$ in 10 cc di benzolo, si introducono 1,1 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 10 cc di ben-

zolo e successivamente 80 cc di stirolo monomero. Dopo 5 ore di reazione si ottengono, dopo le operazioni di lavaggio e di estrazione descritta, 0,17 g di polimero amorfo solubile in acetone, 0,80 g di bassi polimeri oleosi e 23,90 g di polistirolo isotattico.

R I V E N D I C A Z I O N I

1) Nel procedimento di polimerizzazione dello stirolo ad alti polimeri, mediante impiego di catalizzatori ottenuti da alogenuri a valenza massima di metalli di transizione dei gruppi 4° 5° e 6° del sistema periodico e da composti metallorganici di metalli del 2° e 3° gruppo del sistema periodico stesso, in presenza di un solvente idrocarburico, il perfezionamento che consiste nell'indirizzare la reazione verso la formazione di polimero sostanzialmente isotattico e cristallino, mettendo a contatto i reagenti nell'ordine:

a) alogenuro del metallo di transizione preferibilmente in soluzione nel solvente idrocarburico,

b) composto metallorganico preferibilmente in soluzione nel solvente idrocarburico, stirolo,

c) a temperatura compresa fra 30 e 170°C, preferibilmente fra 70 e 100°C.

2) Procedimento come da riv. 1, in cui si usa alluminio trietile e tetracloruro di titanio.

3) Nel procedimento di polimerizzazione dello stirolo ad

alti polimeri, mediante impiego di catalizzatori ottenuti da tetracloruro di titanio e alluminio trietile, il perfezionamento che consiste nell'indirizzare la reazione verso la formazione con alta velocità di reazione di polimero sostanzialmente isotattico e cristallino usando un rapporto molare fra alluminio trietile e tetracloruro di titanio compreso fra 2 e 3.5.

4) Procedimento come da riv. 1, in cui si prepara prima il catalizzatore per aggiunta della soluzione del composto del metallo di transizione a quella del composto metallorganico, a temperatura compresa fra 70 e 100°C, e si aggiunge poi il catalizzatore allo stirolo da polimerizzare.

5) Procedimento come da riv. 1 in cui lo stirolo viene aggiunto alla soluzione del composto del metallo di transizione contemporaneamente al composto metallorganico.

6) Procedimento come da riv.1, caratterizzato dal fatto che si provoca una diminuzione del peso molecolare del polimero con l'aumentare la temperatura nell'ambito compreso fra 30 e 170°

7) Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che si provoca una diminuzione del peso molecolare del polimero operando con basse concentrazioni del monomero nel solvente inerte.

MILANO,

