

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Carlo Maria Capucci

Data di deposito: 20 giugno 1956

Data di concessione: 5 luglio 1957

Catalizzatori per la produzione di polimeri lineari ad alto peso molecolare delle alfa-olefine
e procedimento per polimerizzare le alfa-olefine con detti catalizzatori

In precedenti brevetti della richiedente è stato rilevato come sia possibile, facendo uso di catalizzatori ottenuti da certi composti dei metalli di transizione e da composti metallorganici, polimerizzare le alfa-olefine ad alti polimeri lineari di struttura regolare.

I composti dei metalli di transizione che, secondo i brevetti suddetti, forniscono i catalizzatori più adatti per la polimerizzazione delle alfa-olefine, sono gli alogenuri, in particolare i cloruri.

È possibile tuttavia impiegare anche certi cloroalcolati, come per esempio i dicloro-di-alcolati di titanio. Usando però cloroalcolati di metalli di transizione in cui la maggioranza delle valenze del metallo è saturata da gruppi alcossidici, come per esempio i monoclorotriaccolati di titanio, si ottengono, come indicato in uno dei brevetti suddetti, bassi rendimenti di polimerizzazione, e i polimeri ottenuti hanno basso peso molecolare e scarsa cristallinità.

Se poi nella preparazione dei catalizzatori si impiegano alcolati di metalli di transizione, la polimerizzazione dà luogo soltanto a tracce di alti polimeri, mentre si formano prodotti a basso peso molecolare.

Nel caso del propilene, per esempio, si ha, con catalizzatori ottenuti da alcolati di titanio, soltanto formazione di dimero (2-metilpentene-1) quando si opera a temperatura superiore a 100°C e, a più

bassa temperatura, di piccole quantità di polimero, costituite prevalentemente da prodotti oleosi, solubili in acetone a caldo.

Nel caso dell'etilene, è noto che i catalizzatori ottenuti da alluminio trietile e alcolati di metalli di transizione portano prevalentemente alla dimerizzazione a butene (v. Wilke, *Angew. Chemie* 68 (1956) n. 8, pag. 306).

Si è ora trovato che, se si conduce la polimerizzazione degli idrocarburi alifatici del tipo $CH_2 = CHR$, in cui R è uguale a H o a un gruppo alchilico, usando catalizzatori ottenuti da composti metallo alchilici o da composti ossigenati, in particolare alcolati, di metalli di transizione, in presenza di una fase solida capace di adsorbire il composto del metallo di transizione ed il monomero da polimerizzare, si ottengono nel caso dell'etilene alti polimeri lineari a struttura regolare e, nel caso delle olefine superiori, miscele di polimeri lineari amorfi e di polimeri isotattici, sempre ad alto peso molecolare, esenti da prodotti a basso peso molecolare del tipo del 2-metilpentene-1.

Più precisamente questi risultati possono essere ottenuti, effettuando la polimerizzazione delle olefine anzi dette con catalizzatori preparati impregnando con composti ossigenati, come per esempio gli alcolati o gli acetilacetoni, dei metalli di transizione, superfici solide ad elevato potere adsorbente; risultati si-

40

45

50

55

60

65

70

mili si ottengono anche impiegando clo-roalcolati, come monoclorotrialcolati di titanio.

5 Si è inoltre trovato con sorpresa che i polimeri solidi amorfi che, nel caso per esempio del propilene costituiscono la parte preponderante del prodotto di poli-
10 merizzazione ottenuto con i catalizzatori anzi detti forniscono, per estrazione a caldo con solvente, frazioni che hanno in generale un peso molecolare molto supe-
15 riore a quello di analoghe frazioni di poli-
20 meri ottenuti con catalizzatori preparati da alogenuri di metalli di transizione.

15 Questi risultati sono dimostrati chia-
20 ramente nella tabella 3, nella quale sono esposti i risultati del frazionamento di un polimero del propilene preparato con catalizzatori da tetracloruro di titanio e al-
25 uminio trietile e di un polimero del propi-
30 lone stesso, ottenuto con un catalizzatore preparato a partire da un alcoolato di ti-
tanio supportato, sempre con alluminio trietile.

25 Con i catalizzatori che fanno oggetto del presente trovato risulta quindi possi-
30 bile ottenere polimeri lineari amorfi delle alfa-olefine aventi pesi molecolari su-
35 periori a quelli ottenibili con i catalizza-
tori precedentemente descritti. Ciò può essere particolarmente interessante, dato che polimeri amorfi, a peso molecolare molto elevato, possono trovare importanti applicazioni nel campo della preparazione degli elastomeri.

35 I catalizzatori che costituiscono un oggetto del presente trovato vengono pre-
40 parati, come accennato, impregnando un supporto solido avente una grande super-
ficie, sia sotto forma di polvere finemente macinata, sia sotto forma di granuli, con una soluzione idrocarburica di un alcoolato o di un acetilacetato di un metallo di transizione; in particolare si possono
45 usare alcoolati di titanio, alcoolati di va-
nabile, acetilacetato di vanadio o di cromo. Il materiale di supporto, preferi-
50 bilmente di tipo acido, può essere costi-
tuito da silice, da allumina o da miscele silice-allumina, quali certi catalizzatori di cracking.

55 Mettendo a contatto un alcoolato di un metallo di transizione con un materia-
60 le di supporto di questo tipo si nota che viene messa in libertà una certa quantità di alcole; ciò fa supporre che abbia luogo una reazione fra l'alcoolato e il supporto.

65 Il catalizzatore si può formare diret-
tamente nell'apparecchio di polimerizza-
70 zione, facendo reagire il supporto con

l'alcoolato del metallo di transizione e aggiungendo quindi la soluzione del me-
tallo alchile, oppure si può fare assorbi-
75 re prima l'alcoolato sul supporto in atmo-
sfera di azoto, introducendo quindi la
80 massa nell'apparecchio di polimerizza-
zione, dove la si pone a contatto con il metallo-alchile.

70 Il valore del rapporto tra alcoolato del metallo di transizione e supporto ha una notevole influenza, sia sulla resa in po-
75 limero per grammo di catalizzatore, sia sul tenore in amorfo del prodotto di poli-
80 merizzazione.

75 In particolare, usando alcoolato di titanio, si è trovato che la quantità di polimero ottenibile impiegando una certa quantità di alcoolato cresce col crescere della quantità di supporto, o comunque col crescere della superficie adsorbente sulla quale viene disperso l'alcoolato.

80 Come illustrato nella tabella 4, au-
mentando, a parità di altri fattori, la quantità di supporto, aumenta la percentu-
85 ale di amorfo nel prodotto di polimeriz-
zazione. Ciò permette di regolare entro certi limiti le proporzioni del polimero amorfo e isotattico nel prodotto stesso.

85 Catalizzatori del tipo rivelato nel pre-
sente brevetto si prestano particolarmente,
90 quando si usi un supporto granulare, alla realizzazione di un processo di polime-
rizzazione continuo.

90 All'uopo si può condurre la polimeriz-
zazione facendo circolare una soluzione
95 del monomero su un catalizzatore fisso disposto in adatto apparecchio di reazione, separando quindi dopo ogni passaggio il polimero formato, per precipitazione.

100 Il polimero ottenuto in questo modo
contiene solo piccole quantità di prodotti inorganici, e ciò costituisce un vantag-
gio non indifferente.

105 Particolarmente interessante è poi il risultato ottenibile con i catalizzatori ora rivelati, che i polimeri ottenuti sono esenti da prodotti clorurati. I prodotti clorurati possono infatti per idrolisi dare luogo a formazione di acido cloridrico che, sviluppandosi nel corso della lavorazione dei prodotti, può provocare vari inconve-
110 nienti, come la corrosione dell'attrezza-
tura e degli stampi ecc. Questi incon-
venienti risultano del tutto eliminati quan-
do si usino catalizzatori esenti da cloruri.

115 La polimerizzazione viene di solito
effettuata in presenza di solventi idro-
carburici, come l'eptano o il benzolo, che risultino inerti nelle condizioni di poli-
120 merizzazione.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

TABELLA 1

Polimerizzazione del propilene con catalizzatore da alcolati di titanio e alluminio trietile in assenza ed in presenza di supporto

	Catalizzatore			Condiz. polimeriz.			Prodotto ottenuto		Frazionamento del prodotto ottenuto										
	Al(C ₂ H ₅) ₃ moli	Ti(OR) ₄ moli	Al(C ₂ H ₅) ₃ Ti(OR) ₄	eptano cm ³	Temp/ °C	P iniz. atm.	g totali	convers. %	2-metilpen- tene-1 %	Estratto acetonic %	Estratto Etereo			Estratto Eptanico			Residuo		
											%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.
Senza supporto:																			
Prova 1	0,05	0,0005	100	200	100- -150	60	6	2	99	tracce	0	—	—	0	—	—	0	—	—
» 2	0,10	0,002	50	200	160	30	6	3	tracce	59,6	32,7	0,37	7200	5,75	0,71	18800	1,95	—	—
» 3	0,15	0,006	25	600	130	160	55	32	99	tracce	0	—	—	0	—	—	0	—	—
» 4	0,10	0,004	25	250	82	30	2	1	tracce	99	0	—	—	0	—	—	0	—	—
» 5	0,10	0,04	2,5	500	160	27	5,4	1,64	tracce	96,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Con supporto:																			
Esempio 1	0,10	0,02	5	1000	95	18,5	44,0	19,8	tracce	14,0	44,5	1,47	57600	12,5	3,60	226000	29,2	5,20	400000
» 2	0,10	0,02	5	500	95	30,0	45,0	29,5	tracce	9,15	43,9	1,10	37000	19,6	2,25	112000	28,0	3,85	251000
» 13	0,05	0,005	10	1000	95	12,0	26,0	15,5	assente	5,6	55,3	1,40	52500	18,0	3,80	257000	21,0	5,17	395000
» 6	0,06	0,013	4,6	1000	95	16,5	86	50,2	assente	12,1	53,1	0,71	18800	25,5	2,33	118000	9,3	3,53	220000
» 5	0,10	—	—	1000	90	21	85	54,0	assente	7,5	63,0	0,69	18100	23,2	2,01	94000	6,3	3,20	190000
» 7	0,05	0,01	5	1000	92	15	108	54,5	assente	11,1	70,0	0,69	18100	16,4	2,25	112000	2,5	3,43	210000
» 10	0,06	0,013	4,6	1000	90	10,5	23,6	19,2	assente	20,4	58,0	0,685	17900	19,6	2,34	159000	2,0	—	—
» 12	0,10	0,05	5	1000	90	14,0	28,0	18,0	assente	9,8	83,3	1,42	55000	6,7	3,50	218000	—	—	—

TABELLA 2

Polimerizzazione del propilene con catalizzatore da isopropilato di vanadile e alluminio trietile, in condizioni confrontabili, con supporto e senza supporto

Catalizzatore	Frazionamento del prodotto ottenuto									
	estr. acetonic %	Estratto Etereo			Estratto Eptanico			Residuo		
		%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.
Senza supporto	96	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Con supporto secondo l'esempio 8	39,0	14,7	0,29	5000	16,8	0,49	10700	29,5	2,3	115000

[η] viscosità intrinseca, determinata in soluzione di tetralina a 135° C.

TABELLA 3

Frazionamento di polimeri del propilene ottenuti in condizioni confrontabili usando catalizzatori ottenuti da $TiCl_4$ e alluminio trietile, oppure da alcolati supportati e alluminio trietile

Catalizzatore	Frazionamento del prodotto ottenuto									
	acetonic %	Etereo			Eptanico			Residuo		
		%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.
Polipropilene ottenuto con catalizzatori a base di $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$	9,4	38,4	0,46	10000	24,6	0,77	21500	27,6	2,24	110000
Polipropilene ottenuto con alcolato di titanio supportato e $Al(C_2H_5)_3$ secondo l'esempio										
1	14,0	44,3	1,47	57600	12,5	3,60	226000	29,2	5,20	400000
2	9,15	43,9	1,10	37000	19,1	2,25	112000	28,0	3,85	251000
3	13,9	41,9	1,34	50000	20,2	3,30	197000	24,0	4,80	355000
4	5,6	55,3	1,40	52500	18,0	3,80	257000	21,0	5,17	395000

TABELLA 4

Dipendenza della conversione e della composizione del prodotto di polimerizzazione dalla dispersione del catalizzatore su uno stesso tipo di supporto

Prove es.	g supporto titanio isopropilato	Conversione	Frazionamento del polimero ottenuto									
			Estratto acetonic %	Estratto Etereo			Estratto Eptanico			Residuo		
				%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.	%	[η]	P.M.
1	2,50	20	14,0	44,5	1,47	57600	12,5	3,60	226000	29,2	5,20	400000
2	3,33	28,5	9,15	43,9	1,10	37000	19,1	2,25	112000	28,0	3,85	251000
6	25,00	50,2	12,1	63,0	0,71	18800	25,5	2,33	118000	9,3	3,53	220000
5	33,30	54,5	7,5	63,0	0,69	18100	23,2	2,01	94000	6,3	3,20	130000

Nelle tabelle che precedono sono illustrati rispettivamente:

5 *Tabella 1* - L'andamento della polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da un alcoolato di titanio e da alluminio trietile, con e senza supporto.

10 *Tabella 2* - L'andamento della polimerizzazione del propilene con un catalizzatore ottenuto da isopropilato di vanadile e alluminio trietile, con e senza supporto.

15 *Tabella 3* - La differenza nella composizione dei polimeri ottenuti, a parità di altre condizioni usando tetracloruro di titanio o tetraisopropilato di titanio supportato nella preparazione del catalizzatore.

20 *Tabella 4* - L'andamento della conversione e le variazioni nella composizione del polimero in dipendenza del grado di dispersione del catalizzatore su di un determinato tipo di supporto.

25 Negli esempi che seguono viene illustrata con maggior dettaglio la realizzazione del presente trovato.

Esempio 1.

30 In un autoclave a scosse della capacità di 2080 cm³ vengono introdotti g 15 di una massa di supporto contenente silice e allumina in un rapporto in peso di 9:1 finemente macinata e previamente attivata in muffola a 550°C. Nell'autoclave, opportunamente deaerato, si introduce poi una soluzione di g 6 di tetraisopropilato di titanio in 100 cm³ di pentano. Si scalda l'autoclave alla temperatura di 55°C per circa 30' e si allontana poi, nel vuoto di 20 mm, il solvente e l'isopropanolo presenti.

40 Si introducono poi una soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 1000 cm³ di eptano e g 256 di una miscela di propilene e propano contenente l'88% di propilene. Si scalda, agitando, alla temperatura di 90°C per circa 10 ore. Dopo questo tempo si scaricano i gas che non hanno reagito e il prodotto ottenuto, che viene depurato dai composti metallorganici presenti mediante vigorosa agitazione in presenza di acqua acida per HCl.

55 Si separano poi le due fasi, e da quella eptanica si coagula completamente il polimero presente, che contiene il supporto, mediante addizione di metanolo e acetone.

60 Il polimero ottenuto viene separato dal supporto mediante successive dissoluzioni in tetralina e coagulazione in

acetone e metanolo.

Si isolano in tal modo g 44 di polimero puro del propilene, che vengono poi frazionati per estrazione a caldo con solventi, impiegando nell'ordine: acetone, etere, eptano.

L'estratto acetoneo corrisponde al 14,0% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi e semi solidi a basso peso molecolare.

L'estratto etero corrisponde al 44,3% ed è costituito da polipropilene solido, amoro all'esame ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. In tetralina a 135°C la viscosità intrinseca è di 1,47, corrispondente a un peso molecolare di 57.600.

L'estratto eptanico corrisponde al 12,5%, ed è costituito da polipropilene parzialmente cristallino all'esame ai raggi X (circa il 15%).

Questa frazione ha viscosità intrinseca di 3,60 (peso molecolare circa 226.000).

Il residuo all'estrazione corrisponde al 29,2% del polimero totale e risulta cristallino all'esame ai raggi X.

Presenta una viscosità intrinseca di 5,20 (peso molecolare circa 400.000).

Esempio 2.

90 In un autoclave a scosse della capacità di 1780 cc. vengono introdotti g 20 di supporto, come quello dell'esempio 1, in granuli (aventi diametro di circa 2-3 mm.), previamente calcinato in muffola a circa 500°C.

95 Nell'autoclave, opportunamente deaerato, si introduce una soluzione di g 6 di tetraisopropilato di titanio in 100 cc. di pentano.

100 Si scalda l'autoclave a 50°C per circa 30', poi nel vuoto di 20 mm. si allontano solvente e isopropanolo. Si introduce successivamente una soluzione di 11,4 g di Al(C₂H₅)₃ in 1000 cc. di n-eptano e g 182 di una miscela di propilene e propano, contenente l'88% di propilene. Si scalda agitando alla temperatura di 95°C per circa 10 ore e si scarica poi il prodotto di reazione.

105 Per decantazione e lavaggio con n-eptano si separa il supporto dal polimero. Questo si depura dapprima con H₂O e HCl dai prodotti inorganici presenti, provenienti dalla decomposizione del catalizzatore, e dalla fase eptanica si precipita il polimero, mediante aggiunta di metanolo e acetone.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Si ottengono 45 g circa di polimero del propilene, con una conversione di circa il 29% del monomero impiegato.

5 Il polimero puro così ottenuto viene frazionato per estrazione a caldo con solventi impiegando successivamente: acetone, etere, eptano, toluolo.

10 L'estratto acetoneo corrisponde al 9,15% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare.

15 L'estratto etero corrisponde al 43,9% ed è costituito da polipropilene solido amorfo all'esame ai raggi X, avente aspetto di elastomero non vulcanizzato. Questa frazione, in tetralina a 135°C, presenta una viscosità intrinseca di 1,10, pari a un peso molecolare di circa 37.000.

20 L'estratto eptanico costituisce il 19,1%, ed è costituito da polipropilene parzialmente cristallino all'esame ai raggi X (circa il 20%). Questa frazione presenta una viscosità intrinseca di 2,25 (peso molecolare circa 112.000).

25 L'estratto toluenico, che praticamente corrisponde a tutto il residuo all'estrazione con eptano, presenta una viscosità intrinseca di 3,85 (peso molecolare circa 251.000).

30 *Esempio 3.*

35 In un autoclave ruotante della capacità di 2000 cc, tale da poter funzionare come mulino a palle, si introducono 6 sfere di acciaio inossidabile (diametro 1 pollice) e, in atmosfera di azoto, g 3 di una massa di contatto, come quella dell'esempio 1, previamente calcinata in muffola a circa 500°C.

40 Nell'autoclave chiuso e deareato, si introduce poi una soluzione di g 3 di monocloro-tributilato di titanio in 100 cc. di pentano.

45 Si scalda l'autoclave, mantenendo in agitazione per circa 30', poi nel vuoto di 20 mm. si allontana il solvente e l'isopropanolo. Si introduce quindi una soluzione di 5,7 g (0,05 moli) di alluminio trietile in 1000 cm³ di n-eptano.

50 Si rimette in agitazione l'autoclave e si porta la temperatura a circa 90°C. Dopo 15 minuti dalla introduzione dell'alluminio trietile, si aggiunge una miscela di 150 g di propilene e propano, contenente l'88% di propilene.

55 Si mantiene l'autoclave in agitazione a 90°C per circa 18 ore.

60 Si scarica il gas che non ha reagito e il prodotto della polimerizzazione, che

viene depurato nel modo indicato nell'esempio 1.

Si ottengono così 24,5 g di polimero.

Questo viene frazionato per estrazione a caldo con solventi usando: acetone, etere, eptano. 65

L'estratto acetoneo corrisponde al 13,9 del polimero ed è costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare. 70

L'estratto etero corrisponde al 41,9%, ed è costituito da polipropilene amorfo all'esame con i raggi X, avente aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

Questa frazione presenta, in tetralina a 135°C, viscosità intrinseca di 1,34 (peso molecolare circa 50.000). 75

L'estratto eptanico corrisponde al 20,20% ed è costituito da polimero parzialmente cristallino. 80

Questa frazione ha viscosità intrinseca di 3,30, pari ad un peso molecolare di circa 197.000.

Il residuo (24,0%) è altamente cristallino e presenta un peso molecolare molto elevato. 85

Esempio 4.

In un autoclave a scosse della capacità di 435 cm³ vengono introdotti 20 g di supporto granulare della composizione indicata nell'esempio 1, previamente calcinato in muffola a circa 500°C. 90

Si elimina l'aria e si aggiunge una soluzione di g 3 di monocloro-tributilato di titanio in 50 cc. di pentano. 95

Si scalda l'autoclave a 50°C per circa 30', e poi nel vuoto di 20 mm. di allontana il solvente. Si introduce quindi una soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 200 cc. di n-eptano e g 85 di una miscela di propilene e propano contenente l'88% di propilene. 100

Si scalda agitando a 95°C per 24 ore, e si scarica il prodotto di reazione. 105

Si depura e precipita il polimero come nell'esempio 2, ottenendo g 42,4 di polimero puro, con una conversione di circa il 57% del monomero impiegato.

Il polimero viene frazionato per estrazione a caldo, impiegando nell'ordine: acetone, etere, eptano. 110

L'estratto acetoneo corrisponde al 30,4% del polimero totale e risulta costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare. 115

L'estratto etero corrisponde al 33,2% e risulta amorfo all'esame ai raggi X; la sua viscosità intrinseca in tetralina a 120

135°C è 0,90, pari a un peso molecolare di circa 27.400.

5 L'estratto eptanico costituisce il 19% del polimero totale. Si presenta parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, ha una viscosità intrinseca di 1,50 (peso molecolare circa 59.000).

10 Il residuo (12,4%) è costituito da polimero altamente cristallino ed a elevato peso molecolare.

Esempio 5.

15 100 g di supporto granulato, come quello dell'esempio precedente, sono posti a ricadere sotto azoto in un pallone, con una soluzione al 3% di titanio tetraisopropilato in n-eptano anidro, per circa 1 h.

20 Si distilla quindi il solvente sotto un vuoto di 20 mm. e si lava varie volte con eptano anidro la massa ottenuta, costituita da granuli impregnati con l'alcolato di titanio.

25 In tal modo viene asportato completamente l'eccesso di tetraisopropilato e la massa residua rivela all'analisi un contenuto di titanio del 1,77%.

30 La massa viene posta in un autoclave a scosse della capacità di 1780 cm³. Nell'autoclave deareato si introduce successivamente una soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 1000 cc. di n-eptano, e quindi g 180 di una miscela propilene-propano contenente l'88% di propilene. L'autoclave è posto in agitazione e la temperatura è mantenuta sui 90°C.

35 Dopo 12 ore l'autoclave viene scaricato e il polimero depurato e separato (come indicato nell'esempio 2).

40 In tal modo si ottengono g 85 di polimero puro che ha l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

45 La resa rispetto al monomero è di circa il 54%.

Il polimero puro così ottenuto viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, impiegando successivamente: acetone, etere, eptano.

50 L'estratto acetoneico corrisponde al 7,5% del polimero ottenuto, ed è costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare.

55 L'estratto eterico corrisponde al 63,0% ed è costituito da polipropilene solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato; questa frazione presenta, in soluzione di tetralina a 135°C, una viscosità intrinseca di 0,69 (peso molecolare circa 18.100).

L'estratto eptanico costituisce il 23,2% del polimero totale.

È parzialmente cristallino (circa il 30%) all'esame con i raggi X, presenta una viscosità intrinseca di 2,01 (peso molecolare circa 94.000).

Il residuo (6,3%) è altamente cristallino, ha una viscosità intrinseca di 3,20 (peso molecolare circa 190.000).

Esempio 6.

75 In un autoclave a scosse della capacità di 2000 cc. si introducono 100 g di catalizzatore in granuli a base di silice e allumina, della composizione data negli esempi precedenti, previamente calcinato in muffola alla temperatura di 500°C. Nell'autoclave chiuso e deareato si introduce poi una soluzione di 4 g. di tetraisopropilato di titanio in 100 cc. di eptano. Si scalda l'autoclave, mantenendolo in agitazione, alla temperatura di 70°C, per circa 30 minuti. Poi, nel vuoto di 20 mm, si allontanano il solvente e l'isopropanolo messo in libertà.

80 Si introduce quindi una soluzione di 0,06 moli di alluminio trietile in 1000 cm³ di n-eptano. Si rimette in agitazione l'autoclave scaldandolo sino a 95°C e, dopo 10 minuti, si aggiungono 195 g di una miscela propilene-propano contenente l'88% di propilene. Si mantiene l'autoclave in agitazione per 12 ore alla temperatura di 95°C. Si depura il polimero ottenuto come indicato nell'esempio 2, e si ottengono 86 g. di polipropilene, con una conversione di circa il 50,2%. Il polimero viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, impiegando successivamente: acetone, etere, eptano.

L'estratto acetoneico corrisponde al 12,1% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi semisolidi a basso peso molecolare.

105 L'estratto eterico corrisponde al 53,1% ed è costituito da polipropilene solido, amorfo all'esame ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione, in tetralina a 135°C, presenta una viscosità intrinseca di 0,71; corrispondente a un peso molecolare di circa 18.800.

115 L'estratto eptanico costituisce il 25,5% del polimero: è parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, presenta una viscosità intrinseca di 2,33 (peso molecolare circa 118.000).

120 Il residuo (9,3%) è costituito da prodotto altamente cristallino, ha una vi-

scosità di 3,53 (peso molecolare circa 220.000).

Esempio 7.

5 In un autoclave della capacità di 2000 cm³, con agitatore ad elica; si introducono 100 g. del supporto in grani indicato negli esempi precedenti, previamente calcinato in muffola.

10 Nell'autoclave chiuso e deareato si introduce quindi una soluzione di g. 3 di titanio tetraisopropilato in 100 cc. di n-eptano. Si mette in moto l'agitatore e si porta la temperatura a 60°C. Dopo circa 15 1 ora di allontanamento del solvente in vuoto di 20 mm. Si aggiungono quindi una soluzione di g. 5,7 (0,05 moli) di alluminio trietile in 1000 cc. di n-eptano, e successivamente g. 225 di una miscela di propilene-propano contenente l'88% di propilene. Si agita per 24 ore, mantenendo la temperatura a 92°C.

25 Dopo questo tempo si scarica il gas che non ha reagito e il prodotto della polimerizzazione, che viene depurato e separato come indicato nell'esempio 2. Si ottengono g. 108 di polimero puro del propilene, con una conversione di circa il 54,5%.

30 Il polimero viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, impiegando nell'ordine: acetone, etere, eptano.

35 L'estratto acetoneo corrisponde all'11,1% del prodotto ottenuto, ed è costituito da polimero oleoso o semisolido a basso peso molecolare.

40 L'estratto eterico corrisponde al 70%, ed è costituito da un prodotto solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione presenta, in soluzione di tetralina a 135°C, una viscosità intrinseca di 0,69, corrispondente ad un peso molecolare di circa 18.100.

45 L'estratto eptanico corrisponde al 16,4%, è parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, ha una viscosità intrinseca di 2,25, pari ad un peso molecolare di circa 112.000.

50 Il residuo (2,5%) è altamente cristallino all'esame con i raggi X, ha una viscosità intrinseca di 3,43, pari ad un peso molecolare di circa 210.000.

55 *Esempio 8.*

60 In un autoclave a scosse della capacità di 435 cm³ si introducono g. 50 del supporto granulato usato negli esempi precedenti, previamente calcinato in muffola.

Dopo eliminazione dell'aria, si aggiunge una soluzione di 0,02 moli di isopropilato di vanadile, VO(OC₃H₇)₃, in 100 cc. di pentano. Si scalda l'autoclave, mantenendolo in agitazione, per 30' a 60°C e si allontana il solvente nel vuoto di 20 mm.

Si introduce quindi una soluzione di g. 5,7 (0,05 moli) di (C₂H₅)₃ in 200 cc. di n-pentano e si porta la temperatura a 90°C. Successivamente si aggiungono g. 90 di una miscela di propilene-propano contenente l'88% di propilene.

Si scalda agitando a 90°C per 24 ore e si scarica poi il prodotto di reazione. Si depura il polimero ottenuto come indicato nell'esempio 2, e si hanno 31 g. di polimero del propilene, con una conversione del 39,3%.

Il prodotto puro così ottenuto viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, impiegando nell'ordine: acetone, etere; eptano.

L'estratto acetoneo corrisponde al 39% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare.

L'estratto eterico corrisponde al 14,7% ed è costituito da polipropilene solido, amorfo all'esame con i raggi X. Questa frazione, in tetralina a 135°C, presenta una viscosità intrinseca di 0,29, pari ad un peso molecolare di circa 5.000.

L'estratto eptanico costituisce il 16,8% del polimero totale; è costituito da polipropilene parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, avente una viscosità intrinseca di 0,49, cioè un peso molecolare di circa 10.700.

Il residuo (29,5%) è altamente cristallino, presenta viscosità intrinseca di 2,3 pari ad un peso molecolare di circa 115.000.

Esempio 9.

In un autoclave a scosse della capacità di 435 cm³ sono posti g. 8 di un gele di SiO₂ in grani previamente calcinato per alcune ore a 500°C.

Nell'autoclave deareato si aggiunge poi una soluzione di g. 3 di TiCl(OC₄H₉)₃ in 80 cc. di pentano. Si scalda per 30' a 50°C e si allontana il solvente in vuoto di 20 mm. Si aggiunge poi una soluzione di g. 5,7 (0,05 moli) di alluminio trietile in 200 cc. di n-eptano e, dopo aver portato la temperatura a 90°C, una miscela di g. 105 di propilene-propano contenente l'88% di propilene.

Si agita per 24 ore, mantenendo la tem-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- peratura a 90°C, e si scarica il prodotto di reazione. Dopo depurazione come nell'esempio 2, si ottengono g. 24,2 di polipropilene che vengono frazionati per estrazione a caldo con solventi, impiegando successivamente: acetone, etere, eptano. 5
- L'estratto acetoneo corrisponde al 25,2% ed è costituito da prodotti oleosi semisolidi a basso peso molecolare. 10
- L'estratto etero corrisponde al 38%. È costituito da un prodotto solido, amorfo all'esame con i raggi X, e ha l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione presenta, in soluzione di tetralina a 135°C, una viscosità intrinseca di 0,765, corrispondente ad un peso molecolare di circa 21.100. 15
- L'estratto eptanico corrisponde al 24,1%, è parzialmente cristallino all'esame con i raggi X e presenta una viscosità intrinseca di 1,32, corrispondente a un peso molecolare di circa 48.500. 20
- Il residuo è costituito da prodotto altamente cristallino e ad alto peso molecolare. 25
- Esempio 10.*
- In un autoclave a scosse della capacità di 2000 cm³ sono posti g. 50 di un gelo di SiO₂ in granuli previamente calcinato per alcune ore. 30
- Nell'autoclave deareato si introduce quindi una soluzione di g. 4 di titanio tetraisopropilato in 100 cc. di pentano. Si scalda per 1 ora circa a 170°C e si allontana il solvente in vuoto di 20 mm. 35
- Si aggiunge poi una soluzione di g. 6,8 (moli 0,06) di alluminio trietile in 1000 cc. di n-eptano e si porta la temperatura a 90°C. 40
- Si introduce successivamente una miscela di 140 g. di propilene-propano contenente l'88% di propilene. Si agita per 12 ore, mantenendo la temperatura a 90°C, e si scarica il prodotto di reazione. 45
- Il polimero ottenuto si depura come nell'esempio 2, e si ottengono g. 23,6 di polipropilene puro. Il prodotto viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, impiegando nell'ordine: acetone, etere, eptano. 50
- L'estratto acetoneo corrisponde al 20,4% del prodotto ed è costituito da sostanze oleose semisolide a basso peso molecolare. 55
- L'estratto etero corrisponde al 58,0%. È costituito da prodotto solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione, in soluzione di tetralina a 135°C, presenta una viscosità intrinseca di 0,69, pari ad un peso molecolare di circa 18.000. 65
- Il residuo di tale estrazione (19,6%) è praticamente quasi tutto solubile in eptano e presenta una viscosità intrinseca di 2,34, corrispondente ad un peso molecolare di circa 160.000. 70
- Esempio 11.*
- In un autoclave rotativo della capacità di 2000 cm³, tale da funzionare come un mulino a palle, si introducono g. 4 di una massa a base di silice e allumina della composizione indicata nell'esempio 1 previamente calcinata in muffola a circa 500°C. Nell'autoclave chiuso e deareato si aggiunge poi una soluzione di g. 3 di tetraisopropilato di titanio in 100 cc. di benzolo. Si scalda l'autoclave, mantenendolo in agitazione, alla temperatura di 50°C per circa 12 ore. Poi, nel vuoto di 20 mm, si allontana il solvente. Si introduce quindi una soluzione di g. 5,7 (0,05 moli) di alluminio trietile in 1000 cc. di benzolo, e g. 200 di una miscela di propilene-propano contenente l'88% di propilene. Si mantiene l'autoclave in agitazione, alla temperatura di 92°C, per circa 20 ore. 75
- Dopo questo tempo si scarica il gas che non ha reagito e il prodotto della polimerizzazione. Il polimero ottenuto viene depurato e separato dal supporto come indicato nell'esempio 1. Il polimero puro così ottenuto ammonta a g. 21,5, e viene frazionato per estrazione a caldo con solventi, impiegando successivamente: acetone, etere, eptano. 80
- L'estratto acetoneo corrisponde al 17,4% ed è costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare. 85
- L'estratto etero corrisponde al 46,7%; è solido ed amorfo all'esame con i raggi X e presenta l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Questa frazione, in soluzione di tetralina a 135°C, ha una viscosità intrinseca di 1,26, corrispondente a un peso molecolare di circa 45.300. 90
- L'estratto eptanico corrisponde all'11,9%, è parzialmente cristallino all'esame con i raggi X; ha una viscosità intrinseca di 2,50, cioè un peso molecolare di circa 130.000. 95
- Il residuo (2,5%) è costituito da prodotto altamente cristallino e ad alto peso molecolare. 100
- 105
- 110
- 115
- 120

Esempio 12.

5 In un autoclave rotativo della capacità di 2000 cm³, capace di funzionare come mulino a palle, sono poste 6 sfere di acciaio inossidabile (diametro 1 pollice) e g. 8 di Al₂O₃ in polvere, previamente calcinata in muffola per alcune ore a 450°C.

10 Nell'autoclave chiuso e deareato è poi introdotta una soluzione contenente g. 3 di titanio tetraisopropilato in 100 cc. di eptano.

15 Si scalda l'autoclave, mantenendolo in agitazione, alla temperatura di 50°C, per circa 30'. Poi, in vuoto di 20 mm, si allontana il solvente.

20 Si introduce quindi una soluzione di g. 5,7 di alluminio trietile in 1000 cc. di n-eptano e, dopo 10', g. 180 di una miscela propilene-propano contenente l'88% di propilene.

Si mantiene l'autoclave in agitazione alla temperatura di circa 90°C, per 18 ore.

25 Poi si scarica il gas che non ha reagito e il prodotto della polimerizzazione, che viene depurato e separato dal supporto, come indicato nell'esempio 1.

30 Si ottengono in tal modo g. 28 di polimero puro del propilene, che vengono frazionati, per estrazione a caldo con solventi, impiegando successivamente: acetone, etere, eptano.

35 L'estratto acetoneico corrisponde al 9,8% del polimero totale ed è costituito da prodotti oleosi e semisolidi a basso peso molecolare.

40 L'estratto etere corrisponde all'83,3%, è solido, amorfo all'esame con i raggi X e ha aspetto di elastomero non vulcanizzato. In soluzione di tetralina a 135°C ha una viscosità intrinseca di 1,42 (peso molecolare circa 55.000).

45 L'estratto eptanico corrisponde al 6,7%. È parzialmente cristallino, ed ha una viscosità intrinseca di 3,50 (peso molecolare circa 218.000).

Non è presente residuo all'estrazione eptanica.

50 Esempio 13.

55 In un autoclave rotativo della capacità di 2000 cc, capace di funzionare come mulino a palle, sono posti g. 9 di SiO₂, attivata in muffola a 400°C. I granuli di SiO₂ vengono in tal modo finemente macinati.

60 Viene poi introdotta una soluzione di g. 1,4 di titanio tetraisopropilato in 100

cc. di n-eptano.

L'autoclave è scaldato sui 50°C e il solvente viene parzialmente allontanato nel vuoto di 20 mm.

Si introduce successivamente una soluzione di g. 5,7 di Al(C₂H₅)₃ in 1000 cc. di n-eptano, e g. 170 di una miscela propilene-propano con l'88% di propilene.

L'autoclave è scaldato, in rotazione, per 12 ore alla temperatura di 95°C.

Dopo questo tempo si scarica il gas che non ha reagito e i prodotti della reazione.

75 Procedendo come indicato nell'esempio 1, si isolano g. 26,0 di polimero del propilene che vengono poi frazionati per successive estrazioni a caldo con solventi impiegando nell'ordine: acetone, etere, eptano.

L'estratto acetoneico, che comprende prodotti a basso peso molecolare, corrisponde al 5,6% del polimero totale.

L'estratto etereo corrisponde al 55,3%. Risulta amorfo all'esame con i raggi X e ha l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

In soluzione di tetralina a 135°C presenta una viscosità intrinseca di 1,40, pari ad un peso molecolare di circa 52.500.

L'estratto eptanico corrisponde al 18%, è parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, ha una viscosità intrinseca di 3,90, cioè un peso molecolare di circa 257.000.

95 Il residuo (21%) è altamente cristallino, ha una viscosità intrinseca di 5,17, pari ad un peso molecolare di circa 395.000.

Esempio 14.

100 In un autoclave a scosse della capacità di 2000 cc. sono introdotti g. 50 di un supporto granulato costituito da silice e allumina nel rapporto in peso 9:1.

105 Questo supporto era stato precedentemente calcinato per alcune ore in muffola.

Nell'autoclave chiuso e deareato è poi introdotta una soluzione di g. 1 di acetilacetato di vanadio in 50 cm³ di benzolo.

Si scalda l'autoclave in agitazione a 50°C per 30'. Poi, in vuoto di 20 mm, si allontana il solvente.

115 Successivamente si introduce una soluzione di g. 5,7 di alluminio trietile in 1000 cc. di n-eptano, e, dopo alcuni minuti, g. 180 di una miscela propilene-propano con l'88% di propilene.

120 Si mantiene l'autoclave in agitazione

a 90° per 18 ore.

Poi si scarica il gas che non ha reagito e si depura al solito modo il prodotto di reazione.

5 Si hanno in tal modo g. 12 di polimero del propilene, che sono sottoposti a estrazione frazionata a caldo con acetone, etere, eptano.

10 L'estratto acetoneo corrisponde al 40,0% del polimero totale.

È costituito da prodotti semisolidi a basso peso molecolare.

15 L'estratto etero corrisponde al 26,0%; è solido e amorfo all'esame ai raggi X. La sua soluzione in tetralina a 135°C ha viscosità intrinseca di 0,28, corrispondente a un peso molecolare di circa 4.800.

20 L'estratto eptanico (26%) è parzialmente cristallino ai raggi X, ed ha una viscosità intrinseca di 0,54, pari ad un peso molecolare di circa 12.800.

25 Il residuo (9%) è costituito da polipropilene cristallino ad alto peso molecolare.

Esempio 15.

30 In un autoclave munito di agitatore ad elica, della capacità di 2000 cc, si introducono g. 120 di granuli della massa usata nell'esempio precedente calcinata per alcune ore in muffola a circa 500°C.

35 Nell'autoclave chiuso e deareato si introduce una soluzione di g. 2 (0,007 moli) di titanio tetraisopropilato in 200 cc. di n-eptano.

40 Si scalda l'autoclave mantenendolo in agitazione alla temperatura di 50°C per circa 2 ore, poi, nel vuoto di 20 mm, si allontana il solvente presente. Si introduce quindi una soluzione di 5,7 g. (0,05 moli) di alluminio trietile in 800 cc. di n-eptano. Dopo 15' viene introdotto, alla

45 temperatura di circa 60°C, etilene in modo continuo, mantenendo una pressione di 10 atm. Dopo circa 6 ore si cessa l'alimentazione del monomero e si scaricano i gas che non hanno reagito, nei quali non risultano presenti olefine superiori, in particolare butene.

50 Procedendo in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti, si isolano circa 100 g. di polietilene avente viscosità intrinseca, in soluzione di tetralina a 135°C, di 13,2.

55 Anche nei prodotti di reazione non si riscontra la presenza di bassi polimeri dell'etilene.

60 Operando in condizioni analoghe a

quelle sopradescritte, ma in assenza di supporto, la reazione conduce prevalentemente a formazione di butene-1.

Esempio 16.

In un autoclave della capacità di 2000 cm³, munito di agitatore meccanico e di camicia di riscaldamento a circolazione di fluido, si introducono g. 120 di una massa contenente SiO₂ e Al₂O₃ in rapporto in peso 90:10 e una soluzione di g. 2 (circa 0,007 moli) di titanio tetraisopropilato in 150 cm³ di n-eptano.

70 Si scalda alla temperatura di 55°C e, dopo circa 1 ora, si allontana nel vuoto di 20 mm. il solvente presente. Si aggiunge poi, in atmosfera di azoto, una soluzione di g. 11,4 (0,1 moli) di alluminio trietile in 800 cm³ di n-eptano.

75 Si introduce poi etilene nell'autoclave, mantenendo una pressione di 10 at, per un tempo di circa 4 ore, alla temperatura di 60-65°C. Dopo il tempo suddetto si scaricano a caldo i gas presenti, nei quali viene rilevata la presenza di g. 2 di butene.

80 Operando, in modo analogo a quanto già descritto, si isolano g. 105 di polietilene, che mostri all'esame con i raggi X una cristallinità superiore all'80%.

85 Operando in eguali condizioni, ma in assenza di supporto, si ha formazione di butene e solo di tracce di polietilene.

Esempio 17.

In un autoclave a scosse della capacità di 435 cm³ sono posti 20 g. di supporto granulato contenente silice e allumina in rapporto in peso di 9:1, calcinato in muffola.

100 Nell'autoclave chiuso e deareato si introduce poi una soluzione di g. 3 di tetraisopropilato di titanio in 50 cm³ di n-eptano.

105 Si scalda l'autoclave mantenendolo in agitazione alla temperatura di 50°C per 30', poi in vuoto di 20 mm. si allontana il solvente.

110 Si introduce quindi una soluzione di g. 5,7 di alluminio trietile in 200 cm³ di n-eptano e successivamente 30 g. di pentene-1.

115 Si rimette in agitazione l'autoclave e si porta la temperatura a 90°C. Dopo 12 ore si scarica e si depura al solito il prodotto ottenuto.

120 Si ottengono così g. 10 di prodotto costituito prevalentemente da polimero a-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

morfo oleoso o semisolido a basso peso molecolare.

RIVENDICAZIONI

- 5 1. Catalizzatori atti a promuovere la polimerizzazione di monomeri vinilici, costituiti da un composto di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5° e 6° del sistema periodico, in cui il metallo è legato tramite un atomo di ossigeno a gruppi organici, disperso su di una massa di supporto avente elevata superficie, e da un composto alchilico di un metallo del 2° e 3° gruppo del sistema periodico.
- 10
- 15 2. Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui il composto del metallo di transizione è scelto fra gli alcoolati, gli alogeno-alcoolati e gli acetilacetoni.
- 20 3. Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui il composto del metallo di transizione è scelto fra gli alcoolati, gli alogeno-alcoolati e gli acetilacetoni di titanio e di vanadio.
- 25 4. Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui il composto metallo alchilico è un alluminio alchile.
- 30 5. Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui la massa del supporto è scelta fra silice, allumina e miscele di silice e allumina.
6. Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui il rapporto in peso fra la massa di supporto ed il composto del metallo di transizione è compresa fra 1:1 e 100:1. 35
7. Procedimento per la preparazione dei catalizzatori secondo la rivendicazione 1, consistente nel mettere a contatto in assenza d'aria e di umidità una soluzione del composto di transizione in un solvente organico inerte con la massa di supporto in polvere o in granuli previamente calcinata, in modo da impregnare detto supporto con detta soluzione, e nel mettere a contatto quindi la massa così ottenuta, in assenza di aria e di umidità, col composto alluminio-alchilico. 40
8. Procedimento come da rivendicazione 7, in cui la massa di supporto viene messa a contatto con la soluzione del composto del metallo di transizione a temperature comprese fra 50 e 100°C. 45
9. Impiego dei catalizzatori di cui alle rivendicazioni precedenti nella polimerizzazione degli idrocarburi $CH_2 = CHR$, dove R è scelto fra idrogeno e un gruppo alchilico, ad alti polimeri sostanzialmente lineari di struttura regolare. 50
- 55
- 60

Prezzo L. 400