

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE **566630**

- classe

C 08 fi

U 119

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

Inventori designati: Giulio Natta, Mario Farina e Mario Ragazzini

Data di deposito: 25 luglio 1956

Data di concessione: 13 settembre 1957

Procedimento per la polimerizzazione dell'etilene  
ad alti polimeri lineari di elevata cristallinità

Il presente brevetto si riferisce ad un procedimento perfezionato per polimerizzare l'etilene ad alti polimeri lineari di elevata cristallinità e di particolare purezza.

5 E' noto che l'etilene può essere polimerizzato ad alti polimeri lineari mediante l'impiego di catalizzatori ottenuti da certi composti di metalli di transizione, particolarmente i cloruri, per esempio di titanio e di vanadio, e da  
10 composti metallo-organici, per esempio alchili di alluminio e di zinco.

E' noto altresì (vedi ad esempio il brevetto tedesco (domanda di brevetto tedesca Z 4357 IV d/12 o del 7-8-54) e Angew. Chem 68  
15 (1956)306)) che, se si mette a contatto l'etilene con catalizzatori ottenuti da alcoolati di titanio o di altri metalli di transizione e da alluminio alchili, si ottiene sostanzialmente soltanto dimerizzazione a butene, mentre si formano piccole  
20 quantità di alti polimeri.

Si è ora trovato che se si usano catalizzatori di questo stesso tipo, ottenuti cioè da alcoolati di metalli di transizione e da composti metallo-organici variando opportunamente i rapporti  
25 fra i due componenti, si può dirigere la polimerizzazione dell'etilene verso la formazione di alti polimeri, e che con determinati rapporti si può arrivare ad ottenere, in pratica, sostanzialmente soltanto alti polimeri.

30 Come sarà illustrato negli esempi, quando si usino catalizzatori da alluminio alchili e alcoolati di titanio, è opportuno, onde ottenere conversioni elevate dell'etilene in alti polimeri, usare rapporti molari fra alluminio-alchili e alcoolati di titanio superiori a 20.

Il rendimento in polietilene è, a parità di altri fattori, dipendente anche da certe modalità nella preparazione del catalizzatore; particolarmente è opportuno che il catalizzatore sia preparato in assenza di idrocarburi olefinici polimerizzabili che, come risulta dall'esempio 4, un catalizzatore preparato in presenza di etilene favorisce la dimerizzazione piuttosto che la formazione di alti polimeri.

40

Il rendimento in alti polimeri aumenta sensibilmente, come dimostrato dall'esempio 3, con la durata della reazione.

45

Nella polimerizzazione dell'etilene con i catalizzatori che sono oggetto del presente brevetto si possono raggiungere rendimenti molto elevati in polimeri per unità di peso di catalizzatore. Ciò semplifica il procedimento di depurazione del polimero dai residui di catalizzatore. Un particolare vantaggio dell'impiego di catalizzatori ottenuti da alcoolati piuttosto che da cloruri dei metalli di trasmissione è che il polimero non contiene residui inorganici alogenati, che sono sempre presenti quando si impiegano catalizzatori a base di cloruri, e che possono essere di disturbo nei processi di lavorazione del polimero e nel suo impiego.

50

55

60

I polimeri dell'etilene ottenuti con il procedimento del presente brevetto sono generalmente ad alto peso molecolare ed hanno una cristallinità elevata, superiore generalmente a quella dei polimeri dell'etilene ottenuti con catalizzatori a base di tetraalogenuri di titanio e alluminio alchili.

65

Gli esempi che seguono illustrano alcuni dettagli della realizzazione del procedimento

70

descritto.

Esempio 1.

Il catalizzatore viene preparato in una ampolla di vetro in atmosfera di azoto, sciogliendo successivamente e sotto agitazione alluminio trietile e l'isopropilato di titanio in n-eptano anidro. La soluzione bruno-nera viene aspirata in un autoclave a scosse di 1780 cm<sup>3</sup>, mantenuto alla temperatura di reazione, nel quale era stata versata in precedenza la rimanente quantità di solvente. Dopo 15 minuti della preparazione del catalizzatore, si inizia l'alimentazio-

ne continua dell'etilene a pressione e temperatura il più possibile costante.

Alla fine della reazione si scaricano i gas in gasometro, attraverso una trappola con miscela ghiaccio secco-acetone e quindi il polimero viene lavato con eptano ed asciugato. Il gas raccolto e quello sviluppato dalla trappola viene analizzato con apparecchio di Orsat per determinare la quantità di butene.

I risultati delle esperienze sono raccolti nella tabella I in cui R indica il rapporto molare fra alluminio trietile e isopropilato di titanio.

TABELLA I 75

Prova	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> moli 10 <sup>-3</sup>	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> moli 10 <sup>-3</sup>	R	Temperatura °C	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> g	Polietilene ottenuto g	% butene nel prodotto	P.M. del polimero
1	14	1,4	10	60-70	23	46	67	-
2	17,5	0,7	25	60-70	17	54	24	-
3	35	0,7	50	60	14	79	15	-

Tutte le prove sono state condotte a 25 at. per 4 ore, usando complessivamente 1000 cc. di eptano come solvente.

Si procede in modo in tutto simile a quanto descritto nell'es. 1, usando però come solvente di reazione benzolo anidro.

La variazione del rapporto Al/Ti ha un effetto in tutte analogo a quello riscontrato nel caso precedente.

Esempio 2.

TABELLA II

Prova	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> moli 10 <sup>-3</sup>	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> moli 10 <sup>-3</sup>	R	Temperatura °C	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> g	Polietilene ottenuto g	% butene nel prodotto	P.M. del polimero
11	14	1,4	10	65	27	-	100	-
12	17,5	0,7	25	60	30	45	40	610.000
13	35	0,7	50	65	10	64	13,5	500.000

Tutte le prove sono state condotte a 25 at. per 4 ore, usando complessivamente 1000 cc. di benzolo come solvente.

Conducendo la polimerizzazione secondo l'es. 1, ma con durate diverse, si osserva che la formazione del butene avviene nella prima fase della reazione.

Esempio 3.

TABELLA III 110

Prova	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> moli 10 <sup>-3</sup>	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> moli 10 <sup>-3</sup>	R	Durata h	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> g	Polietilene ottenuto g	% butene nel prodotto	P.M. del polimero
21	17,5	0,7	25	0,30	9	7	56	590.000
22	17,5	0,7	25	1	15	24	39	610.000
23	17,5	0,7	25	2	15	42	26,5	870.000
24	17,5	0,7	25	3	15	44	25	-

Tutte le prove sono state condotte a 25 at. e a 60°C, usando complessivamente 1000 cc. di eptano come solvente.

5 Esempio 4.

In un autoclave a scosse da 1.780 cm<sup>3</sup>, si aspira in atmosfera di azoto, la soluzione di isopropilato di titanio in eptano. Alla temperatura di reazione, si introduce prima una certa  
10 quantità di etilene, in modo che la pressione

raggiunga 10-12 at. Quindi si inietta sottopressione di azoto la soluzione di alluminio trietile in eptano, e immediatamente dopo si porta la pressione di etilene al valore desiderato.

Per valori di R piuttosto bassi (< 10) la reazione è notevolmente violenta, mentre diventa più lenta col crescere del rapporto. 65

Lo scarico dei prodotti avviene secondo quanto descritto nell'es. 1.

I risultati sono riportati in Tabella. 70

TABELLA IV

Prova	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> moli 10 <sup>3</sup>	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> moli 10 <sup>3</sup>	R	Solvente cc	Temperatura °C	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> g	Polietilene ottenuto g	% butene nel prodotto	P.M. del polimero
15 31	17,5	1,75	10	1000	60-74	328	.3	99	-
32	35	1,75	20	1000	60-80	188	27	88	-
20 33	17,5	0,5	35	800	50	51	10	83	-
34	35	0,7	50	1000	60	28	19	59	-

Tutte le prove sono state condotte a 25 at. per 4 ore, usando eptano come solvente. 25

Esempio 5.

In un autoclave da 2000 cm<sup>3</sup> con agitatore ad elica viene introdotto il catalizzatore preparato come nell'es. 1 e ottenuto da 2 g di alluminio trietile e 0,1 g di isopropilato di titanio (R=50) in 1000 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Dopo 15' dal miscelamento, si introduce etilene mantenendo la pressione fra 19 e 22 at. e la temperatura a 60°C. Dopo 40 ore sono entrati nell'autoclave g 289 di etilene. Si scaricano i gas che contengono 10 g di butene e 54 di etilene. Il polimero è costituito da una massa bianca a piccoli grani che viene direttamente asciugata. Si ottengono 225 g di polietilene di PM 2140000 con un contenuto di ceneri (sul grezzo) di 0,36%  
40

Esempio 6.

In autoclave a scosse da 1780 cm<sup>3</sup> viene introdotto il catalizzatore, preparato come nello es. 1, da 6,5 g di alluminio trietile e 0,065 g di isopropilato di titanio (R=250) in 300 cm<sup>3</sup> di solvente. Si introduce etilene a 60 at. e si mantiene la temperatura a 80-85°C.  
45

Dopo 16 h la pressione è scesa a 42 at.

Si scaricano i gas, nei quali non si riscontra presenza di butene. Il polimero ottenuto ammonta a 27 g ed ha un peso molecolare medio di 850.000.  
50

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione dell'etilene ad alti polimeri lineari di elevata cristallinità, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore preparato a partire da un  
60

alcolato di un metallo di transizione dei gruppi 4, 5, o 6 del sistema periodico e da un composto metallorganico di un elemento del 2 e 3 gruppo del sistema periodico stesso; 85

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore in cui il composto metallo-alchilico e l'alcolato del metallo di transizione sono introdotti in rapporto molare superiore a 20. 90

3. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore preparato a partire da un tetralcolato di titanio e da un alluminio alchile. 95

4. Procedimento per la polimerizzazione dello etilene ad alti polimeri lineari in elevata cristallinità consistente nel preparare un catalizzatore miscelando, in presenza di un solvente idrocarburico saturo inerte ed in assenza di olefine polimerizzabili, un alluminio alchile e un tetralcolato di titanio in rapporto molare compreso fra 20 e 250, e nel mettere quindi a contatto etilene con detto catalizzatore a temperature comprese fra la temperatura ambiente e 80°C, a pressione normale o aumentata. 105

5. Catalizzatore per la polimerizzazione dello etilene di alti polimeri lineari di elevata cristallinità, costituito dalla combinazione di un alcolato di un metallo di transizione dei gruppi 4 5 e 6 del sistema periodico e di un composto metallorganico di un metallo del 2 e 3 gruppo del sistema periodico stesso, in cui il rapporto molare tra composto metallorganico e composto del metallo di transizione è superiore a 20. 110

6. Catalizzatore come da rivendicazione 5, costituito dalla combinazione di un tetralcolato di titanio con un alluminio alchile, in un solvente idrocarburico inerte. 115