

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 577527

Classe

C08F

u 139

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
*Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi, Giorgio Mazzanti
e Franco Sabbioni*

Data di deposito: 4 dicembre 1956
Data di concessione: 4 giugno 1958

Polipropilene ad alto punto di fusione e procedimento per la sua preparazione

In precedenti brevetti della richiedente è stata descritta la preparazione di polimeri lineari cristallini del propilene, per i quali è stata proposta la denominazione « isotattici », essendo la loro cristallinità attribuita alla presenza nella catena polimerica di lunghi tratti contenenti atomi di carbonio terziari aventi tutti la stessa configurazione sterica.

In tali brevetti è stato rilevato come in generale la formazione dei polimeri isotattici sia accompagnata da quella di quantità più o meno grandi di polimeri atattici, facilmente separabili dai precedenti mediante estrazione con adatti solventi.

Per la preparazione di detti polimeri si impiegano, secondo i brevetti succitati, catalizzatori ottenuti mettendo a contatto composti metalloalchilici con certi derivati di metalli di transizione dei gruppi IV e VI del sistema periodico.

In uno di detti brevetti, precisamente il brevetto italiano 526.101 del 14-5-1955, si è descritto anche come sia possibile indirizzare la polimerizzazione verso la formazione di polimeri prevalentemente isotattici o prevalentemente atattici, scegliendo opportunamente i componenti del catalizzatore. In particolare si è indi-

cato come catalizzatori contenenti parti microcristalline più o meno meccanicamente disperse nel solvente usato nella polimerizzazione danno luogo alla formazione di polimeri prevalentemente isotattici, mentre catalizzatori solubili o molto finemente dispersi nel solvente danno luogo alla formazione di polimeri prevalentemente amorfi, non cristallizzabili. Si è rivelato anche come, per ottenere prodotti ad elevato tenore di polimeri isotattici sia conveniente usare, nella preparazione dei catalizzatori suindicati, composti solidi dei metalli di transizione, preferibilmente a valenza inferiore alla massima, insolubili nei solventi di polimerizzazione, come per es. i tricloruri di titanio o di zirconio.

In un brevetto successivo (dom. di brev. it. n. 11.523 del 6-8-1955) è stata descritta la preparazione di polimeri « a blocchi », contenenti macromolecole costituite ciascuna da corti tratti a struttura regolare isotattica, ossia capaci di cristallizzare, e da tratti a struttura irregolare e perciò incapaci di cristallizzare.

E' stato pure indicato come tali polimeri a blocchi presentino una temperatura di fusione più bassa di quella dei

5
10
15
20
25
30

35
40
45
50
55
60

polimeri isotattici, e differenti proprietà viscoelastiche.

5 In detto brevetto era stato indicato un metodo di estrazione con solventi per separare i polimeri a blocchi ed i polimeri atattici dai polimeri isotattici, e si era considerato il residuo dell'estrazione con i solventi indicati (in generale idrocarburi alifatici, adoperati a temperatura non superiore a quella di ebollizione a pressione atmosferica) come costituito da polimeri completamente isotattici.

10 Ed infatti la loro costituzione corrispondeva alla definizione data per i polimeri isotattici, ossia come costituiti da macromolecole nelle quali tutti gli atomi di carbonio terziario contenuti in lunghi tratti di catena hanno la stessa configurazione sterica.

20 Si considerava come temperatura di fusione del polipropilene isotattico la temperatura di fusione del residuo dell'estrazione nei solventi aventi più alta temperatura di ebollizione (eptano, 2-etilesano) adoperati.

25 Tale temperatura di fusione risultava compresa tra 165 e 170°C.

30 Una temperatura di fusione di 165° è stata successivamente attribuita ai polimeri cristallini del propilene anche da Reding (J of Polymer Science, vol. 21, fasc. 99 - pag. 547, settembre 1956).

35 I polimeri del propilene frazionati secondo il procedimento indicato nel brevetto ultimo citato erano ottenuti, come esposto nel brevetto stesso, operando con catalizzatori preparati usando composti liquidi a valenza massima dei metalli di transizione, cioè con catalizzatori tendenti a favorire la formazione di polimeri con tenore non particolarmente elevato di parte isotattica. In effetti detti polimeri contenevano percentuali assai elevate di prodotti solubili in etere etilico, sostanzialmente amorfi.

45 Si è ora trovato che se si sottopongono ad estrazione con solventi polimeri del propilene ottenuti con catalizzatori preparati usando composti solidi, microcristallini, a valenza inferiore alla massima, dei metalli di transizione, come per esempio il triclورو di titanio, le frazioni ottenute hanno caratteristiche assai diverse.

50 Infatti il polimero greggio è in generale il più povero di parti amorfe e di polimeri a blocchi, le sue funzioni estraibili con i solventi a punto di ebollizione più basso costituiscono una percentuale assai ridotta, mentre le frazioni meno facilmente estraibili presentano notevoli differenze di

proprietà, rispetto a quelle dei prodotti costituenti le corrispondenti frazioni come ottenute secondo la domanda di brevetto succitato, differenza che non sono attribuibili alle eventuali differenze di peso molecolare delle varie frazioni così separate.

70 Il residuo alla estrazione, effettuata con etilesano alla sua temperatura di ebollizione (120°), sui polimeri del propilene ottenuti con catalizzatori preparati con $TiCl_3$, ha infatti una temperatura di fusione di 174-175°C, mentre per la frazione estratta con etilesano questa temperatura risulta di 169-170°C.

75 E' possibile ottenere analoghi risultati impiegando solventi più basso bollenti, come l'eptano, qualora si operi a temperature più alte, sotto pressione.

80 Si deve notare che in generale l'estrazione con solventi alto-bollenti quali l'eptano e l'etil-esano è efficace per separare le parti amorfe ed a blocchi da quelle cristalline soltanto nel caso che il polimero sia in condizioni tali da permettere una buona cristallizzazione delle parti cristallizzabili presenti. Infatti se si porta al di sopra della sua temperatura di fusione un polipropilene residuo all'estrazione eptanica, e la massa fusa così ottenuta viene temprata bruscamente fino a -40°C (p. es. con ghiaccio secco ed acetone), si ottiene un polimero dal quale si possono estrarre notevoli quantità mediante una estrazione con n-eptano. Qualora però il polimero temprato come prima indicato, viene ricotto prima dell'estrazione a temperature di 120-130° per tempi di qualche decina di minuti, l'estrazione con n-eptano non riesce ad asportare sensibili quantità di polimero.

100 La viscosità intrinseca del residuo dell'estrazione con etil-esano è di 1,95, quella dell'estratto di 0,77. Mentre sarebbe da aspettarsi una maggiore cristallinità del prodotto a peso molecolare più basso, risulta invece che la cristallinità dei residui, a parità di tempo e di temperatura di ricottura, è uguale o superiore. Ciò dimostra che il residuo dell'estrazione ha una struttura più regolare della parte estratta.

105 Una differenza di proprietà tra estratto e residuo, si osserva anche nei prodotti ottenuti con altri catalizzatori. Ad esempio, il residuo all'estrazione, effettuata con etilesano a 120°, su di un prodotto ottenuto per polimerizzazione con tetracloruro di titanio, ha una temperatura di fusione leggermente più alta, ma

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

una cristallinità molto più alta di quella della parte estratta con etilesano.

5 Polimeri grezzi presentanti una notevole quantità di prodotti amorfi ottenuti secondo altri procedimenti, quali ad esempio quelli dei brevetti italiani 513721 e 542452, se vengono sottoposti ad una estrazione mediante etilesano non lasciano nessun residuo.

10 Con detti procedimenti non è quindi possibile ottenere i prodotti descritti in questa invenzione.

15 Se nella estrazione dei polimeri del propilene preparati secondo i procedimenti descritti nei brevetti della richiedente succitati, si usano sostanze aventi proprietà solventi migliori di quelle degli idrocarburi alifatici, è possibile raggiungere gli stessi risultati operando a temperature più basse. Ad esempio, per estrazione con trielina si ottiene un prodotto che ha praticamente le stesse proprietà del residuo della estrazione con etilesano.

25 Per contro se si impiegano solventi meno buoni degli idrocarburi, è necessario, per ottenere risultati comparabili, operare a temperature più elevate di 120° (ad es. tra 120-160°), però sempre inferiori alla temperatura di fusione dei cristalli del polimero.

30 E' però da tener presente che la estrazione a temperature molto alte è efficace allo scopo di separare stereoisomeri soltanto nel caso che si frazionino polimeri a peso molecolare molto alto. Infatti nel caso che essa venga eseguito su polimeri contenenti parti aventi un peso molecolare non molto alto, per esempio inferiore a 40.000, un'operazione prolungata porta ad estrarre, insieme al polimeri meno cristallini a peso molecolare alto, anche polimeri più cristallini a peso molecolare più basso.

45 I residui dell'estrazione ora ottenuti differiscono da quelli prima descritti non soltanto per la loro maggiore temperatura di fusione, ma anche per altre proprietà, tanto da poter essere considerati dei prodotti nuovi. Specialmente le proprietà meccaniche e le proprietà viscoelastiche risultano del tutto diverse, in particolare alle alte temperature.

55 Una grandezza che è strettamente collegata con la cristallinità dei polimeri è il valore del modulo elastico; quanto più un polimero è cristallino, tanto più elevato è il suo modulo elastico, per lo meno alle temperature che sono superiori a quella di transizione di secondo ordine.

60 Nella tabella I vengono riportati i va-

lori del modulo di elasticità tangenziale a varie temperature (determinato secondo le norme ASTM D 1043-51) su un polipropilene (I) grezzo (avente l'81% di di residuo all'estrazione con trielina) e su un polipropilene (II) residuo all'estrazione con trielina.

TABELLA I

Modulo di elasticità tangenziale Kg/cm².

Temperatura °C	Polipropilene I	Polipropilene II
-10	8.000	13.000
0	4.500	9.800
10	2.600	7.300
20	1.500	5.200
30	800	3.400
40	—	2.600
50	—	1.900

I nuovi prodotti presentano un carico di snervamento più alto, una maggiore durezza, una maggiore rigidità flessionale, in genere risultano in essi migliorate tutte le proprietà che dipendono dalla cristallinità del prodotto. Leggermente minore risulta l'allungamento elastico e minore lo scorrimento viscoso sotto sforzi prolungati. Quest'ultima proprietà è di notevole importanza in tutti i casi in cui il materiale debba essere assoggettato a sforzi prolungati nel tempo, quale ad esempio può essere l'impiego in tubazioni soggette a sopportare elevate pressioni interne.

Il propilene ad alto punto di fusione si presta così alla produzione di tubi per condutture idrauliche che non hanno gli inconvenienti di quelli ottenuti da polietilene, preparato sia ad alta che a bassa pressione.

Un altro vantaggio di questo tipo di polimero è la minore permeabilità ai gas, cosicchè esso si resta meglio ad essere usato per imballaggi, in particolare per l'imballaggio di sostanze alimentari che debbano essere sterilizzate con vapore.

Esso presenta, rispetto ad altre materie plastiche, il duplice vantaggio di non subire deformazioni per effetto della temperatura durante la sterilizzazione, e quello di non permettere il passaggio di gas e vapori durante il suo impiego.

Altro vantaggio, rispetto ai polipropileni grezzi è quello, dovuto alla minore permeabilità ai gas, di non subire così facilmente, allo stato non stabilizzato,

l'effetto degradante dell'ossigeno.

5 Infatti, tale degradazione, dovuta soprattutto alla formazione di perossidi, i quali danno origine a reazioni a catena, avviene con particolare facilità nelle parti amorfe, nelle quali l'ossigeno viene facilmente disciolto, mentre, nel caso di polimeri molto cristallini, essa è per lo più limitata alla superficie dei cristalli, non potendo l'ossigeno penetrare nell'interno di essi.

10 Negli esempi che seguono sono illustrate le caratteristiche dei polimeri ad alto punto di fusione del propilene ed il procedimento usato per ottenerli.

15 Le temperature di fusione indicate sono determinate al microscopio cristallografico, in base alla scomparsa della birifrangenza, la temperatura del campione venendo innalzata di 0,2° per minuto.

20 La percentuale di cristallinità è determinata mediante i raggi X come segue.

25 Il campione di polipropilene sotto forma di lamina avente 1 mm. di spessore viene esaminato usando un apparecchio Norelco Philips. Lo spettro ha le caratteristiche mostrate nella figura, dove sono rappresentati gli spettri Geiger di campioni aventi cristallinità crescente (vedi anche tabella II).

30 La separazione delle aree dovute al cristallino ed all'amorfo si esegue come mostrato nella figura stessa, assumendo l'altezza della banda dell'amorfo uguale al minimo tra i picchi C₁ e C₂. La cristallinità è data dalla formula:

$$\% \text{ cristallino} = \frac{I_c}{I_A + I_c}$$

40 dove $I_A = A_A \times 6,20$
 $I_c = A_{C_1} \times 3,06 + A_{C_2} \times 5,18 + A_{C_3} \times 6,89 + A_{C_4} \times 10,30$

45 (A_A indica l'area dell'amorfo e le A_c le aree dei vari picchi del cristallino).

Le misure eseguite su un gran numero di campioni hanno permesso di stabilire

50	densità	0,916 g/cm ³	
	temperatura di fusione	175°C	
	carico di snervamento	390-400 kg/cm ² (ASTM D638/49 T (+))	110
	allungamento a rottura	10-20% (ASTM D638/49 T)	
	rigidità flessionale	11.000 kg/cm ² (ASTM D747/48 T)	
	durezza Rockwell (scala R)	94-97 (ASTM D785)	
55	temperatura di rammollimento Vicat (5 kg di carico, in aria)	124-126°C	115
	cristallinità ai raggi X	77-80%	

60 (+) La determinazione del carico di snervamento e dell'allungamento a rottura in

che il metodo dà dei valori assoluti con una approssimazione di ± 1%.

TABELLA II

Picchi	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
Indici(hkl)	110	040	130	111	131
2 θ (CuKα)	14,0	17,0	18,8	21,20	22,91
Intensità relativa	2	1	0,80	2	

Dagli spettri rappresentati nella figura si deducano percentuali di cristallino rispettivamente di 0%, 17%, 50% e 82%.

Esempio 1

80 In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile, della capacità di 12, vengono introdotti in atmosfere di azoto g 1,2 TiCl₃ finemente macinato ed una soluzione di g 2,3 di alluminio dietil monocloruro in 300 cc di n-eptano anidro. Si scalda l'autoclave alla temperatura di 70°C e si introducono g 190 di propilene. Dopo circa 10 ore si scarica il monomero che non ha polimerizzato e il prodotto di polimerizzazione viene depurato per trattamento con alcol butilico, poi con un eccesso di metanolo, quindi filtrato, lavato con alcol metilico ed essiccato sotto vuoto.

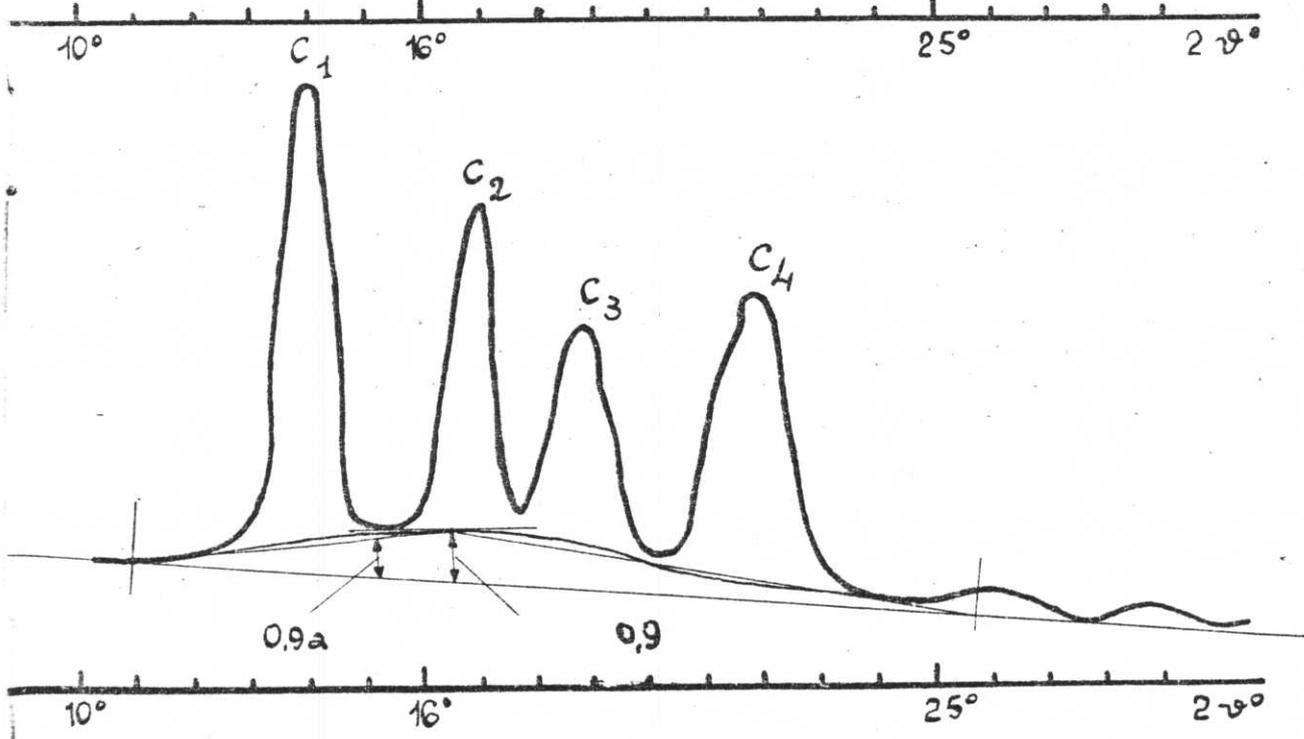
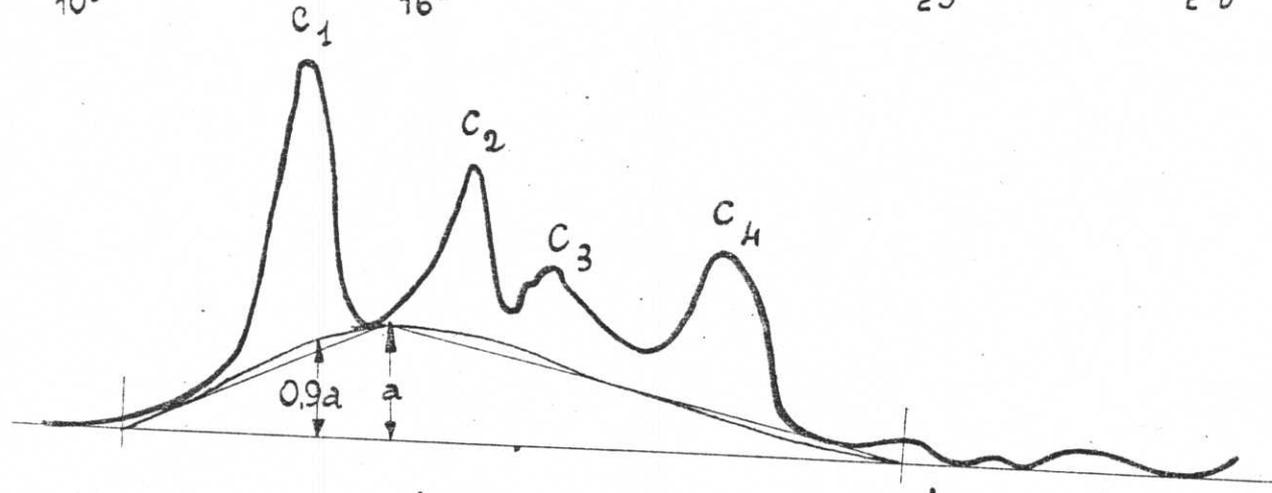
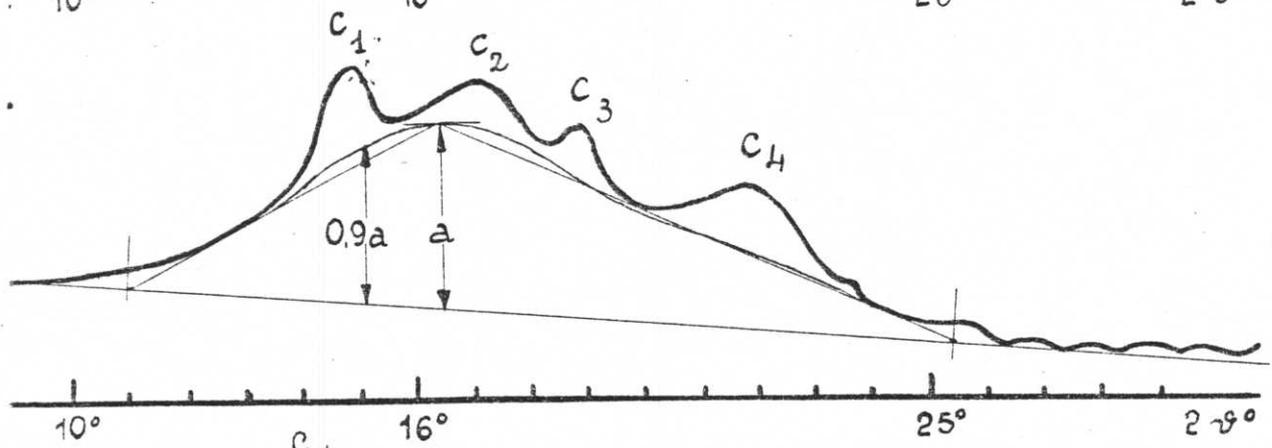
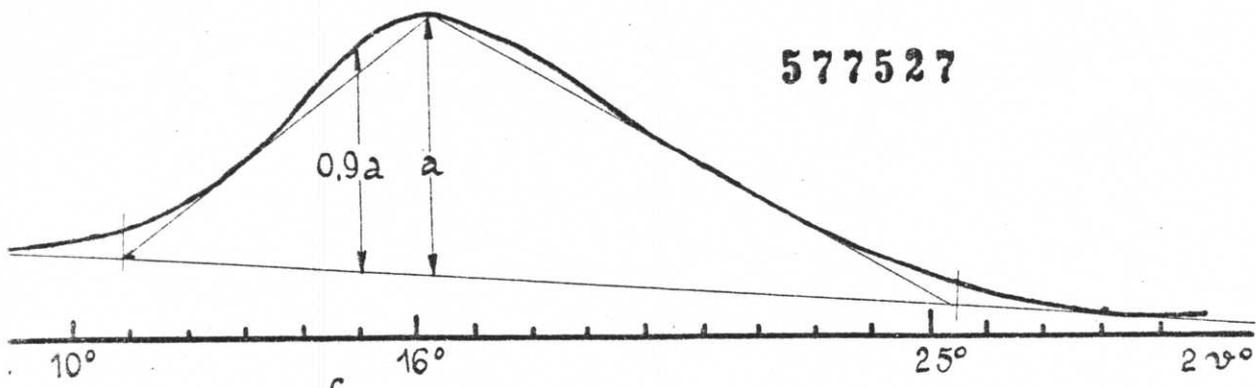
90 Si ottengono in questo modo 135 g di polimero solido, che vengono frazionati per estrazione a caldo in estrattore Kumagawa con 2-etilesano. Il residuo all'etilesano corrisponde all'81,5% del prodotto grezzo ed è costituito da un polipropilene avente un P. M. di 80.000.

100 La determinazione delle proprietà fisiche di questo polipropilene viene fatta su lastre stampate ad una temperatura di 180-200°C, ricotte per qualche ora a 130°C e raffreddate lentamente sino a temperatura ambiente.

Si ottengono così i seguenti valori:

110	questo esempio, e nei seguenti, sono state fatte con una velocità di allontanamento dei morsetti di 52 mm/1'.	120
-----	---	-----

577527



Esempio 2

In un autoclave a scosse in acciaio inossidabile della capacità di 1.080 cm³, vengono introdotti in atmosfera di N₂ g 5
3,8 di TiCl₃ e una soluzione di g 5,7 di Al(C₂H₅)₃ in 250 cm³ di n-eptano. Si scald
10 l'autoclave alla temperatura di 80°C e si introducono poi g 130 di propilene. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 4 h alla temperatura di 80-85°C. Dopo questo tempo si procede in modo analo-

go a quanto detto nell'esempio precedente e si isolano g 111 di polipropilene che vengono frazionati per estrazione a caldo con trielina in un estrattore Kumagawa. Si estrae a questo modo il 19% del prodotto; il residuo è costituito da un polipropilene a P.M. 80.000.

Da questo prodotto si ottengono delle lamine secondo quanto descritto nell'esempio 1, che hanno le seguenti caratteristiche:

15	densità	0,918 g/cm ³	
	temperatura di fusione	175°C	75
	carico di snervamento	390-400 kg/cm ² (ASTM D638/49 T)	
	allungamento a rottura	20% (ASTM D638/49 T)	
	rigidità flessionale	12.000 kg/cm ² (ASTM D747/48 T)	
20	durezza Rockwell (scala R)	97-99 (ASTM D715)	80
	temperatura di rammollimento		
	Vicat (5 kg di carico, in aria)	127-131°C	
	cristallinità ai raggi X	80-85%	

Esempio 3

Un polipropilene preparato secondo il brevetto italiano (dom. di brevetto 14.756 del 19-X-55) e avente un peso molecolare medio viscosimetrico di 32.000 viene sottoposto ad estrazione con 2-etilesano al-

l'ebollizione. Si ottiene così un residuo che costituisce il 70% del polimero grezzo e che ha un peso molecolare di 49.000. Su lastre ottenute come nell'esempio 1 vengono determinate le caratteristiche che risultano essere le seguenti:

25	densità	0,916 g/cm ³	
	temperatura di fusione	172°C	85
	carico di snervamento a trazione	400-410 kg/cm ² (ASTM D638/49 T)	
35	allungamento a rottura	5% (ASTM D638/49 T)	95
	rigidità flessionale	17.000 kg/cm ² (ASTM D747/48 T)	
	durezza Rockwell (scala R)	100-105 (ASTM D715)	
40	temperatura di rammollimento		100
	Vicat (5 kg di carico, in aria)	130°C	
	cristallinità ai raggi X	78%	

RIVENDICAZIONI

45 1. - Un alto polimero lineare del propilene, altamente isotattico, avente un peso molecolare medio superiore a 20.000, un punto di fusione, determinato in base alla scomparsa della birifrangenza al microscopio cristallografico, compreso fra 170 e 175°C, una temperatura di rammollimento Vicat (determinata in aria, sotto 50 5 kg di carico) compresa fra 125 e 135°C, e una rigidità flessionale (ASTM D747/48 T) compresa fra 11.000 e 18.000.

55 2. - Un alto polimero lineare del propilene, come da riv. 1, avente un punto di fusione, determinato come indicato, di 175°C.

60 3. - Procedimento per ottenere un alto

polimero del propilene altamente isotattico, mediante polimerizzazione in presenza di tricloruro di titanio e alluminio alchili e successiva estrazione con solventi del polimero grezzo ottenuto, caratterizzato dal fatto che, per ottenere un polimero a punto di fusione compreso fra 170 e 175°C, la estrazione è eseguita con solventi a temperatura elevata, ma inferiore alla temperatura di fusione del polimero isotattico, in modo da sciogliere le molecole del polimero costituite da stereoblocchi, ossia di parti isotattiche e parti non isotattiche, e da lasciare indisciolto il polimero altamente isotattico.

4. - Procedimento secondo la riv. 3, caratterizzato dal fatto che il polimero grezzo, prima di venire sottoposto ad e-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- strazione con solventi, viene sottoposto ad un trattamento termico di ricottura che facilita la cristallizzazione delle parti cristallizzabili del polimero.
- 5 5. - Procedimento per ottenere un alto polimero lineare del propilene altamente isotattico mediante polimerizzazione in presenza di tricloruro di titanio e alluminio alchili e successiva estrazione con solventi del polimero grezzo ottenuto, caratterizzato dal fatto che, per ottenere un polimero a punto di fusione compreso fra 170 e 175°C, si usa nell'estrazione trielina a temperature comprese fra 70 e 100°C. 25
- 10 8. - Procedimento per ottenere un alto polimero lineare del propilene altamente isotattico mediante polimerizzazione in presenza di tricloruro di titanio e alluminio alchili, e successiva estrazione con solventi del polimero grezzo ottenuto, caratterizzato dal fatto che, per ottenere un polimero a punto di fusione compreso fra 170 e 175°C, si usano nella estrazione idrocarburi alifatici saturi, a temperature comprese fra 100 e 140°C. 30
- 15 6. - Procedimento come da riv. 3, caratterizzato dal fatto che si usa nell'estrazione il 2-etilesano. 35
- 20 7. - Procedimento per ottenere un alto polimero lineare del propilene altamente isotattico mediante polimerizzazione in presenza di tricloruro di titanio e alluminio alchili, e successiva estrazione con solventi del polimero grezzo ottenuto, caratterizzato dal fatto che, per ottenere un polimero a punto di fusione compreso fra 170 e 175°C, si usa nell'estrazione un estere alifatico bollente fra 120 e 160°C al suo punto di ebollizione. 40

Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 200