

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

572660

Classe

U 112

C 08 f

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

*Inventori designati: Natta Giulio, Danusso Ferdinando e Sianesi Dario**Data di deposito: 20 dicembre 1956**Data di concessione: 1 febbraio 1958***Catalizzatori di polimerizzazione, procedimento per la loro preparazione e loro impiego per la polimerizzazione di idrocarburi insaturi**

E' noto che per reazione tra composti di metalli di transizione e composti metallo-alchilici si possono ottenere catalizzatori che presentano particolare interesse per la polimerizzazione dell'etilene e delle alfa-olefine con produzione di polimeri lineari a concatenamento testa-coda. Come è stato esposto in precedenti brevetti della richiedente è possibile, con l'impiego di catalizzatori contenenti una fase solida preferibilmente cristallina, ottenere polimeri ad elevata regolarità di configurazione della catena, ad esempio polimeri cristallini isotattici di alfa-olefine, o polimeri pure cristallini a concatenamento 1,4-trans di diolefine.

In altre condizioni, in assenza di una fase solida, si ottengono alti polimeri lineari amorfi di alfa-olefine, oppure polimeri di diolefine aventi concatenamento 1,2. Tali procedimenti, che presentano notevole interesse perchè consentono di operare a bassa pressione e relativamente basse temperature, hanno, nelle più frequenti modalità di applicazione, l'inconveniente che alla fine della polimerizzazione il catalizzatore rimane mescolato col polimero e la sua separazione richiede trattamenti chimici, che complicano il ciclo operativo e causano un aumento di costo del prodotto finito.

In alcuni casi la separazione non è agevole ed il polimero contiene, dopo una depurazione normale, ancora una certa quantità di ceneri, provenienti da tracce di catalizzatore rimasto conglobato nel polimero.

L'inconveniente si verifica in modo particolare qualora si operi a temperature superiori alla temperatura di fusione del polimero, o qua-

lora, operando in assenza di solventi, dei surriscaldamenti locali provochino la fusione del polimero che ingloba il catalizzatore.

Il problema della depurazione diventa meno importante se si riesce ad aumentare notevolmente le rese in polimero rispetto al catalizzatore. Oltre un certo limite infatti può risultare in pratica superflua la depurazione. In generale però l'attività dei catalizzatori sinora noti non è molto elevata, soprattutto nel caso della produzione di polimeri ad elevatissima regolarità di struttura (costituiti ad esempio solo da catene isotattiche di poli-alfa-olefine o solo di catene a concatenamento 1,4-trans di polidiolefine) ed occorrono, per ottenere elevate produzioni per unità di peso di catalizzatore, lungissimi e talvolta proibitivi tempi di reazione.

Questi catalizzatori hanno inoltre, in genere, un'attività fortemente variabile col rapporto molare dei due reagenti catalitici introdotti nella preparazione del catalizzatore, la massima attività catalitica verificandosi in corrispondenza di un intervallo di rapporti piuttosto ristretto, sì che il dosaggio e la purificazione dei reagenti, quando si vogliano ottenere, in un dato tempo, le massime produzioni sono particolarmente importanti.

Ciò è stato anche messo in evidenza, per la polimerizzazione dello stirolo, in un precedente brevetto della richiedente (dom. brev. it. n. 2898 del 24-2-56), nel quale erano rivelate condizioni atte a provocare una elevata resa di conversione.

I catalizzatori descritti nei precedenti brevetti hanno infine spesso lo svantaggio di essere poco

attivi quando, per esigenze operative, essi vengono preparati o impiegati a temperature relativamente basse, cioè inferiori a circa 40-60°C. Inoltre, quando si cerca di polimerizzare con tali catalizzatori monomeri aventi strutture molecolari tali da essere estremamente poco reattivi alla polimerizzazione, non è generalmente possibile ottenere polimeri aventi regolarità di struttura con rendimenti che presentino interesse pratico. Anzi, talvolta certi monomeri dei tipi suddetti non polimerizzano affatto con detti catalizzatori, e si era quindi ritenuto sinora che fossero incapaci di polimerizzazione stereospecifica.

Per queste ed altre ragioni può risultare di notevole interesse produrre catalizzatori che agiscano nello stesso modo, per quanto riguarda la regolarità di struttura dei polimeri, dei catalizzatori sopraindicati, ma che presentino una attività maggiore e il più possibile costante rispetto a variazioni relativamente ampie dei rapporti tra i reagenti impiegati nella loro preparazione.

E' stato ora sorprendentemente trovato che, qualora si prepari il catalizzatore per azione del composto metallorganico su più di un composto di metalli di transizione diversi, l'attività del catalizzatore prodotto risulta in generale più elevata di quella dei catalizzatori ottenibili in identiche condizioni per azione del composto metallorganico su uno solo dei composti di metalli di transizione. Non tutti i metalli di transizione sono adatti alla preparazione di questi catalizzatori ad alta attività, ma solo quelli il cui lavoro di estrazione elettronica (secondo la scala di Lange) risulta inferiore a 5 eV, con potenziale di estrazione del primo elettrone inferiore a 8 V e del secondo elettrone inferiore a 18 V. Sorprendente è il fatto che alcuni di tali metalli di transizione quali il cobalto o il ferro, non fornirebbero da soli che catalizzatori di limitata o trascurabile attività catalitica, mentre la loro presenza eleva notevolmente la attività di altri catalizzatori già di per se assai attivi.

Effetti rilevanti si ottengono poi quando almeno uno dei metalli di transizione contenuti nel catalizzatore presenta un lavoro di estrazione elettronica inferiore a 4 eV e potenziale di estrazione del primo elettrone inferiore a 7 V.

I catalizzatori così ottenuti possono esplicare un'alta attività senza che venga ridotta l'elettricità del processo di polimerizzazione, nel senso di produrre polimeri aventi regolarità della configurazione della catena.

I catalizzatori ad alta attività, che formano oggetto di questo brevetto, possono essere preparati semplicemente per miscelamento dei reagenti catalitici, secondo le modalità descritte in

precedenti brevetti della richiedente, introducendo nei recipienti di reazione più composti di metalli di transizione anziché un solo composto.

Sorprendenti effetti di esaltazione dell'attività catalitica si hanno quando la dispersione e il reciproco mescolamento di due o più composti di metalli di transizione viene eseguita, prima o durante la preparazione della miscela catalitica, con particolari accorgimenti, quali la coprecipitazione di composti catalitici, oppure le comacinazione di due o più composti, oppure ancora per co-cristallizzazione preventiva di due o più composti, o con altri accorgimenti analoghi, quali la preparazione di sali misti o complessi, o mediante uso di leghe metalliche nella preparazione di reagenti catalitici o del catalizzatore stesso ecc.

In generale risultano eccezionalmente efficaci tutti i metodi che portano alla formazione di soluzioni solide fra i composti in questione.

Particolarmente efficace risulta l'impiego di miscele di composti di metalli di transizione, già di per se capaci di dare tra loro soluzioni solide, ad esempio, di alogenuri, che sono isomorfi o cristallizzano nel sistema e nel gruppo spaziale degli alogenuri dei metalli di transizione il cui lavoro di estrazione elettronica è inferiore a 4 eV, con potenziale di estrazione del primo elettrone inferiore a 7 V, oppure che danno luogo alla formazione di miscele isomorfe di composti nel corso della preparazione del catalizzatore, oppure ancora che contengono metalli di transizione aventi diametri atomici vicini a quelli dei metalli ora specificati.

Un'evidente dimostrazione delle possibilità di esaltazione dell'attività catalitica si trova nella fig. 1 in cui sono confrontate le attività di catalizzatori preparati da miscele, di composizione variabile, di $TiCl_4$ con VCl_4 , per azione di alluminio trietile, nelle condizioni sperimentali descritte nell'esempio 1, con le attività di due catalizzatori preparati con solo $TiCl_4$, e con solo VCl_4 , a parità di ogni altra condizione, secondo le modalità riportate nell'esempio medesimo. L'ordinata del diagramma rappresenta i grammi di polistirolo isotattico ottenuto da stirolo monomero, in identiche condizioni di esperienza. L'ascissa rappresenta il rapporto: moli $TiCl_4$ /moli $TiCl_4 + moli VCl_4$, cioè la composizione della miscela di composti di metalli di transizione, in questo caso ambedue liquidi, impiegata nella preparazione del catalizzatore per la quale si è mantenuta costante la somma moli $TiCl_4 + moli VCl_4$. In questo particolare caso i catalizzatori sono stati ottenuti con miscele di due composti di metalli di transizione che, in precedenti brevetti sono stati indicati tra quelli che, presi singolarmente, forniscono, per azione del composto metallorganico, i catalizzatori più attivi. Altri numerosi e-

sempi dimostrano d'altra parte come sia possibile l'esaltazione dell'attività di catalizzatori ottenuti da composti tipici, come $TiCl_4$, ad opera di composti di metalli di transizione, ad essi miscelati, come $FeCl_3$, o $CoCl_2$, cioè di composti che, usati singolarmente, danno in genere luogo a catalizzatori di trascurabile o nulla attività.

La eccezionale attività delle miscele catalitiche, che fanno argomento di questo brevetto, si manifesta nella polimerizzazione di tutti i monomeri citati in precedenti brevetti della richiedente, quali il propilene, il butilene ed altre alfa-olefine alifatiche ed alicicliche, lo stirolo ed alfa-aromatiche, butadiene, isoprene ed altre diolefine, così come nella polimerizzazione dello etilene, che dà luogo a polietilene molto cristallini, e nella polimerizzazione di altri monomeri, ottenibili per sostituzione di atomi di idrogeno nei suddetti composti con radicali idrocarbureici di vario genere, comprendendo anche radicali ciclici, in particolare aromatici, od anche aromatici alogenati.

Un'importante caratteristica dei catalizzatori qui descritti è quella di presentare in molti casi la massima attività in un esteso intervallo di rapporti tra la quantità di composto metallogranico e la quantità di composti di metalli di transizione impiegati, mentre l'impiego di un solo composto di metallo di transizione porta, come detto in precedenza, a relativamente alte attività solo in uno stretto intervallo del suddetto rapporto.

Nella fig. 2 sono riportate, in modo facilmente confrontabile, le attività dei catalizzatori preparati con solo $TiCl_4$ (I), con solo VCl_4 (III) e con miscele equimolecolari $TiCl_4 + VCl_4$ (II), in funzione del rapporto (moli di alluminio trietile)/(somma costante delle moli di composti metalli di transizione), nella polimerizzazione dello stirolo, nelle condizioni descritte nell'esempio 1. Le attività sono espresse in grammi di polimero ottenuti a tempo costante (ordinate). Le curve piene rappresentano la produzione in polimero isotattico; quelle tratteggiate la produzione di polimero amorfo, come frazione dei prodotti solubile in acetone. Si vede chiaramente non solo che l'attività del catalizzatore da miscela di composti di metalli di transizione (II) è notevolmente superiore a quella dei catalizzatori ottenuti dai composti singoli (I e III), ma anche che tale attività si mantiene massima in un largo intervallo di rapporti catalitici.

Si è inoltre osservato che quando il catalizzatore è preparato in modo da avere un'alta dispersione della parte solida di esso, o preferibilmente quando si opera a temperature elevate, il polimero che si forma contiene una elevata proporzione di molecole a stereoblocchi,

che sono solo in parte cristallizzabili. Per polimeri o stereoblocchi intendiamo polimeri le cui molecole sono costituite da tratti di catena a struttura regolare dal punto di vista sterico, e quindi cristallizzabili, e da tratti di catena a struttura irregolare dal punto di vista sterico, e quindi di non cristallizzabili. Tale associazione di tratti di catena cristallizzabili (ad esempio isotattici) e non cristallizzabili (atattici) ha luogo senza che ciò alteri la linearità della catena principale della macromolecola. In un brevetto precedente della richiedente era stato descritto il metodo per separare i polimeri a blocchi da quelli a struttura più regolare, e quindi più cristallini, e da quelli amorfi. Non era stato però descritto nessun particolare catalizzatore che consentisse di elevate notevolmente la proporzione di polimeri a blocchi rispetto al polimero totale.

Così, ad esempio, se triclorigo di titanio, che è di per sé un catalizzatore molto selettivo per la produzione di polimeri isotattici di α -olefine, viene macinato in modo prolungato con cloruro ferrico in presenza di un idrocarburo liquido, e la miscela viene poi addizionata di un composto alluminio alchilico, si ottiene un catalizzatore, capace di polimerizzare le α -olefine con formazione di una proporzione notevole di polimeri a stereoblocchi, come risulta per esempio dall'esempio 13 del presente brevetto, in cui è dimostrato che, quando si impiega un catalizzatore ottenuto da miscele di $TiCl_3$ e $FeCl_3$, la proporzione in polimero parzialmente cristallino, a stereoblocchi (estratto eptanico) risulta notevolmente più elevata che nel prodotto ottenuto usando un catalizzatore da solo $TiCl_3$. Le miscele catalitiche, oggetto del presente brevetto, possono essere preparate in assenza di monomero o di solvente o di qualsiasi disperdente, così come direttamente in presenza di monomero o di solventi di vario tipo, che non diano luogo a reazioni secondarie dannose per la polimerizzazione. Particolarmente adatti sono, come solventi, gli idrocarburi alifatici o aromatici o alogeno derivati di questi ultimi.

L'uso dei catalizzatori qui rivendicati consente anche di effettuare polimerizzazioni a temperature alle quali non è possibile praticamente operare con i catalizzatori descritti nei precedenti brevetti. Così ad esempio mentre non è possibile polimerizzare, con rese convenienti e in tempi ragionevoli, propilene e stirolo con catalizzatori semplicemente preparati da $TiCl_3$, a temperature dell'ordine di $40^\circ C$ e con vari rapporti catalitici, è possibile invece polimerizzare alla stessa temperatura con altissime rese gli stessi monomeri qualora si usino catalizzatori da $TiCl_3$ preventivamente comacinato con composti di altri metalli di transizione.

E' così possibile, con l'uso dei catalizzatori

in oggetto, estendere il campo delle temperature di operazione. Ciò che consente di variare le condizioni di polimerizzazione ed i conseguenti risultati, o caratteristiche dei prodotti, entro più ampi limiti rispetto ai catalizzatori descritti nei precedenti brevetti.

ESEMPIO 1

10 In una apparecchiatura di reazione, costituita da un pallone di vetro da 250 cc, munito di agitatore, termometro ed imbuto gocciolatore, mantenuto in atmosfera di azoto e a temperatura costante di 40°C, si introducono 0,23 g di
15 TiCl_4 e 0,44 g di VCl_4 disciolti in 25 cc di benzolo. Si aggiungono poi lentamente 0,8 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e 18 g di stirolo monomero. Dopo 7 ore di reazione si aggiunge un eccesso di alcool metilico per decomporre il catalizzatore a precipitare il polimero formato. Il polimero viene
20 lavato con altro metanolo, addizionato di HCl, e sottoposto ad estrazione con acetone bollente. L'estratto acetone, polistirolo amorfo, risulta praticamente assente ed il residuo consiste di
25 5,10 g di polistirolo isotattico. Conducendo la polimerizzazione in modo identico, ma usando, anzichè la miscela $\text{TiCl}_4\text{-VCl}_4$, 0,66 g di TiCl_4 con 0,8 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ si ottengono, per coagulazione con metanolo ed estrazione del polimero
30 con acetone, 0,3 g di polistirolo amorfo, solubile in acetone, e 0,3 g di polimero isotattico. Analogamente se si usano, in luogo della miscela $\text{TiCl}_4\text{-VCl}_4$, 0,67 g di VCl_4 , si ottengono
35 soltanto 0,10 g di polistirolo amorfo solubile in acetone e 0,30 g di polimero isotattico.

ESEMPIO 2

40 In un pallone di vetro da 250 cc, fornito di termometro, agitatore ed imbuto gocciolatore, adattato in modo da poter essere mantenuto in atmosfera di gas inerte, si introducono, sotto azoto, 0,33 g di TiCl_4 e 0,34 g di VCl_4 disciolti in 25 cc di benzolo. Alla temperatura di 70°C si
45 aggiungono lentamente 1,2 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ disciolti in 25 cc di benzolo, ed in seguito 18 g di stirolo monomero. La reazione condotta per 7 ore a 40°C viene interrotta per aggiunta di alcool metilico che decompone il catalizzatore
50 residuo e coagula il polimero formato. Dopo lavaggio con metanolo ed HCl il polimero viene sottoposto ad estrazione con acetone bollente.

Si ottengono 11,50 g di polistirolo isotattico insolubile in acetone e metilettilchetone. Il
55 limero amorfo, solubile in acetone è praticamente assente.

Se in luogo della miscela $\text{TiCl}_4\text{-VCl}_4$ si usano in condizioni identiche 0,66 g di TiCl_4 si ottengono soltanto 6,5 g di polistirolo isotattico,
60 mentre risulta assente il polimero amorfo.

Usando poi 0,67 g di VCl_4 , si producono soltanto 0,11 g di polistirolo isotattico e tracce di polimero amorfo.

ESEMPIO 3

In un pallone di vetro da 500 cc, munito di termometro, agitatore ed imbuto gocciolatore, mantenuto in ambiente di azoto e riscaldato a 70° per immersione in bagno ad olio termoregolato, si introducono 0,26 g di TiCl_4 e 0,40 g di VCl_4 in 25 cc di benzolo. Si aggiunge per
70 lento gocciolamento una soluzione di 1,2 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 25 cc di benzolo ed infine 180 g di stirolo monomero. Dopo 16 ore di reazione
75 a 70° si decompongono il catalizzatore e si coagula il polimero formatosi, mediante aggiunta di metanolo. Il polimero viene lavato con alcool metilico, contenente tracce di HCl, e sottoposto
80 ad estrazione con acetone bollente. Si ottengono, come residuo, 93,0 g di polistirolo isotattico, insolubile in acetone e metilettilchetone. Dallo acetone usato nella estrazione, per precipitazione in metanolo, si recuperano 7,3 g di polistirolo amorfo a basso peso molecolare. Impiegando,
85 con le stesse modalità di operazione, in luogo della miscela $\text{TiCl}_4\text{-VCl}_4$, 0,56 g di TiCl_4 , dopo 16 ore di reazione si ottengono, isolandoli con la tecnica descritta, 43,3 g di polistirolo isotattico e 10,7 g di polimero amorfo.
90

ESEMPIO 4

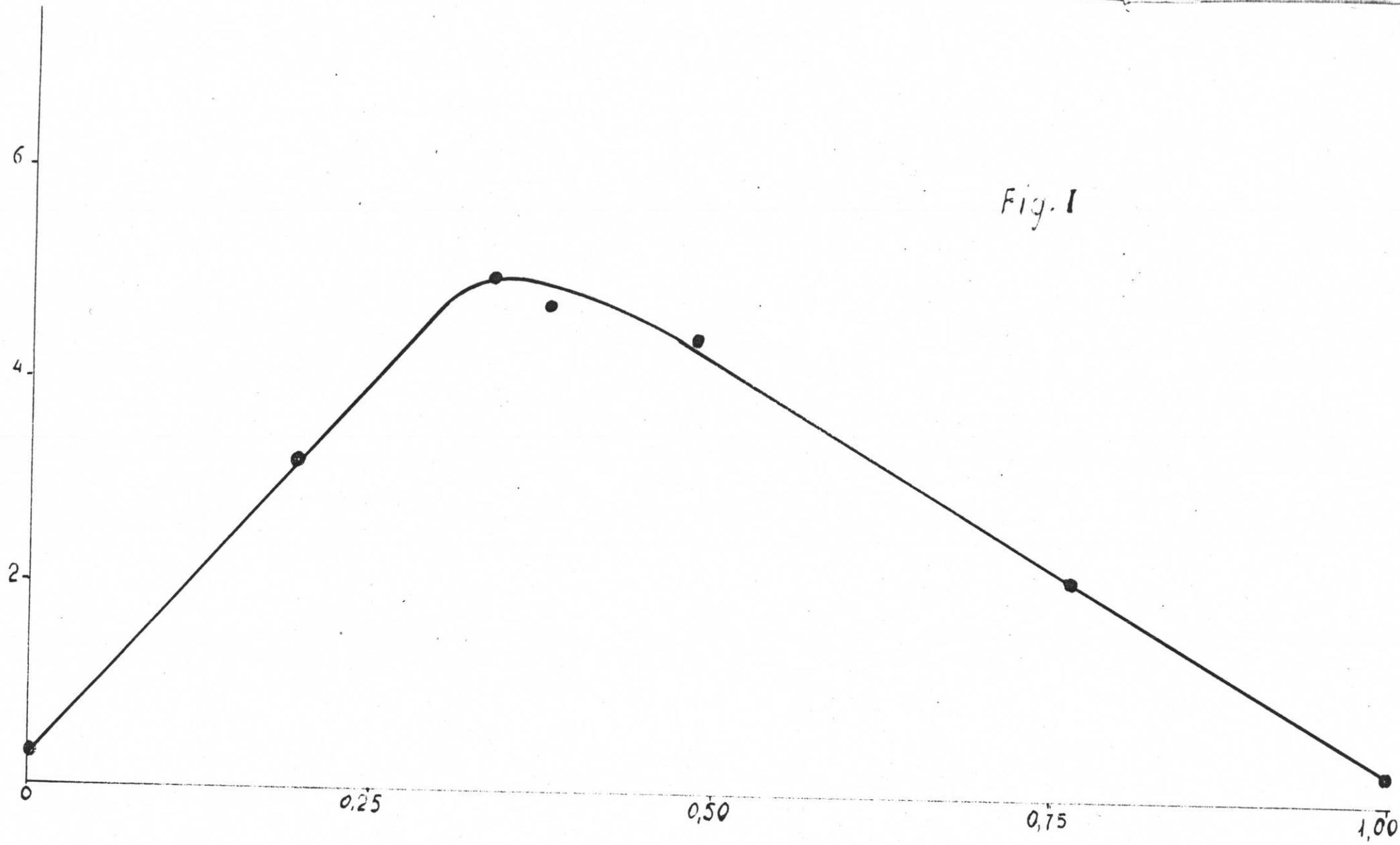
In un pallone di vetro da 250 cc, munito di agitatore, termometro ed imbuto gocciolatore,
95 mantenuto in atmosfera di azoto, si introducono 2,0 g di FeCl_3 anidro e 0,66 g di TiCl_4 in 25 cc di benzolo.

Alla temperatura di 40° si introducono, per
100 lento gocciolamento, 1,1 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ disciolti in 25 cc di benzolo ed in seguito 18 g di stirolo monomero. Dopo 7 ore di reazione condotta a 40°, un eccesso di alcool metilico coagula il polimero formato, che, estratto con acetone all'ebollizione, risulta costituito da 1,2 g di polistirolo amorfo, solubile in acetone, e 4,4 g di polistirolo isotattico.
105

Operando con 2,0 g di FeCl_3 anidro anzichè con la miscela $\text{FeCl}_3\text{-TiCl}_4$ si ottengono soltanto 1,3 g di polistirolo amorfo, mentre il polimero
110 isotattico è totalmente assente.

ESEMPIO 5

In un pallone da 250 cc. contenente 2,0 g di
115 CoCl_2 anidro, 0,65 g di TiCl_4 e 50 cc di benzolo, si introducono in atmosfera di azoto, sotto agitazione, a 40°, 2,75 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e 18 g di stirolo monomero. Dopo 7 ore di reazione condotta a 40° si recuperano, per coagulazione
120



572660

e lavaggio con metanolo e per estrazione con acetone, 5,40 g di polistirolo isotattico.

Dall'acetone usato nell'estrazione, per precipitazione in alcool metilico si ottengono 0,30 g di polistirolo amorfo.

Impiegando un catalizzatore ottenuto da solo CoClH_2 , 1,3 g in luogo della miscela $\text{CoCl}_2\text{-TiCl}_4$, e 1,15 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, dopo 7 ore di reazione a 40° non si è avuto formazione di polimero solido.

ESEMPIO 6

In un pallone da 250 cm^3 , munito di termometro, agitatore ed imbuto gocciolatore, mantenuto a 40° in atmosfera di azoto, si introducono 0,66 g di TiCl_4 , 2,0 g di VOCl_3 , 50 cm^3 di benzolo, g 2,75 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ed infine 18 g di stirolo monomero. Dopo 7 ore di reazione si ottengono 0,3 g di polimero amorfo, solubile in acetone e 3,9 g di polistirolo isotattico.

Usando nelle stesse condizioni un catalizzatore preparato da 2,0 g di VOCl_3 e 1,3 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ si ottengono 2,2 g di polimero, costituiti unicamente da polistirolo amorfo.

ESEMPIO 7

In un autoclave da 1.100 cm^3 di capacità, contenente 4,5 g di FeCl_3 e 0,865 g di TiCl_4 in 100 cc di n-eptano, si introducono a 40°C 3,62 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 50 cc di n-eptano. Si collega poi l'autoclave, mantenuto in oscillazione, con un recipiente contenente propilene a 3,65 ata.

Dopo $1\frac{1}{2}$ ore si scarica il prodotto di reazione in un eccesso di metanolo ed acetone. Si ottengono, dopo lavaggi con metanolo e acetone + HCl , g 16,9 di polimero solido. Dal filtrato si recuperano 0,40 g di polimeri oleosi. Il polimero solido viene sottoposto ad estrazione a caldo con acetone, etere e n-eptano, fornendo le seguenti frazioni: amorfo 42,5% (estratto acetone + etereo), parzialmente cristallino 22,5% (estratto eptanico), cristallino 35,0% (residuo).

Operando in condizioni identiche, ma usando soltanto 0,865 g di TiCl_4 , in luogo della miscela con FeCl_3 , si ottengono 0,25 g di polimero oleoso e 3,7 g di polimero solido che, sottoposto alle normali estrazioni, risulta costituito da polipropilene per il 32,4% amorfo, 27,1% parzialmente cristallino, e 40,5% cristallino.

ESEMPIO 8

In un pallone da 150 cm^3 munito di agitatore, di imbuto gocciolatore e di refrigerante a ricadere, adattato in modo da essere mantenuto in atmosfera di azoto, si introducono, nell'ordine e a temperatura ambiente, 0,64 g di TiCl_4 , 20 cm^3 di benzolo, 2,0 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ disciolti

in 20 cm^3 di benzolo e 6,5 g di isoprene tecnico.

Dopo 20 ore di reazione, condotta a $20\text{-}25^\circ\text{C}$, si introduce un eccesso di alcool metilico per decomporre il catalizzatore e coagulare l'eventuale polimero formatosi. Come prodotti di reazione si isolano solo 2,5 g di bassi polimeri, liquidi, solubili in alcool metilico, mentre si riscontrano solo tracce di poliisoprene solido.

Se in luogo del TiCl_4 si usa una miscela di 1,0 g di CoCl_2 e 0,64 g TiCl_4 si ottengono 2,9 g di poliisoprene solido.

ESEMPIO 9

In un pallone da 250 cc , munito di termometro, agitatore e imbuto gocciolatore, si introduce, in atmosfera di azoto, 1,7 g di polvere ottenuta per macinazione (in mulino a palle in acciaio inossidabile) di una miscela di 1 parte in peso di TiCl_3 e di 4 parti di FeCl_3 anidro. Si aggiungono 50 cc di benzolo, 2,30 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e g 18 di stirolo monomero. Dopo $\frac{1}{2}$ ora a 40°C si interrompe la reazione e si ottengono, dopo lavaggi ed estrazione acetone, 0,35 g di polistirolo amorfo solubile in acetone e 4,03 g di polistirolo isotattico.

Usando in modo identico un catalizzatore ottenuto da 0,34 g di TiCl_3 finemente macinato in mulino a palle, 50 cc di benzolo e 2,30 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, dopo 12 ore di reazione il polimero amorfo è totalmente assente, mentre si recuperano 0,05 g di polistirolo isotattico.

ESEMPIO 10

In una apparecchiatura di reazione, costituita da un pallone da 250 cm^3 munito di agitatore, termometro ed imbuto gocciolatore, adattata in modo da poter essere mantenuta in atmosfera di gas inerte, vengono introdotti alla temperatura di 40°C in ambiente di azoto, 0,34 g di TiCl_3 , preventivamente macinato in mulino a palle in acciaio inossidabile, in atmosfera inerte, e 1,35 g di FeCl_3 anidro ugualmente macinato in mulino a palle. Si introducono poi nell'apparecchio di reazione, 50 cm^3 di benzolo 2,30 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e 18 g di stirolo monomero. Dopo 7 ore di reazione a 40° , si aggiunge un eccesso di alcool metilico che decompone il catalizzatore e coagula il polimero solido formatosi. Dopo estrazione con acetone si recuperano 0,10 g di polistirolo amorfo, solubile in acetone, e 0,60 g di polimero isotattico.

Col solo FeCl_3 , 1,36 g, in luogo della miscela $\text{FeCl}_3\text{-TiCl}_3$, si hanno soltanto g 0,10 di polistirolo amorfo, totalmente solubile in acetone.

ESEMPIO 11

In una apparecchiatura di reazione, costitui-

ta da un pallone da 250 cm₃ munito di agitatore, termometro ed imbuto gocciolatore, adattato in modo da poter essere mantenuto in ambiente di gas inerte, alla temperatura di 40°, si introducono 1,05 g di polvere ottenuta per macinazione (in mulino a palle in acciaio inossidabile mantenuto in atmosfera di azoto) di una miscela di 3 parti in peso di CoCl₂ anidro e di 1 parte di TiCl₃, dispersa in 50 cc di benzolo. Si aggiungono 0,20 g di Al(C₂H₅)₃ e 18 g di stirolo monomero. Dopo 6 ore di reazione condotta a 40° e dopo le normali operazioni di coagulazione, lavaggio ed estrazione, si ottengono 0,40 g di polistirolo amorfo e 7,70 g di polimero isotattico.

ESEMPIO 12

Nell'apparecchiatura dell'es. precedente, in atmosfera di azoto ed a 40°, si introducono: 0,26 g di TiCl₃ e 0,79 g di CoCl₂ preventivamente macinati insieme in mulino a palle, 50 cc di benzolo, 0,10 g di Al(C₂H₅)₃ e 18 g di stirolo. Dopo 6 ore di reazione, a 40°, si ottengono, per coagulazione con metanolo ed estrazione con acetone bollente, 6,50 g di polistirolo amorfo, solubile in acetone e 9,30 g di polimero isotattico.

ESEMPIO 13

In un autoclave da 500 cm³ di capacità, si introducono, in atmosfera di N₂, 200 cm³ di n-eptano e 0,60 g di polvere ottenuta macinando in un mulino a palle, in atmosfera inerte, in presenza di benzolo, una miscela di TiCl₃ e FeCl₃ anidri, contenente il 20% in peso di TiCl₃. Per sifonamento si introduce poi nella autoclave una soluzione di 0,8 g di Al(C₂H₅)₃ in 50 cc di n-eptano. Si collega l'autoclave, mantenuto in oscillazione e mantenuto a 43°C, con una fonte di propilene a 2,2 ata e si lascia progredire la reazione per 2 ore.

Si scarica l'autoclave, si aggiunge un eccesso di acetone al prodotto di reazione e, per filtrazione, si ottengono 42,2 g di polipropilene solido. La soluzione, evaporata, lascia un residuo di 2,0 g di polimero a basso peso molecolare. Il polimero totale ottenuto, 44,2 g, viene sottoposto alle normali estrazioni fornendo le diverse frazioni: amorfo 34,8% (estratto etero), parzialmente cristallino 22,6% (estratto eptanico), cristallino 42,6% (residuo).

Se, in luogo della miscela TiCl₃-FeCl₃, si usano 0,12 g di TiCl₃ finemente macinato, si isola come prodotto totale di reazione 1,5 g di polipropilene solido che, sottoposto alle normali estrazioni, risulta contenere il 14% di polimero amorfo, 10% di polimero parzialmente cristallino e 76% di polipropilene cristallino.

RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatori di polimerizzazione comprendenti almeno due metalli di transizione dei gruppi dal 4° all'8° del sistema periodico, almeno un metallo dei gruppi dal 1° al 3° del sistema periodico stesso, e contenenti legami metallorganici. 65

2. Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui i metalli di transizione sono scelti fra quelli il cui lavoro di estrazione elettronica, riferito allo stato elementare, è minore di 5eV (scala di Lange), con potenziale di estrazione del primo elettrone inferiore a 8 V e del secondo elettrone inferiore a 18 V. 70 75

3. Catalizzatori come da rivendicazione precedente, in cui almeno uno dei metalli di transizione è scelto fra quelli il cui lavoro di estrazione elettronica, riferito allo stato elementare, è minore di 4eV, con potenziale di estrazione del primo elettrone inferiore a 7 V. 80

4. Catalizzatori come da rivendicazione 3, comprendenti titanio ed almeno un altro metallo di transizione scelto fra ferro o cobalto.

5. Catalizzatori come da rivendicazione 3 comprendenti due o più metalli di transizione scelti fra titanio, vanadio e zirconio. 85

6. Catalizzatori come da rivendicazioni precedenti, comprendenti composti salini di almeno due metalli di transizione, e contenenti legami metallorganici. 90

7. Catalizzatori come da rivendicazioni precedenti, comprendenti soluzioni solide di composti salini di almeno due metalli di transizione, e contenenti legami metallorganici. 95

8. Catalizzatori come da rivendicazioni precedenti comprendenti composti clorurati di almeno due metalli di transizione e un composto alluminio-organico.

9. Procedimento per ottenere i catalizzatori di polimerizzazione di cui alle riv. precedenti, consistente nel mettere a contatto un composto metallo-organico con composti salini di almeno due metalli di transizione in forma molto suddivisa e di reciproca elevata dispersione. 100 105

10. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, consistente nel provocare, mediante aggiunta di un composto metallo-organico, la coprecipitazione di derivati di metalli di transizione da una miscela liquida o soluzione in solventi organici di composti salini di almeno due di detti metalli. 110

11. Procedimento come da rivendicazione 9, in cui il composto metallo-organico è messo a contatto con composti salini di almeno due metalli di transizione, di cui almeno uno solido, prima intimamente mescolati per co-macinazione. 115

12. Procedimento come da rivendicazione 9 in cui il composto metallo-organico è messo a 120

contatto con composti salini di almeno due metalli di transizione, prima intimamente mescolati per co-cristallizzazione.

5 13. Procedimento come da rivendicazioni precedenti in cui i metalli di transizione sono usati sotto forma di composti clorurati e il composto metallo-organico è un alluminio organico.

10 14. Procedimento come da rivendicazione precedente, in cui si usa un alluminio alchile con una coppia di composti clorurati di metalli di transizione scelta fra le seguenti:
TiCl₄-VCl₄; TiCl₄-FeCl₃; TiCl₄-VOCl₃; TiCl₄-CoCl₂; TiCl₃-FeCl₃; TiCl₃-CoCl₂.

15 15. Procedimento per ottenere alti polimeri lineari, di struttura regolare da composti insaturi polimerizzabili, mediante catalizzatori contenenti metalli di transizione e legami metallo-organici, caratterizzato dal fatto che si impiegano i catalizzatori di cui alle precedenti rivenden-

dicazioni.

16. Procedimento come da rivendicazioni precedenti in cui i composti insaturi polimerizzabili sono scelti fra le alfa-olefine CH₂=CHR in cui R rappresenta idrogeno, un alchile, un cicloalchile, un arile e le diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame terminale. 25

17. Procedimento come da rivendicazione 16 in cui il composto insaturo polimerizzabile è lo stirolo.

18. Procedimento come da rivendicazione 16 in cui il composto insaturo polimerizzabile è il propilene. 30

19. Procedimento come da rivendicazione 16 in cui il composto insaturo polimerizzabile è una diolefina contenente almeno un doppio legame vinilico. 35

20. Procedimento come da rivendicazione precedente in cui il composto insaturo polimerizzabile è scelto fra butadiene e isoprene. 40

Allegati 2 fogli di disegni

Prezzo L. 400