

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE 579112

Classe

C08f₁

U 150

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

Inventori designati: Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Marzanti

Data di deposito: 5 febbraio 1957

Data di concessione: 8 luglio 1958

Agenti catalitici cristallizzabili, procedimento per la loro preparazione, e loro impiego nella polimerizzazione di idrocarburi insaturi

Numerosi catalizzatori contenenti composti metallici sono stati proposti per promuovere la polimerizzazione di idrocarburi insaturi.

5 Tali catalizzatori sono formati in generale da almeno due componenti, corrispondenti a composti chimici definiti. Così ad esempio sono state indicate, quali catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene, le miscele ottenute supportando il CrO₃ su miscele SiO₂-Al₂O₃, oppure ossidi di molibdeno su γ-allumina.

10 Anche nel brevetto inglese 536102 sono stati proposti per la polimerizzazione dell'etilene catalizzatori costituiti da miscele di diverse sostanze, come ad esempio litio alchili e nichel supportato, o Zn alchili e sali di rame. Altri catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene sono quelli descritti da Ziegler e costituiti dalla miscela di reazione ottenuta da composti di metalli di transizione e composti metalorganici.

15 Inoltre da brevetti della richiedente risulta che è possibile polimerizzare le alfolefine alifatiche, le diolefine o gli idrocarburi acetilenici impiegando catalizzatori ottenuti per reazione di composti dei metalli dei gruppi dal IV al VI del Sistema Periodico con un composto metallor-

ganico di metalli dei gruppi dal I al III del sistema periodico stesso.

Noi abbiamo ora trovato una nuova classe di individui chimici, capaci di promuovere da soli, senza aggiunta di altri composti, la polimerizzazione di idrocarburi insaturi. Tale classe di composti è caratterizzata dal contenere nella mole-

cola:
1) due metalli diversi dei quali uno è un metallo di transizione dei gruppi dal IV al VI del sistema periodico degli elementi, e l'altro è l'alluminio.

2) uno o più legami metallo-carbonio, capaci di reagire con composti a idrogeno mobile.

3) uno o più atomi di alogeno.

Un particolare tipo di questi composti chimici definiti, capaci di agire da soli come catalizzatori di polimerizzazione, è caratterizzato dal fatto che il metallo di transizione è legato a due nuclei ciclo-

pentadienilici. In particolare è stato da noi trovato un composto chimico ben definito, avente la formula:



che è capace di promuovere da solo la polimerizzazione di idrocarburi insaturi.

35

40

45

50

55

60

Abbiamo inoltre trovato che tale composto, contenente due atomi di metalli diversi nella stessa molecola, può essere preparato facendo reagire a caldo, in soluzione eptanica, in assenza di ossigeno e umidità, il titanio diciclopentadienildicloruro con l'alluminio trietile.

Esso è solubile a caldo in n-eptano con colorazione azzurra, e può essere isolato e purificato per successive ricristallizzazioni dal n-eptano seguite da filtrazione in atmosfera di azoto.

Il composto così isolato è formato da aghi verdi-azzurri, aventi punto fusione 121-122°C.

Questo composto chimico definito agisce come catalizzatore di polimerizzazione. Come risulta dagli esempi 2, 3, 4 è stato possibile effettuare in sua presenza la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene, del butadiene e dell'acetilene.

E' questo il primo esempio di un composto chimico ben definito avente la proprietà di catalizzare la polimerizzazione di idrocarburi insaturi ad alti polimeri.

ESEMPIO 1

In un palloncino di vetro della capacità di 150 cm³, munito di agitatore meccanico, mantenuto in atmosfera di azoto purissimo, si introducono g 2,5 di titanio diciclopentadienildicloruro, purificato per sublimazione, 50 cm³ di n-eptano purificato per rettifica su potassio in atmosfera di azoto, e g 2,85 di alluminio trietile esente da idruro e avente un titolo in alluminio attivo del 96%.

Si scalda agitando alla temperatura di 70°C per un'ora e mezza.

Si può allora osservare che il titanio diciclopentadienildicloruro reagisce, con svolgimento di gas, dando luogo ad una soluzione colorata in azzurro intenso.

La soluzione viene filtrata attraverso un setto poroso, in atmosfera di azoto, e quindi per raffreddamento a -30°C si cristallizza un prodotto solido, in cristalli azzurri. La soluzione sovrastante viene allontanata e si aggiungono 20 cm³ di n-eptano, scaldando sino a completa solubilizzazione del prodotto azzurro, che viene poi ricristallizzato per raffreddamento. Si ripete questa operazione di ricristallizzazione dall'eptano per altre 2 volte e infine il prodotto viene seccato in vuoto.

Il prodotto esente da eptano si presenta in aghi, verdi-azzurri aventi punto di fusione 121-122°C che in assenza d'aria si decompongono rapidamente soltanto a

180°C; in presenza di aria o umidità la decomposizione avviene con estrema rapidità anche a temperatura ambiente, con formazione di un prodotto solido rosso. Dal peso molecolare e dall'analisi chimica si deduce, con buon accordo, la formula (C₅H₅)₂TiAl(C₂H₅)₂Cl₂, come risulta dalla tabella:

	Teorico	Trovato	
Peso molecolare	334,09	331	339
Al %	8,07	8,49	7,9
Ti %	14,33	14,93	14,55
Cl %	21,22	20,43	20,78
-C ₂ H ₅ %	17,39	16,07	17,67

ESEMPIO 2

In un autoclave a scosse in acciaio inossidabile della capacità di 430 cm³ si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,6 g del prodotto (C₅H₅)₂TiAl(C₂H₅)₂Cl₂ in 40 cm³ di n-eptano anidro e disaerato. Si aggiungono 30 g di etilene e si scalda agitando alla temperatura di 90°C per 20 ore. Si lascia quindi raffreddare e si decompone il catalizzatore con metanolo.

Il polimero ottenuto, depurato con metanolo contenente acido cloridrico ed essiccato, pesa 8 g ed è costituito da polietilene lineare ad alto peso molecolare.

ESEMPIO 3

In un autoclave a scosse in acciaio inossidabile della capacità di 430 cm³, si introduce in atmosfera di azoto una soluzione di 0,4 g di (C₅H₅)₂TiAl(C₂H₅)₂Cl₂ in 40 cm³ di eptano. Si aggiungono poi 3 litri di acetilene e si scalda a 80-90°C per 15 ore.

Si ottengono 2 g di poliacetilene nero pulverulento.

ESEMPIO 4

In un autoclave a scosse della capacità di 1 litro si introducono 0,4 g di (C₅H₅)₂TiAl(C₂H₅)₂Cl₂ sciolti in 40 cm³ di n-eptano anidro e disaerato. Si aggiungono 100 g di butadiene e si scalda a 60-70°C per 14 ore. Per precipitazione con metanolo si ottengono 2,5 g di polibutadiene a concatenamento prevalentemente 1-4.

RIVENDICAZIONI

1. - Agenti catalitici cristallizzabili, costituiti da composti contenenti nella molecola almeno un atomo di un metallo di transizione dei gruppi dal IV al VI del sistema periodico, almeno un atomo di un metallo dei gruppi dal I al III del sistema periodico stesso, due nuclei ciclopentadienilici, ed almeno un legame metallorganico capace di reagire con composti ad idrogeno mobile.
2. - Agenti catalitici come da rivendicazione 1, in cui il metallo di transizione è il titanio.
3. - Agenti catalitici come da rivendicazione 1, contenenti alluminio.
4. - Agenti catalitici come da rivendicazione 1, contenenti uno o più atomi di alogeno.
5. - Agente catalitico cristallizzabile come da rivendicazioni precedenti avente la composizione $(C_5H_5)_2TiAlCl_2(C_2H_5)_2$.
6. - Procedimento per la preparazione di agenti catalitici come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si fa reagire, in soluzione idrocarburica, o in assenza di ossigeno e di umidità, un alogenuro di un metallo diciclopentadienile, il metallo essendo scelto fra i metalli di transizione dei gruppi IV, V o VI del sistema periodico, con un eccesso di un metalloalchile di un metallo dei gruppi dal I al III del sistema periodico, a temperature comprese fra 20 e 100°C, ricristallizzando poi ripetutamente il composto da solventi idrocarburici.
7. - Procedimento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che si fa reagire il cloruro di titanio diciclopentadienile con alluminio trietile.
8. - Impiego degli agenti catalitici cristallizzabili di cui alle precedenti rivendicazioni come catalizzatori della polimerizzazione di etilene e alfa olefine, di diolefine con almeno un doppio legame terminale e di idrocarburi acetilenici $CH = CR$.

Prezzo L. 200