

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero

dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI

Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE N. 567249

- classe

C08f1

u 147

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

Data di deposito: 8 febbraio 1957

Data di concessione: 4 ottobre 1957

Inventori designati: Giulio Natta, Italo Pasquon, e Ettore Giachetto

Miglioramenti nei processi di polimerizzazione delle alfa-olefine

In precedenti brevetti della richiedente (vedi per esempio i brevetti italiani 526.101 e 545.332) è stato descritto l'impiego di composti cristallini di metalli di transizione, nei quali 5 tali metalli si trovano ad una valenza inferiore alla massima, nella preparazione di catalizzatori altamente stereospecifici per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine.

I composti dei metalli di transizione generalmente impiegati allo scopo sono ottenuti ad 10 alta temperatura e sono perciò costituiti da cristalli relativamente grossi; i catalizzatori con essi preparati presentano una maggior stereoselettività di quelli preparati da composti a cristalli più piccoli, ottenuti a bassa temperatura.

Ad esempio il  $TiCl_3$  ottenuto a temperatura di oltre  $600^\circ$ , per riduzione del  $TiCl_4$  con  $H_2$ , è costituito da cristalli esagonali aventi dimensioni di diversi micron o decine di micron. Tali 20 cristalli, per trattamento con alluminio alchili, forniscono dei catalizzatori che polimerizzano il propilene con una stereospecificità molto maggiore di quella che si osserva qualora il  $TiCl_3$  venga ottenuto per riduzione del  $TiCl_4$  a bassa temperatura; il  $TiCl_3$  ottenuto per esempio per trattamento del  $TiCl_4$  con alluminio alchili non appare cristallino all'esame con il microscopio e fornisce, dopo lavaggio con idrocarburi e trattamento ulteriore con alluminio alchili, un catalizzatore che polimerizza si le 30 alfa-olefine, ma che presenta una stereospecificità molto minore di quella dei catalizzatori ottenuti partendo da  $TiCl_3$  cristallino.

35 E' stato ora trovato che è possibile miglio-

rare l'attività, inizialmente piuttosto limitata, e aumentata ancora la stereospecificità dei catalizzatori ottenuti a partire da  $TiCl_3$  cristallino, se esso viene sottoposto a certi trattamenti preliminari. 40

Sottoponendo per esempio il  $TiCl_3$  ad una prolungata macinazione in presenza di un idrocarburo liquido, fuori del contatto dell'aria e in assenza di umidità, in presenza o in assenza di alluminio alchili, e successivamente decantando e lavando ripetutamente, si migliora la stereospecificità dei catalizzatori con esso ottenuti. 45

E' stato inoltre sorprendentemente trovato che impiegando detti catalizzatori, è possibile regolare, entro certi limiti, il peso molecolare del polimero variando alcune condizioni operative. 50

Si nota infatti che, quando si usa nella polimerizzazione del propilene, in presenza di un solvente, un catalizzatore preparato da  $TiCl_3$  così trattato, si può stabilire una relazione fra il peso molecolare medio del polimero ottenuto, da una parte, e la concentrazione dell'alluminio alchile nella soluzione e la quantità di  $TiCl_3$  presente nel sistema, dall'altra; più precisamente l'inverso della viscosità intrinseca del polimero cresce linearmente con la concentrazione dell'alluminio alchile in soluzione e della quantità di  $TiCl_3$  presente nel sistema, e, di conseguenza, a parità di concentrazione dello alluminio alchile, è funzione lineare dell'inverso del rapporto molare Al/Ti. 60 65

Ciò non si verifica con catalizzatori preparati da tricloruro di titanio cristallino non pre- 70

trattato.

Oltre a ciò i catalizzatori ottenuti da  $TiCl_3$ , trattato come sopra detto sono più attivi, come denotato dal fatto che nel caso del propilene la polimerizzazione si innesca praticamente senza periodo di attivazione o che il calore di attivazione del processo di polimerizzazione è minore di quello che si ha con catalizzatore da  $TiCl_3$  non trattato.

I rendimenti in polimero rispetto al catalizzatore sono poi, quando si usino naturalmente monomero e solventi privi di umidità e di ossigeno, particolarmente elevati, anche più di 1500 g di grammo di  $TiCl_3$  impiegato.

La maggiore attività dei catalizzatori ottenuti da  $TiCl_3$  trattato è dimostrata chiaramente anche dal fatto che con essi è possibile polimerizzare, a temperatura dell'ordine di 30-40°C, lo stirolo, che nelle stesse condizioni non polimerizza praticamente affatto con catalizzatori preparati da  $TiCl_3$  non trattato.

Anzichè per macinazione come sopra detto, l'attività del  $TiCl_3$  può essere migliorata semplicemente per lavaggi ripetuti con idrocarburi liquidi, preferibilmente contenenti piccole quantità di alluminio alchili.

I processi di lavaggio e di macinazione descritti sono utili anche per riattivare  $TiCl_3$  superficialmente alterato.

In certi casi, ad esempio quando si impiega del  $TiCl_3$  che ha subito un'ossidazione o un'idrolisi superficiale, esso non sarebbe di per sè atto a fornire catalizzatori attivi altamente stereospecifici, capaci di fornire polimeri ad alto peso molecolare, ma lo diventa dopo macinazione.

In pratica il trattamento del  $TiCl_3$  può essere fatto secondo uno dei metodi seguenti:

A) In un mulino a palle in acciaio inossidabile si introducono, in atmosfera di azoto, g 30 di  $TiCl_3$  (ottenuto a 650° per riduzione con  $H_2$  del  $TiCl_4$ ) previamente lavato con n-eptano reoso anidro per prolungata ebollizione su sodio metallico e successivamente distillato e conservato su sodio metallico in atmosfera di azoto), e 100 cm<sup>3</sup> dello stesso eptano.

Si chiude ermeticamente e si tiene in rotazione a temperatura ambiente per circa 70 ore; quindi si aggiungono altri 200 cm<sup>3</sup> di n-eptano e si sifona la sospensione finissima del  $TiCl_3$  raccogliendola in atmosfera di azoto in un pallone previamente essiccato.

Si lascia decantare e si sifona via la soluzione eptanica, lavando quindi 4-5 volte con n-

eptano anidro il  $TiCl_3$ , che si conserva sotto n-eptano anidro, in atmosfera di azoto.

L'esame microscopico del  $TiCl_3$  trattato rivela l'assenza di particelle di dimensioni superiori ad 1  $\mu$ .

B) Si opera come in A) ma usando eptano anidro contenente il 4% di  $Al(C_2H_5)_3$ .

I successivi lavaggi vengono fatti usando sempre n-eptano anidro, contenente lo 0,1% di  $Al(C_2H_5)_3$ .

C) In un pallone a tre colli da 500 cm<sup>3</sup>, ben asciutto munito di agitatore si introducono, in atmosfera di azoto, g 30 di  $TiCl_3$  (ottenuto a 650° per riduzione con  $H_2$  del  $TiCl_4$ ) e 250 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro.

Si tiene in agitazione per circa 30 minuti a temperatura ambiente e, dopo aver lasciato decantare, si sifona via la soluzione eptanica. Si ripete questo trattamento per circa dieci volte e si conserva il  $TiCl_3$ , così lavato, in atmosfera di azoto sotto n-eptano anidro.

D) Si opera come in C) ma usando n-eptano anidro contenente lo 0,2% di  $Al(C_2H_5)_3$ .

A dimostrazione della influenza dei trattamenti suddescritti sulle proprietà del  $TiCl_3$  nei riguardi del suo impiego nella polimerizzazione del propilene, riportiamo ora una serie di esempi di polimerizzazione, in cui si sono impiegate, nella preparazione del catalizzatore, due partite di  $TiCl_3$  di diversa purezza iniziale trattate o meno con uno dei procedimenti descritti.

Le operazioni sono state condotte in condizioni confrontabili, indicate nella seguente tabella I, dalla quale si possono rilevare le variazioni del peso molecolare e della cristallinità del polimero in dipendenza della qualità del  $TiCl_3$  usato.

I pesi molecolari riportati sono convenzionali. Infatti sono stati dedotti dalla viscosità intrinseca mediante la relazione  $[\eta] = 1.18.10^{-3} M_w^{-0.65}$ .

(ove  $[\eta]$  è espresso in 100 cm<sup>3</sup>/g) verificata solo per certi tipi di polietilena.

E' verosimile che i valori riportati siano in difetto se considerati come media in numero.

Il catalizzatore è stato preparato in ogni caso mescolando il  $TiCl_3$  con l'alluminio trietilico, disciolto in 250 cc di eptano anidro, in un autoclave oscillante da 500 cc in atmosfera di azoto; dopo evacuazione e riscaldamento dello autoclave alla temperatura di polimerizzazione si è introdotto il monomero gassoso, mantenendo quindi la pressione parziale indicata.

60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabella I

I)  $TiCl_3$  molto alterato

Es.	Quantità g	Tratta- mento	$Al(C_2H_5)_3$ cc	T °C	Propilene pres- sione parziale mm Hg	Tempo ore	Polimero g	$[\eta]$	P. M.	Residuo n-eptano %
1)	1.04	C	2	70	1450	3	32.8	2.44	126.000	77
	1.02	—	2	70	1450	3	18.8	1.92	90.000	72
2)	1.12	D	2	70	1450	3	36.5	2.5	130.000	78
3)	1.01	A	2	70	1450	2	42.2	2.92	165.000	85
4)	1.02	B	2	70	1450	2	40.1	3.00	173.000	86
5)	0.15	B	0.5	31	760	66	12.5	5.86	468.000	85
II) $TiCl_3$ poco alterato										
6)	0,98	C	2	70	1450	3	34.8	2.76	152.000	81
7)	0.98	D	2	75	1900	3	38.5	2.84	159.000	82
8) (x)	0,20	D	1	75	1950	30	61.5	3.62	230.000	84
9) (xx)	0,27	B	0.7	31	1450	8	11.8	4.92	368.000	83
10) (xx)	0,27	D	0.7	31	1450	8	4.1	4.65	335.000	80
11)	5.55	D	2.5	31	1600	5	50.8	3.1	180.000	80

(x) velocità di reazione costante nel tempo fig. 1 (in ascisse il tempo in ore, in ordinate i g di propilene assorbiti per ora)

(xx) velocità di reazione vedi fig. 2: ○ Es. 9 e Es. 10.

Questo esempio dà una indicazione dei rendimenti sul catalizzatore ottenibili usando  $TiCl_3$  trattato come descritto.

120 115 110 105 100 95 90 85 80 70 70 65

Esempio 12

In un'autoclave da 2000 cm<sup>3</sup> con agitatore ad elica, perfettamente asciutta, si introducono in atmosfera di azoto g. 0,25 di TiCl<sub>3</sub> (inizialmente poco alterato), previamente trattato come in C) e una soluzione di 2 cm<sup>3</sup> di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup> di n.eptano anidro. Si fa il vuoto e si scalda l'autoclave a 75°C. Si introduce propilene gassoso mantenendo, nel corso della reazione la pressione parziale del propilene a 5 atm.

Dopo 70 ore si interrompe la reazione si scarica l'autoclave e si ottengono g 468 di polimero avente le seguenti caratteristiche:

Residuo all'estrazione eptanica: 86%  
 P.M. 300.000  
 [η] 4,28

Esempi 13 ÷ 28

Operando come nell'esempio 1 a 70°C, ma con una pressione parziale di propilene di 950 mm Hg e con quantità diverse di TiCl<sub>3</sub>, trattato come in B), e di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, si ottengono i risultati riportati in tabella II.

In figura 3 sono riportati in ordinate gli inversi delle viscosità intrinseche dei polimeri ottenuti negli esempi 13 ÷ 28, in funzione della concentrazione dell'alluminio trimetile, riportata in ascisse per i diversi rapporti Al/Ti esaminati.

35	○	Al/ti = 1.5
40	●	» = 3
	⊙	» = 5
45	⊕	» = 10

In figura 4 sono riportati in ordinate gli inversi delle viscosità intrinseche, ricavati dalla figura 3, in funzione dell'inverso del rapporto molare Al/Ti, riportate in ascisse per diverse

concentrazioni di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

⊙	15 cc/1 n-eptano	65
⊕	10 » »	70
⊕	5 » »	75

In figura 5 sono riportati in ordinate gli inversi delle viscosità intrinseche, ricavati dalla figura 3, in funzione della concentrazione di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> riportata in ascisse, a parità di quantità di TiCl<sub>3</sub> nel sistema reagente.

●	3 g TiCl <sub>3</sub> /l	80
⊙	1 g »	85

In figura 6 sono riportati in ordinate gli inversi delle viscosità intrinseche, ricavati dalla figura 3, in funzione della quantità di TiCl<sub>3</sub> in g per litro di n-eptano riportata in ascisse, a parità di concentrazione di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

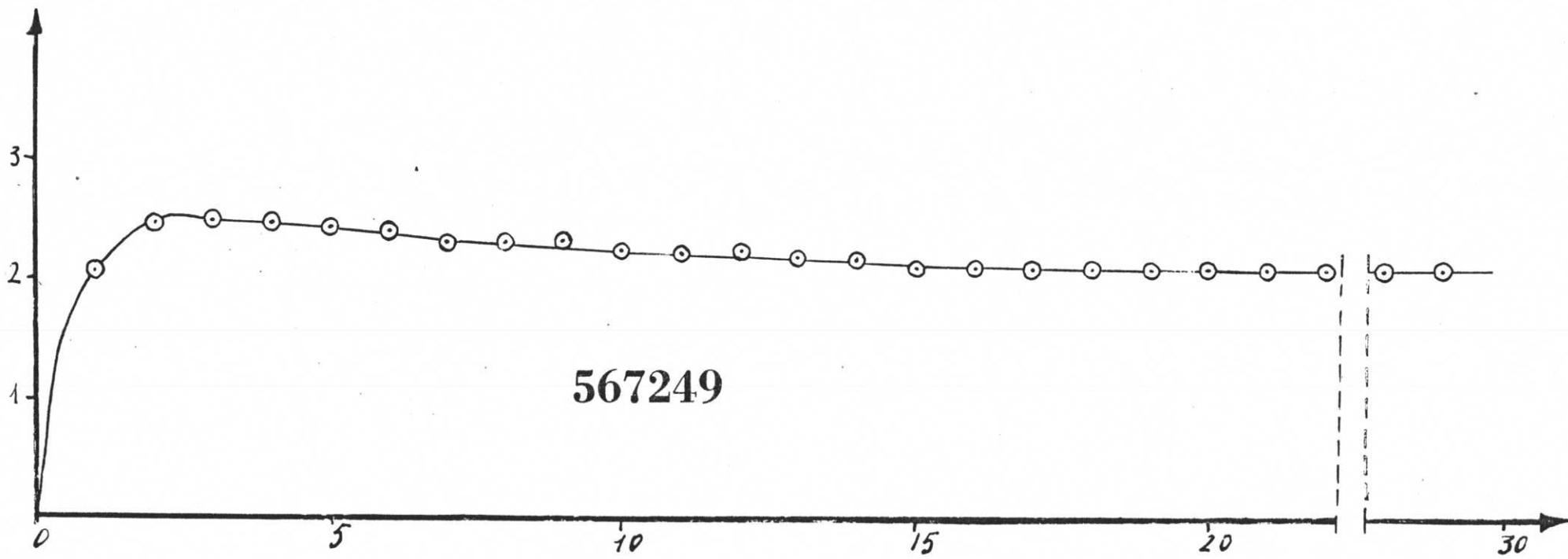
⊙	16 cm <sup>3</sup> /l	90
⊕	8 »	95
⊖	4 »	100
●	2 »	105

Ogni diagramma presenta una linearità soddisfacente.

Esempio (13 ÷ 28) — Polimerizzazione condotta in un'autoclave a scosse della capacità di 500 cm<sup>3</sup>.

Pressione parziale del propilene (mantenuta costante per tutta la durata di ogni singola prova): 950 mm Hg - Temperatura: 70°C — Solvente (n-eptano anidro): 250 cm<sup>3</sup>.

55 115  
 60 120



567249

Fig. 1

567249

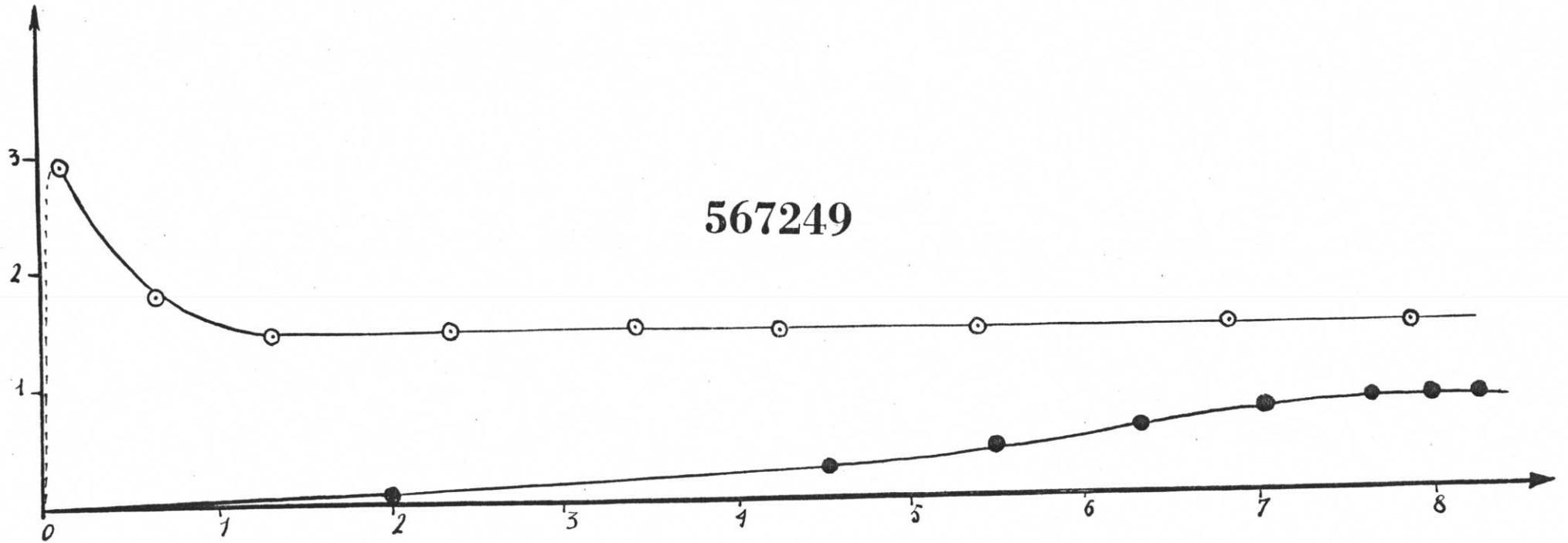


Fig. 2

567249

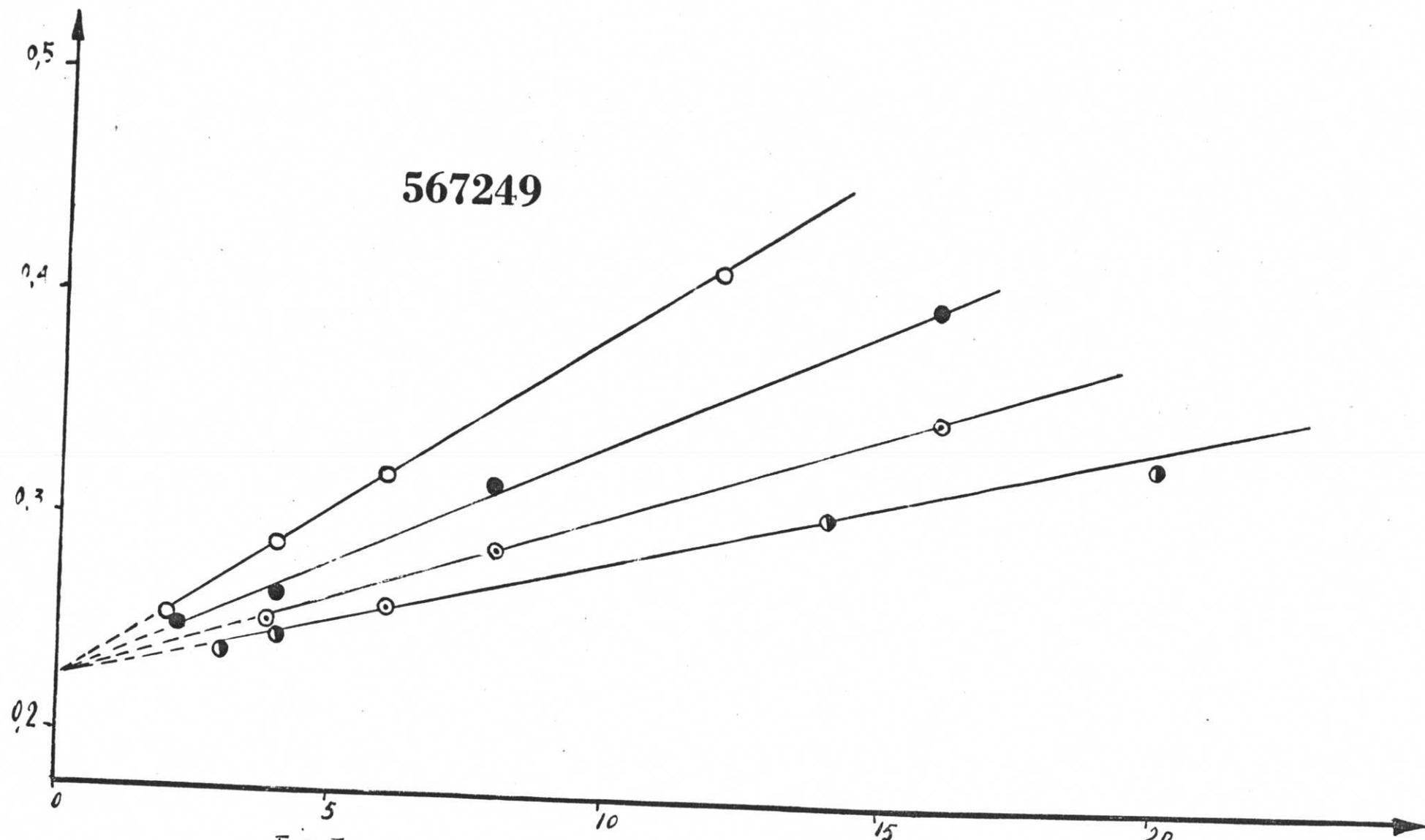


Fig. 3

567249

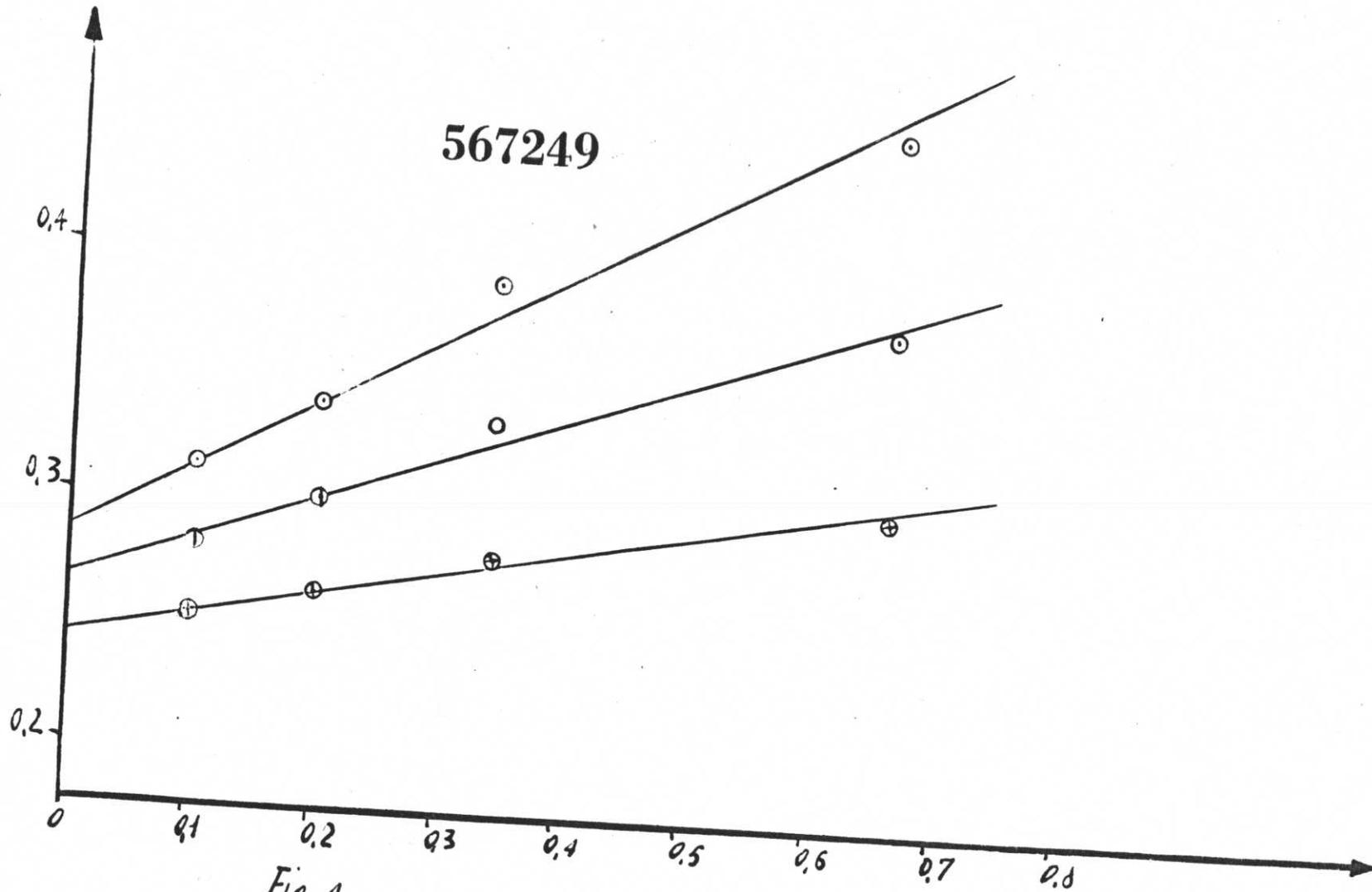
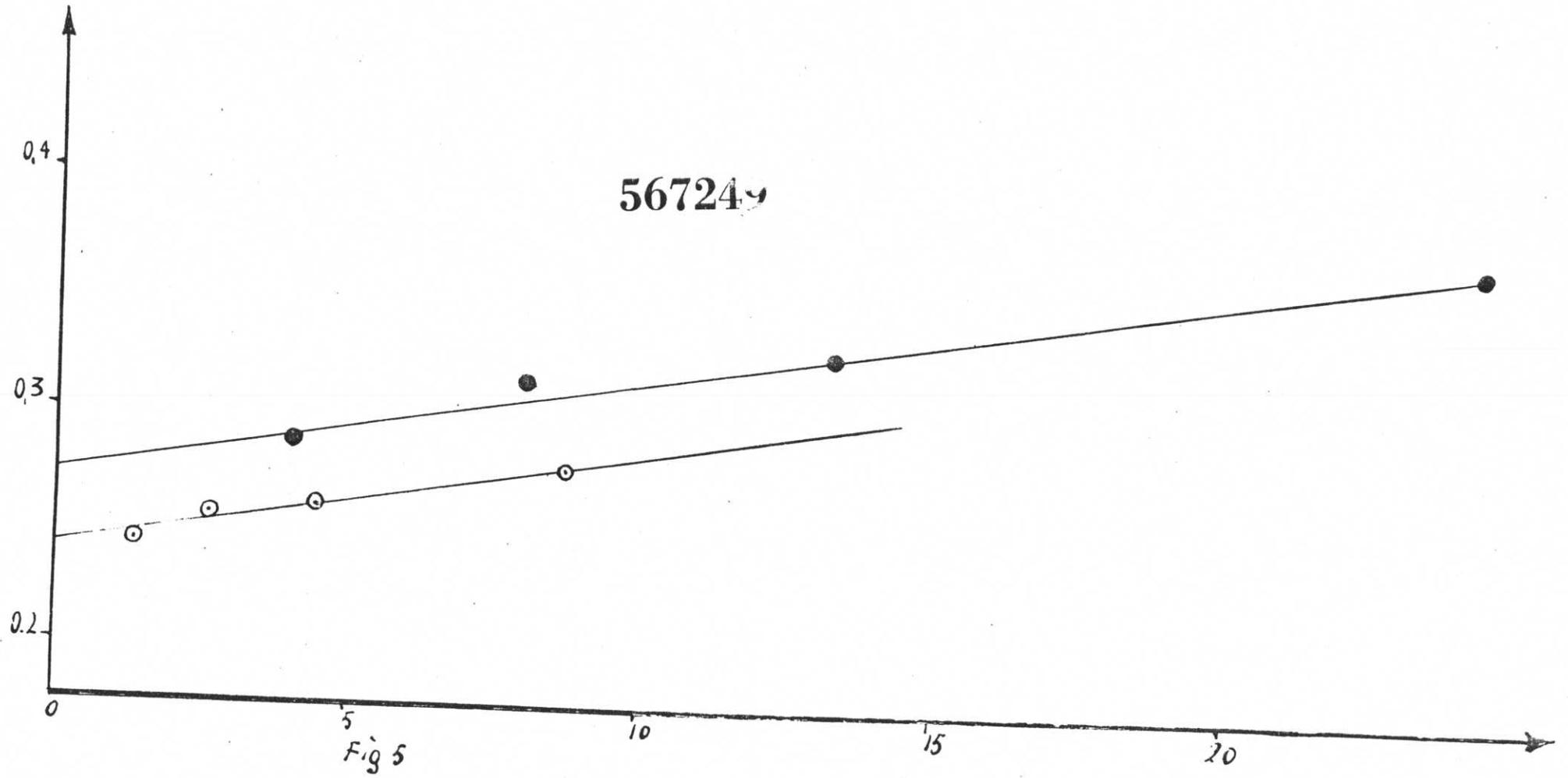


Fig. 4

567249



567249

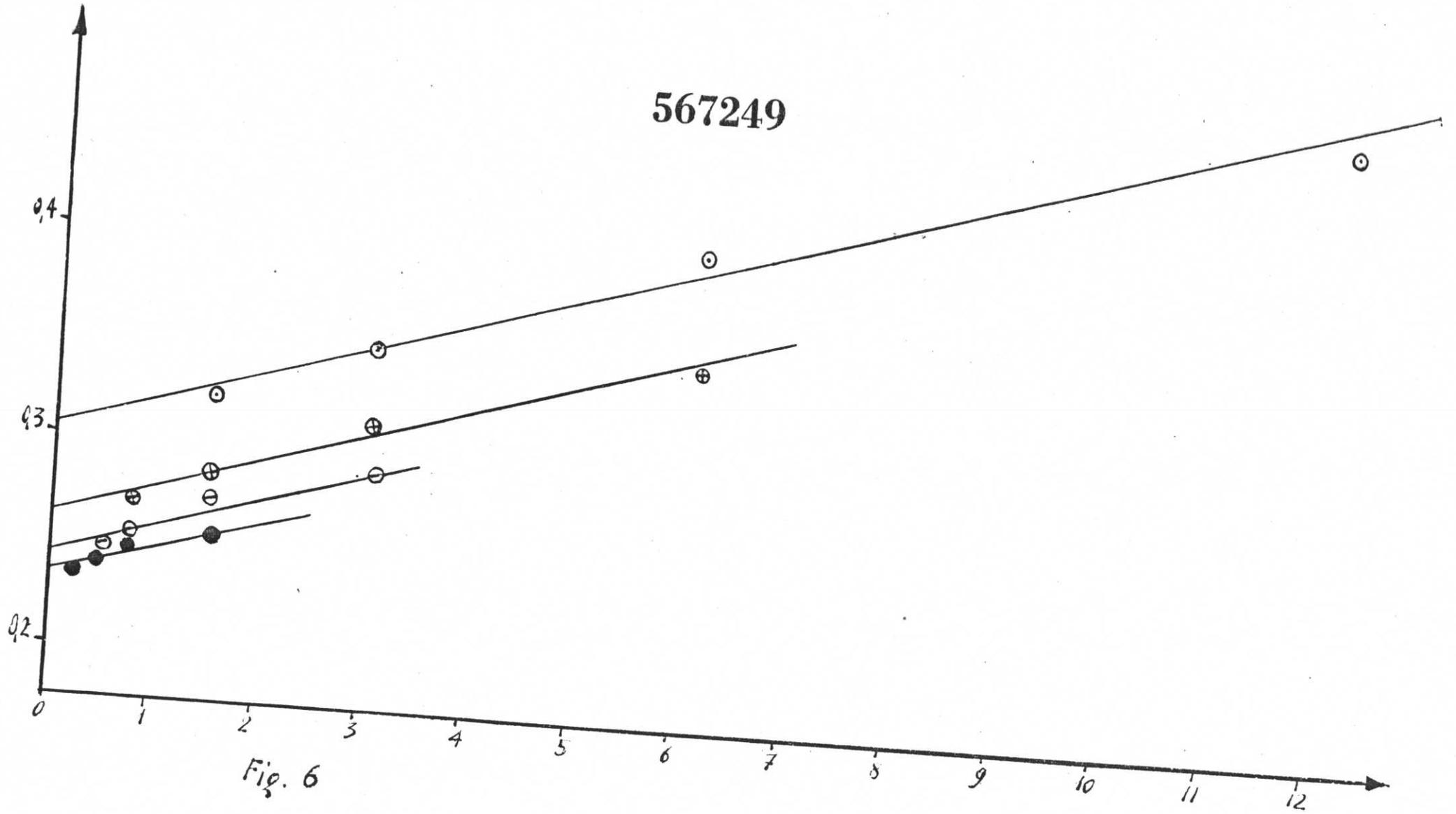


Fig. 6

TABELLA II

Es.	TiCl <sub>3</sub> g	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Al/Ti in moli	Durata h	Polimero ottenuto				
					g	% residuo all'estraz. eptanica	Visc.intren- seca [η] 100 cm <sup>3</sup> /g	P. M.	l[η]
13	2,20	3,00	1,55	1	35,5	85	2,41	124000	0,415
14	1,15	1,50	1,49	2	36,2	85	3,12	182000	0,320
15	0,76	1,00	1,50	2	28,0	85	3,51	220000	0,285
16	0,38	0,50	1,50	2	14,5	85	3,92	262000	0,255
17	1,52	4,00	3,00	2	36,5	86	2,50	131000	0,400
18	0,76	2,00	3,00	2	27,2	86	3,18	187000	0,315
0,19	0,38	1,00	3,00	2	13,9	85	3,78	247000	0,265
20	0,21	0,55	3,02	2	7,7	85	4,00	270000	0,250
21	0,91	4,00	5,00	2	28,2	86	2,86	160000	0,350
22	0,45	2,00	5,00	2	14,5	86	3,51	220000	0,285
23	0,34	1,50	5,00	2	11,1	86	3,84	253000	0,260
24	0,22	0,95	4,90	2	7,6	85	3,92	262000	0,255
25	0,58	5,00	9,80	2	12,9	87	3,03	174000	0,330
26	0,40	3,50	10,00	2	8,8	87	3,28	197000	0,305
27	0,11	1,00	10,40	4	4,3	86	4,08	278000	0,245
28	0,09	0,75	9,50	10	9,1	86	4,16	285000	0,240

### Esempio 29

In un pallone di vetro, termostattizzato a 40°C e munito di agitatore, si introducono successivamente in corrente di azoto:

0.46 g di  $TiCl_3$ , trattato come in B), sospesi in 10 cc di benzolo, 20 cc di benzolo di lavaggio, 0,10 cc di  $Al(C_2H_5)_3$  disciolti in 20 cc di benzolo cc (181,1 g) di stirolo.

Dopo 5 ore di reazione si ottengono g. 8,8 di polistirolo isotattico, avente peso molecolare 1500000, insolubile in acetone e in metiletiletone, e tracce (meno di 0,05 g) di polimero amorfo solubile in acetone.

Una prova condotta nelle stesse condizioni, ma con  $TiCl_3$  trattato come in D, non ha dato luogo a reazione.

### RIVENDICAZIONI

1. Nel procedimento di polimerizzazione delle alfa olefine  $CH_2 = CHR$  in cui R è alchile o arile, ad alti polimeri lineari cristallizzabili, mediante l'impiego di catalizzatori a base di tricloruro di titanio ed alluminio alchili, il miglioramento che consiste nell'operare a temperature comprese fra 0° e 100°, impiegando un catalizzatore ottenuto da tricloruro di titanio cristallino la cui superficie attiva è aumentata mediante trattamenti meccanici o chimici fuori del contatto dell'aria e in assenza di umidità.

2. Nel procedimento di polimerizzazione delle alfa olefine  $CH_2 = CHR$  in cui R è alchile o arile, ad alti polimeri lineari cristallizzabili, me-

diate l'impiego di catalizzatori a base di tricloruro di titanio ed alluminio alchili, il miglioramento che consiste nell'operare a temperature comprese fra la temperatura ambiente e 80° impiegando un catalizzatore ottenuto da tricloruro di titanio cristallino previamente macinato, in presenza di un idrocarburo liquido anidro sino a che all'esame microscopico risultano assenti particelle aventi dimensioni superiori a 1  $\mu$ .

3. Nel procedimento di polimerizzazione delle alfa olefine  $CH_2 = CHR$  in cui R è alchile o arile ad alti polimeri lineari cristallizzabili, mediante l'impiego di catalizzatori a base di tricloruro di titanio ed alluminio alchili, il miglioramento che consiste nell'operare a temperature comprese fra la temperatura ambiente a 80° impiegando un catalizzatore ottenuto da tricloruro di titanio cristallino previamente macinato, in presenza di un idrocarburo liquido anidro e di piccole quantità di un alluminio alchile sino a che all'esame microscopico risultano assenti particelle aventi dimensioni superiori a 1  $\mu$ .

4. Nel procedimento di polimerizzazione delle alfa olefine  $CH_2 = CHR$  in cui R è alchile o arile ad alti polimeri lineari cristallizzabili, mediante l'impiego di catalizzatori a base di tricloruro di titanio ed alluminio alchili, il miglioramento che consiste nell'operare a temperature comprese fra la temperatura ambiente e 80°, impiegando un catalizzatore ottenuto da tricloruro di titanio cristallino previamente sottoposto a lavaggio con idrocarburi anidri, eventualmente in presenza di piccole quantità di un alluminio alchile.

Allegati 6 fogli di disegni

Prezzo L. 600