

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

Inventori designati: Giulio Natta, Italo Pasquon e Ettore Giachetti

Data di deposito: 26 febbraio 1957

Data di concessione: 6 agosto 1958

Procedimento per la polimerizzazione del propilene ad alti
polimeri aventi elevata percentuale di cristallinità

E' noto che per reazione di composti dei metalli di transizione con composti metallorganici di elementi del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico, si ottengono catalizzatori capaci di polimerizzare a bassa pressione l'etilene con formazione di altri polimeri.

Ancuni catalizzatori di questo tipo polimerizzano anche il propilene ed altre α -olefine.

Generalmente posseggono tale proprietà solo quei sistemi catalitici che sono almeno in parte insolubili nel solvente, in cui viene effettuata la polimerizzazione. I polimeri ottenuti con tali catalizzatori insolubili, attraverso un meccanismo di reazione presumibilmente di tipo anionico, sono per lo più miscele di stereoisomeri lineari, costituite in preponderanza di polimeri isotattici (cristallizzabili) e in minor misura di polimeri atattici, amorfi, non cristallizzabili).

Si sono anche trovati dei catalizzatori di questo tipo, solubili nel sistema reagente, che risultano attivi nella polimerizzazione dell'etilene e delle diolefine, ma nessuno di essi polimerizza le alfa-olefine, se non in tracce.

In un precedente brevetto della richiedente, è stato descritto come dei prodotti solubili, ottenuti per reazione di certi composti ossigenati di metalli di transizione (quali alcoolati, acetilacetoni, ecc.) con alluminio trietile, e che non polimerizzano praticamente il propilene quando sono in soluzione, possano invece polimerizzare, qualora vengano assorbiti su un supporto avente proprietà fortemente adsorbenti quale l'allumino, il gel di silice, ecc.

Sistemi catalitici di questo tipo presentano tuttavia un'attività alquanto limitata e danno luogo a polimeri prevalentemente o esclusivamente amorfi.

E' stato ora sorprendentemente trovato che alcuni complessi, ottenuti per reazione di certi composti del titanio con composti metallorganici del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico, che sono solubili nel sistema di reazione e che da soli non polimerizzano le α -olefine, danno luogo a catalizzatori aventi elevata stereospecificità ed eccezionalmente alta attività, qualora vengano impiegati, anche in piccole quantità, in presenza di composti cristallini alonogati di titanio, aventi valenza inferiore alla massima, insolubili nel solvente in cui si effettua la polimerizzazione.

Tali composti alogenta, quali il dicloruro ed il triclorigo di titanio, presentano già di per sè, in presenza di metalloalchili, una buona stereospecificità ed attività catalitica, ma la loro attività viene esaltata in modo notevole e sorprendente in presenza di piccole quantità di certi composti solubili dal titanio, che come si è detto, di per sè, non presentano attività catalitica.

E' possibile così, impiegando composti diversi del titanio solubili negli idrocarburi, o per lo meno di quelli aromatici, ed in particolare gli alcoolati e mono-alogeno-alcoolati di titanio, certi alogenoacetilacetoni quale il dicloroacetilacetato di titanio, certi composti alogenoacilici, come i cloruro-acetati, o alcossi acilici come gli alcossi-acetati, certi composti diciclopentadienilici, quale il titaniodiciclopenta-

40
45
50
55
60
65
70

dienile, in presenza di dicloruro o tricloruro di titanio cristallini, e di alluminio alchili, ottengono catalizzatori ad elevata stereospecificità e aventi una attività che, dopo i primi istanti della reazione, si mantiene praticamente costante per ore ed è notevolmente superiore a quella di migliori catalizzatori stereospecifici precedentemente noti, quali ad esempio quelli ottenuti dal solo $TiCl_3$ per trattamento con alluminio alchili.

E' interessante rilevare come, malgrado l'aumentata attività, la stereospecificità di questi catalizzatori risulti elevatissima, fornendo essi polimeri isotattici molto cristallini, mentre è noto da precedenti lavori che gli stessi composti di titanio quali gli alcoolati, assorbiti su sostanze ad alte proprietà adsorbenti possano polimerizzare le α -olefine fornendo prevalentemente polimeri amorfi.

Questi risultati possono essere spiegati ammettendo che l'alogenuro cristallino insolubile del metallo di transizione, che presenta di per sé un numero relativamente limitato di centri attivi per la polimerizzazione delle α -olefine, agisce da supporto con azione adsorbente sul complesso solubile aggiunto. Il complesso, che di per sé allo stato di soluzione non ha praticamente azione catalitica, la acquista quando si trova allo stato chemioadsorbito sulla superficie dell'alogenuro, o comunque aumenta il numero di centri attivi o l'attività di quelli esistenti sulle superfici dell'alogenuro di titanio.

Si può attribuire all'azione orientante del supporto cristallino sul monomero olefinico la elevata stereospecificità acquista in questo caso dal complesso solubile, stereospecificità che esso non acquista se adsorbito su di un supporto amorfo (gel di silice, allumina).

La natura non porosa del supporto costituito dall'alogenuro cristallino induce a ritenere che si tratti di chemioadsorbimento e non di adsorbimento fisico.

I risultati da noi ottenuti impiegando composti solubili di titanio in presenza di dicloruro o tricloruro di titanio cristallini e alluminio trietile, sono riportati rispettivamente nelle tabelle 1 e 2.

Dall'esame di queste tabelle si può rilevare come in alcuni casi siano ottenuti, con solo circa il 10% in peso di composto solubile di titanio (rispetto al cloruro di titanio) aumenti di attività di alcune centinaia per cento (sino al 600%) riferiti a quelli che si hanno impiegando soltanto alogenuro cristallino e alluminio alchili. Inoltre la cristallinità e il peso molecolare dei polimeri ottenuti sono sempre superiori o almeno uguali a quelli dei polimeri ottenuti senza

aggiunte di complessi solubili di metalli di transizione al sistema reagente.

Negli esempi che riportiamo la pressione è stata mantenuta costante, per tutta la durata della reazione, mediante alimentazione continua dell'olefina allo stato gassoso. E' stato possibile in questo modo seguire la reazione nel tempo, e si è potuto constatare che la velocità di reazione, dopo una fase iniziale della durata di poche decine di minuti nella quale essa è variabile nel tempo, raggiunge valori di regime che sono riportati nelle tabelle 1 e 2, espressi in grammi/ora di monomero reagito (ossia di polimero prodotto).

Tale attività si mantiene praticamente inalterata per molte ore (anche decine) se il volume libero del sistema reagente e la quantità di solvente sono tali di consentire una regolare diffusione del monomero alla superficie del catalizzatore, e se si impiegano reagenti puri.

Esempio 1

Si prepara il catalizzatore introducendo l'alogenuro cristallino insolubile ($TiCl_3$), l'alluminio trietile, il composto solubile di titanio (isopropilato, titanio diclorodiciopentadienile o dicloro diacetilacetato) e 250 cm^3 di solvente (n-eptano o toluolo) in un autoclave oscillante in acciaio inossidabile, da 500 cm^3 , in atmosfera di azoto: dopo evacuazione e riscaldamento dell'autoclave alla temperatura di polimerizzazione, si introduce il monomero gassoso, mantenendo quindi costante la pressione parziale indicata.

Per determinare la velocità di polimerizzazione si è interrotta la prova soltanto dopo che la velocità di polimerizzazione ha raggiunto un valore di regime, ossia praticamente costante nel tempo.

I polimeri vengono quindi estratti successivamente a caldo con etere e n-eptano, ricavando così una frazione amorfa ed una parzialmente cristallina, e ottenendo un residuo cristallino. I valori della viscosità intrinseca indicati sono stati determinati sul residuo dopo estrazione con etere.

Nella tabella I sono riportati i risultati ottenuti, in confronto con quelli che si hanno usando con alluminio trietile soltanto $TiCl_3$ o soltanto composto solubile di titanio.

Per rendere maggiormente evidente l'attività dei composti solubili del titanio, è riportato anche un confronto con prove in cui è stata, in assenza di composti di questo tipo, una quantità di alogenuro solido di titanio corrispondente all'incirca alla somma dei pesi di alogenuro e composto solubile di titanio usati nelle altre prove.

TABELLA 1

Polimerizzazione del propilene a polimero isotattico con composti di titanio solubili, dicloruro di titanio cristallino e alluminio trietile (alluminio trietile usato in ogni prova: 2 cm³.)

Alogenuro cristallino (TiCl ₂) g	Composto solubile di titanio g	t °C	P _{C₃H₆} mm Hg ass. (⁰⁰)	Solvente 250 cc.	Velocità di regimè: g C ₃ H ₆ as-sorb. h	Durata della reazione h	Polimero totale prodotto g	% amorfo	% parz. cristallino	% altamente cristallino	Viscosità intrinseca della frazione: parz. crist. + alt.-cristallino 100 cm ³ /g
—	Ti(OC ₃ H ₇) ₄ 0,135	70	2450	n.eptano	0	6	0	—	—	—	—
1,2	—	70	2450	n.eptano	4,9	3	12,1	15,6	8	76,4	3,25
1,2	Ti(OC ₃ H ₇) ₄ 0,135	70	2450	n.eptano	7,5	3	21,0	15,0	8	77,0	3,25
1,35	—	70	2450	n.eptano	5,4	3	13,5	15,4	8	76,8	3,26
—	TiCl ₂ (C ₅ H ₅) ₂ 0,165	70	1450	toluolo	0	6	0	—	—	—	—
1,2	—	70	1450	toluolo	2,7	3	3,95	13,0	7,5	79,5	3,40
1,2	TiCl ₂ (C ₅ H ₅) ₂ 0,165	70	1450	toluolo	13,5	3	24,60	12,5	7,4	80,1	4,40
1,4	—	70	1450	toluolo	3,1	3	4,5	13,2	7,5	79,3	3,38
—	TiCl ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ 0,3	70	1450	toluolo	0	6	0	—	—	—	—
1,2	TiCl ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ 0,3	70	1450	toluolo	8,2	3	24,7	14	8	78	—

(⁰⁰) Costante per tutta la durata della reazione.

Esempio 2

Si opera come all'esempio 1, usando tricloruro, anzichè dicloruro di titanio. I risultati

sono esposti in Tab. II, insieme con quelli di prove di confronto, analogamente come in Tab. I,

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

TABELLA 2

Polimerizzazione del propilene a polimero isotattico con composti di titanio solubili, tri-
cloruro di titanio cristallino e alluminio trietile (alluminio trietile usato in ogni prova: 2 cm³.)

Alogenuro cristallino (TiCl ₃) g	Composto solubile di titanio Ti(OC ₃ - H ₇) ₄ g	t °C	P _{C₃H₆} mm Hg ass. (**)	Solvente	Velocità di regi- me: g C ₃ H ₆ assorb. h	durata della reazione h	Polimero totale prodotto g	% amor- fo	% parz. crystal.	% altam. crist.	Viscosità intrinseca della fraz.: parz. crist. + alt. crist. 100 cm ³ /g
—	0,09	70	1450	n-eptano	0	6	0				
0,798	—	»	»	»	8,4	2	14,3	15,0	6,8	78,2	2,75
»	0,09	»	»	»	15,1	2	29,9	13,6	4,5	81,9	3,30
—	0,36	»	»	»	0	6	0				
0,798	—	»	450	»	2,5	2	4,3	13,4	6,1	80,5	2,68
»	0,36	»	»	»	9,7	2	16,5	11,1	4,4	84,5	3,16
»	»	»	»	»	9,6	4	34,9	10,9	3,7	85,4	3,20
1,15	—	»	»	»	3,6	2	6,3	13,0	6,3	80,7	2,65
1,15	—	»	»	»	3,5	4	13,2	12,6	6,2	81,2	2,70

(**) Costante per tutta la durata della reazione

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

Esempio 3

In un autoclave verticale in acciaio inossidabile con agitazione ad elica, della capacità di 2.000 cc, termostabilizzato a 70° con circolazione di olio, s'introduce sotto vuoto una sospensione in n-eptano di g 0,20 di $TiCl_3$ cristallino, una soluzione in n-eptano di 0,1 cm³ di $Ti(OC_3H_7)_4$ e una soluzione in n-eptano di 1 cm³ di $Al(C_2H_5)_3$. Si aggiunge n-eptano fino a 500 cm³. Si mette in agitazione e dopo 10' si introduce propilene gassoso. Si mantiene la pressione a 3 atm relative per tutta la durata della reazione. Dopo 50 ore si interrompe la reazione. Si ottengono g 175 di polimero aventi le seguenti caratteristiche:

- 16% amorfo
- 5% parzialmente cristallino
- 79% cristallino

Una prova fatta nelle stesse condizioni, ma senza aggiunta di alcoolato, ha dato nelle prime 45 ore una produzione media di 1,9 g/h, ossia molto minore di quella media in 50 ore del caso suddescritto.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione del propilene ad alti polimeri lineari di struttura regolare con alte percentuali di prodotto cristallizzabile mediante impiego di catalizzatori contenenti composti del titanio e legami metallo alchilici, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore costituito dalla combinazione di un composto del titanio solubile nel sistema di reazione, e che per reazione con composti allu-

minio alchilici dà luogo soltanto a complessi solubili, con un alogenuro del titanio solido, cristallino, e da un alluminio alchile.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto di titanio, solubile nel sistema di di reazione, è a valenza massima.

3. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da dicloruro o tricloruro di titanio cristallini e da un alluminio alchile, la cui attività è aumentata dalla presenza di un composto solubile dal titanio che per reazione con l'alluminio alchile dà prodotti solubili nel sistema di reazione.

4. Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che si mette a contatto il propilene con una miscela preformata dell'alogenuro di titanio cristallino, del composto solubile del titanio e dell'alluminio alchile, in presenza di un solvente idrocarburico.

5. Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il composto solubile di titanio è scelto fra composti non ossigenati quali i dialogenidiciolopentadienili.

6. Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il composto solubile di titanio è scelto fra composti ossigenati quali gli alcoolati, i monoalogeno-alcoolati, gli acilalcoholati, gli alogenoacetilacetoni e i composti alogenoacilici.

7. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto solubile del titanio è usato in proporzione dal 5 al 50% in peso rispetto all'alogenuro cristallino del titanio.