

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 576203

Classe

U 154

C08f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 28 febbraio 1957
Data di concessione: 30 aprile 1958

Procedimento per la polimerizzazione del propilene ad alti polimeri lineari

In precedenti brevetti della richiedente è stata indicata la possibilità di polimerizzare le alfa-olefine alifatiche della formula $R-CH=CH_2$, impiegando catalizzatori a base di $TiCl_4$ e di composti metallorganici dei gruppi dal primo al terzo del sistema periodico degli elementi. Tra i composti metallorganici impiegati sono indicati particolarmente gli alluminiotrialchili, gli alluminio dialchilminoalogenuri, gli zinco alchili e i litio alchili. Nei brevetti suddetti è stato indicato genericamente come i rapporti preferiti fra moli del composto metallorganico e, in generale, moli del composto del metallo di trasmissione, usati nella preparazione del catalizzatore, si aggirino fra 3:1 e 10:1; non è stata però rivelata l'importanza che le variazioni del rapporto molare tra i due reattivi impiegati nella preparazione del catalizzatore possono avere, a parità di tutti gli fattori, per quanto riguarda l'andamento della polimerizzazione e la composizione dei polimeri ottenuti.

25 E' stato ora trovato che, nel caso della polimerizzazione delle alfa-olefine alifatiche con catalizzatori a base di $TiCl_4$ ed composti metallorganici, è possibile variare la velocità di polimerizzazione e la composizione del polimero ottenuto, va-

riando opportunamente il rapporto tra i due reattivi impiegati nella preparazione del catalizzatore. Più precisamente è stato trovato che, nel caso della polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti per reazione del $TiCl_4$, con alluminiotrialchili, oppure con litio alchili, la velocità di polimerizzazione varia notevolmente col variare del rapporto molare tra metallo alchile e $TiCl_4$, per valori di questo rapporto compresi tra 1:1 e 3:1, per restare poi pressochè costante per valori superiori a 3:1. In particolare si è trovato che per ottenere la massima velocità di polimerizzazione è necessario operare con un valore di detto rapporto uguale a 2:1 (v. esempi 2, 3 e 4). E' stato inoltre trovato che col variare del rapporto varia anche la stereospecificità del catalizzatore ottenuto, nel senso che, a seconda del rapporto usato, si ottengono polipropilene aventi un diverso contenuto di polimero altamente isotattico, non estraibile con n-eptano bollente. Più precisamente è stato trovato che, per ottenere maggiori proporzioni di polimero isotattico, deve operare con rapporto uguale ad 1:1 o di almeno 3:1, mentre che in corrispondenza del massimo di velocità, con rapporto 2:1, si ha un tenore minimo di poli-

35
40
45
50
55
60

mero isotattico nel polipropilene ottenuto.

E' stato trovato infine che il peso molecolare del polimero grezzo ottenuto varia, entro limiti piuttosto ristretti, col variare del rapporto tra i componenti di catalizzatore. Particolarmente, si è trovato che impiegando i catalizzatori che danno la massima velocità di polimerizzazione (rapporto molare fra metalloalchile e $TiCl_4 = 2:1$), si ottengono polimeri a viscosità intrinseca inferiore a quelle dei polimeri ottenuti, a parità di tutte le altre condizioni, con rapporti diversi da 2.

Ciò non era prevedibile, in quanto risulta in contrasto con quanto si verifica in generale nelle polimerizzazioni di tipo ionico, nelle quali i catalizzatori più attivi forniscono anche polimeri a peso molecolare più elevato.

Per quanto riguarda i catalizzatori di polimerizzazione ottenuta da $TiCl_4$ e composti metallo organici aventi una capacità alchilante inferiore a quella degli alluminio trialchili e litio alchili, è stato da noi trovato che la velocità di polimerizzazione varia anche in questo caso col variare del rapporto, ma in modo completamente diverso a quanto sopra descritto.

Così ad esempio, nel caso dell'alluminio dialchilmonocloruro, la velocità di reazione cresce regolarmente col crescere del rapporto $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_4$ tra 1 e 16, per diminuire poi per valori superiori a 20. Un massimo della velocità di polimerizzazione, seppure poco accentuato, esiste quindi per valori del rapporto compresi nell'intervallo tra 16 e 20 (V. esempio 5).

Anche in questo caso si può rilevare che i catalizzatori che danno le più alte velocità di polimerizzazione forniscono polimeri aventi una minore percentuale di polimero isotattico e un più basso peso molecolare (V. esempio 5).

La determinazione della velocità di polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti da $TiCl_4$, è stata effettuata sia misurando la quantità di propilene assorbita nell'unità di tempo, sia in base alla quantità di polimero prodotto in un certo tempo.

Dalla prima determinazione è risultato che la velocità istantanea di polimerizzazione decrescono con l'aumentare dell'intervallo di tempo intercorso fra la preparazione del catalizzatore e l'introduzione del monomero. Più precisamente, la velocità di polimerizzazione decresce più rapidamente nei primi 30 minuti dalla formazione del catalizzatore, ed assai più lentamente in tempi successivi. La dimi-

nuizione con il tempo dell'attività catalitica dei prodotti di reazione tra $TiCl_4$ ed i composti metallorganici, si verifica in ogni caso, sia che essi vengano o non vengano usati nel frattempo come catalizzatori. Ciò significa che tale diminuzione è dovuta prevalentemente ad una modificazione del catalizzatore con il tempo, piuttosto che ad una sua alterazione direttamente connessa con il processo di polimerizzazione. Come risulta dall'esempio 1, effettuando una serie di prove di polimerizzazione dove, a parità di tutti gli altri fattori, viene variato soltanto il tempo intercorrente fra la preparazione del catalizzatore e l'introduzione del monomero da polimerizzare, si osserva che le velocità istantanee di polimerizzazione assumono valori pressochè identici in tutte le prove purchè i tempi, ai quali si effettua il confronto, siano misurati dal momento in cui si fanno reagire $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ e non dal momento in cui si pone il monomero a contatto con il catalizzatore.

La stereospecificità del catalizzatore non varia in funzione del tempo di invecchiamento (V. esempio 1).

ESEMPIO 1

L'apparecchiatura impiegata è costituita da una bombolina di acciaio inossidabile della capacità di 800 cm^3 munita di manometro e contenente propilene liquido. Questa bombolina è collegata ad un serbatoio della capacità di 5.850 cm^3 , nel quale viene mantenuto propilene gassoso a pressioni varianti tra 7 e 6 atm., munito di manometro e di riduttore di pressione Griesheim. Attraverso questo regolatore di pressione il serbatoio è collegato mediante serpentino di acciaio inossidabile, con il recipiente di polimerizzazione. Quest'ultimo è costituito da un autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 1.060 cm^3 , munito di manometro, riscaldato elettricamente e termoregolato mediante variatore di tensione. L'autoclave di polimerizzazione viene termostattizzato alla temperatura di 60°, ed evacuato, dopo lavaggi successivi con azoto, sino a completa assenza di aria ed umidità. Quindi si introduce nell'autoclave una soluzione di g. 2.75 di alluminio trietile (esente da idruri di alluminio alchile, da alogeni ed avente come unica impurezza il 5% di monoetilato di dietilalluminio) in 100 cm^3 di eptano e successivamente una soluzione di g. 1.73 di tetracloruro di titanio in 200 cm^3 di eptano, nel tempo di circa 10 secondi. Subito dopo si

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

