

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. 586441

- classe

C08f

U 176

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

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Paolo Longi

Data di deposito: 16 luglio 1957

Data di concessione: 9 dicembre 1958

Procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine ad alti polimeri sostanzialmente isotattici

In precedenti brevetti della richiedente è stata descritta la possibilità di ottenere alti polimeri lineari di alfa-olefine aventi eccezionale regolarità di struttura, impiegando catalizzatori di polimerizzazione ottenuti da composti metallorganici di certi metalli dei gruppi dal I al III del sistema periodico, in particolare da alluminio alchili e da composti dei metalli di transizione dei gruppi dal IV al VI del sistema periodico stesso.

In particolare nei brevetti italiani 526.101 e 545.332 è stata indicata la possibilità di indirizzare preferenzialmente la polimerizzazione, mediante opportuna scelta del catalizzatore, nel senso di ottenere polimeri costituiti prevalentemente da macromolecole isotattiche, cristallizzabili ovvero da macromolecole atattiche, non cristallizzabili.

Nel caso della polimerizzazione del propilene era così possibile, impiegando i catalizzatori più stereospecifici indicati nei brevetti suddetti, ottenuti da $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_3$, preparare alti polimeri lineari, aventi un contenuto di macromolecole altamente isotattiche (non estraibili con n-eptano bollente) compreso tra il 70 e l'85%.

Nel caso della polimerizzazione del butene con i catalizzatori stereospecifici descritti nei brevetti citati, era possibile ottenere polimeri grezzi aventi un contenuto di polibutene cristallizzabile (non estraibile con etere bollente) compreso in generale tra il 60 e 75%.

E' stato ora trovato che è possibile ottenere catalizzatori di polimerizzazione più stereo-

specifici dei catalizzatori precedentemente noti, nel senso che indirizzano la polimerizzazione delle alfa-olefine verso la formazione di polimeri costituiti in grandissima prevalenza da macromolecole isotattiche, usando opportune combinazioni di berillio alchili con certi composti di metalli di transizione dei gruppi dal IV al VI del sistema periodico.

Mentre l'aumento di stereospecificità è limitato quando si impieghino composti solubili di metalli di transizione, esso diventa molto notevole quando si impieghino composti di metalli di transizione solidi, cristallini, in cui il metallo ha un grado di valenza inferiore alla massima, insolubili in idrocarburi.

Così ad es. impiegando nella polimerizzazione del propilene un catalizzatore ottenuto da Be dietile e tricloruro di titanio cristallino, si ottengono polimeri grezzi aventi un eccezionale contenuto (95% ed oltre) di macromolecole altamente isotattiche, non estraibili con n-eptano bollente. Impiegando un catalizzatore di questo tipo nella polimerizzazione del butene-1, si ottiene un polimero grezzo avente un contenuto di polibutene isotattico, non estraibile con etere bollente, corrispondente ad oltre il 90% del polimero totale.

Risultati analoghi si ottengono con altre alfa-olefine. L'impiego di questi nuovi sistemi catalitici altamente stereospecifici può risultare particolarmente utile in quei casi in cui sia necessario ottenere polimeri grezzi molto ricchi di frazioni cristallizzabili, come, ad esempio, quando si vogliano ottenere di-

40
45
50
55
60
65
70

rettamente polimeri grezzi destinati alla produzione diretta di fibre o film, senza ricorrere ad un frazionamento con solventi.

L'impiego di berillio alchili presenta dei notevoli vantaggi pratici nel confronto con altri composti metallorganici, in quanto i polimeri ottenuti risultano dotati di caratteristiche meccaniche e termiche notevolmente superiori a quelle dei polimeri grezzi ottenuti con altri metallo alchili. L'intervallo di fusione risulta più ristretto, lo scorrimento viscoso ridotto, la durezza è aumentata, scompare l'untuosità, che è caratteristica dei prodotti grezzi contenenti parti amorfe, e così pure scompare la tendenza che hanno questi ultimi prodotti a trattenere in superficie la polvere.

I materiali ottenuti con Be alchili si prestano in particolare per la produzione di fibre tessili aventi alta tenacità ed un tatto serico, non untuoso, e per la produzione di materiali atti a sostituire materiale ceramico.

Particolare interesse presenta l'impiego di Be alchili nella produzione di polibutene-1, perchè consente di migliorare notevolmente le caratteristiche meccaniche e termiche e la resistenza ai solventi del prodotto grezzo di polimerizzazione. Risultati interessanti si ottengono anche usando miscele di alluminio alchili e berillio alchili.

ESEMPIO 1

In un autoclave a scosse della capacità di 1100 cm³, previamente deareato, e termostattizzato alla temperatura di 70°C, si introduce in atmosfera di azoto una sospensione di g 0,5 di tricloruro di titanio in una soluzione di g 0,64 di berillio dietile in 250 cm³ di n-eptano. Dopo circa 10 minuti l'autoclave viene collegato con un serbatoio di propilene e si mantiene quindi una pressione costante di propilene di 2,4 ata. Dopo circa 3 ore e mezzo si interrompe la polimerizzazione, introducendo in autoclave 50 cm³ di metanolo. Si scarica il prodotto della reazione, che si presenta come una finissima polvere, sospesa nel n-eptano. Il polimero viene depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento con metanolo e acido cloridrico. Dopo completa coagulazione con metanolo, il prodotto viene filtrato, lavato ed essiccato in vuoto a caldo. Si ottengono così g. 11 di polipropilene, sotto forma di un solido bianco pulverulento. Il prodotto viene frazionato per estrazione con solventi bollenti, in estrattore Kumagawa, impiegando successivamente acetone, etere, eptano.

L'estratto acetoneico corrisponde allo 0,8% del polimero totale. L'estratto eterico (1% del polimero ottenuto) è costituito da polipropi-

lene lineare, testa coda, atattico, avente viscosità intrinseca 0,25 in soluzione di tetralina a 135°C.

L'estratto eptanico (2,2%) è costituito da polipropilene parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 0,31.

Il residuo all'estrazione eptanica, corrispondente al 96% del polimero totale, è costituito da polipropilene sostanzialmente isotattico, altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 3,1. Questa frazione, estratta ulteriormente con n-ottano, ha fornito un estratto corrispondente al 19% ed un residuo avente punto di fusione al microscopio polarizzatore di 174-175°C.

ESEMPIO 2.

Operando in modo perfettamente analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma con una maggiore concentrazione di catalizzatore, (ossia impiegando g 1,27 di berillio dietile e g 1 di tricloruro di titanio) si ottengono in un'ora e mezzo g 13 di polipropilene, del quale il 94% non è estraibile con n-eptano bollente e presenta elevata cristallinità allo esame con i raggi X. La viscosità intrinseca di questa frazione è 3,02.

ESEMPIO 3

Impiegando l'apparecchiatura descritta negli esempi precedenti, viene introdotta nella autoclave, termostattizzata alla temperatura di 60°C, in atmosfera di azoto, una sospensione di g 0,5 di TiCl₃ in una soluzione di g 0,64 di Be(C₂H₅)₂ in 250 cm³ di n-eptano.

Si mette l'autoclave in agitazione e, dopo 10 minuti, si introduce butene-1 (Phillips «pure grade») sino alla pressione di 2,7 ata. che si mantiene costante per la durata di 22 ore; quindi si interrompe la polimerizzazione allontanando la fase gassosa dall'autoclave ed introducendo cm³ 50 di metanolo. Il prodotto di polimerizzazione viene quindi scaricato, diluito con benzolo e trattato più volte con HCl acquoso per allontanare i prodotti inorganici presenti. Si lava quindi la soluzione del polimero con acqua e si coagula completamente il polibutene con miscela metanolo-acetone.

Dopo filtrazione ed essiccamento, il polimero solido, ammonta a g 17,4. Dal liquido filtrato si isolano inoltre g 0,3 di polibutene oleoso a basso peso molecolare. Il prodotto solido viene frazionato per estrazione con solventi bollenti, in estrattore Kumagawa, impiegando successivamente acetone, etere ed esano.

L'estratto acetoneico corrisponde allo 0,75% del polimero estratto. L'estratto eterico 6,85% è costituito da polibutene lineare testa coda, atattico, avente una viscosità intrinseca in

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

soluzione di tetralina a 135°C di 1,6.

L'estratto esanico (88%) è costituito da polibutene isotattico, altamente cristallino allo esame con i raggi X, e presenta al microscopio polarizzatore un punto di fusione di 132°C.

Il residuo all'estrazione esanica, completamente estraibile con n-eptano bollente, corrisponde al 4,4% del polimero estratto ed è costituito da polibutene isotattico, altamente cristallino all'esame con i raggi X.

ESEMPIO 4

In un pallone di vetro della capacità di 500 cm³ munito di agitatore e imbuto gocciolatore, e termostattizzato alla temperatura di 45°C, si introduce, in atmosfera di azoto, una sospensione di g 0,5 di TiCl₃ in una soluzione di g 0,64 di Be (C₂H₅) in 250 cm³ di n-eptano.

Si mette in moto l'agitatore e dopo 10 minuti si aggiungono g 30 di pentene-1 (Phillips « pure grade »). Trascorse 24 ore si interrompe la polimerizzazione, introducendo cm³ 20 di metanolo. Il prodotto di polimerizzazione viene quindi depurato in modo a-

nalogo a quanto descritto nell'esempio 3. Si ottengono così g 14 di polipentene solido e g 0,4 di polimero oleoso a basso peso molecolare.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine CH₂-CHR, dove R è alchile o arile, ad alti polimeri sostanzialmente isotattici, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto per reazione di berillio alchili con composti solidi, cristallini di metalli di transizione dei gruppi IV, V e VI del sistema periodico, in cui il metallo ha valenza inferiore alla massima, insolubili nel mezzo di reazione.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto per reazione di berillio dietile con tricloruro di titanio.

3. Procedimento come da rivendicazioni precedenti in cui l'olefina da polimerizzare è scelta fra propilene, butene-1 e n-pentene-1.

Prezzo L. 200