

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

115  
BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE **602970**

2° Completivo del brevetto n. 554.803

- classe

C 08 f

496/B

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

Data di deposito: 29 luglio 1957

Data di concessione: 26 marzo 1960

Perfezionamento del procedimento per la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare delle alfa-olefine alifatiche fra loro e con etilene

Nel brevetto principale sono stati rivendicati copolimeri lineari sostanzialmente amorfi, esenti da omopolimeri, delle alfa-olefine alifatiche tra loro e/o con etilene, e un procedimento per prepararli basato sull'impiego di quei catalizzatori che, nei brevetti italiani 526,101 e 545,332, erano stati indicati adatti alla produzione da alfa olefine di omopolimeri contenenti prevalentemente macromolecole atattiche. In particolare era indicato l'impiego di catalizzatori ottenuti a partire da composti metallorganici e da composti liquidi, solubili nei solventi idrocarburi di metalli di transizione.

Il procedimento descritto nel brevetto principale fornisce prodotti aventi ottime proprietà, ma il rendimento in copolimeri rispetto alle quantità di catalizzatore impiegato non è sempre soddisfacente. Ciò è attribuibile al fatto che i catalizzatori di polimerizzazione ottenuti da composti metallorganici e da composti liquidi, solubili in idrocarburi, di metalli di transizione, perdono rapidamente di attività con il tempo.

E' stato ora trovato che è possibile produrre copolimeri omogenei dell'etilene con le alfa-olefine, o delle alfa-olefine tra loro anche impiegando, in certe condizioni, catalizzatori ottenuti a partire da composti

solidi di metalli di transizione, insolubili in solventi idrocarburi, come p. es.  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$ ,  $VCl_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $ZrCl_3$ .

Più precisamente è stato trovato che è possibile ottenere copolimeri lineari, omogenei, impiegando nella preparazione del catalizzatore composti solidi, insolubili in idrocarburi di metalli di transizione, come quelli suelencati, purché si usino in combinazione con essi determinati composti metallorganici, ad es. composti metallo alchilici, gli alchilici dei quali contengono un numero di atomi di carbonio uguale o superiore a 4.

Così ad esempio, mentre si polimerizza una miscela etilene-propilene, adottando condizioni di reazione nelle quali si ha una continua alimentazione e scarico dei monomeri, in rapporto molare propilene/etilene 4:1, si ottiene a 70° C, con un catalizzatore ottenuto da  $Al(C_2H_5)_3$  e  $TiCl_3$ , un prodotto di reazione che contiene una elevata quantità di omopolimero del propilene, tale che il prodotto stesso mostra all'esame con i raggi X una cristallinità da polipropilene isotattico di circa il 65%, operando nelle stesse condizioni, ma impiegando  $Al(C_6H_{13})_3$  al posto dell' $Al(C_2H_5)_3$  si ottiene (vedi es. I) un copolimero omogeneo, esente da omopolimeri, che risulta amorfo all'e-

same con i raggi X.

Il vantaggio essenziale del presente trovato é che esso permette di ottenere copolimeri omogenei dell'etilene con alfa-olefine, con rendimenti (in grammi di copolimero per grammi di catalizzatore impiegato) molto piú elevati di quelli che si potevano ottenere con i procedimenti precedentemente noti.

I prodotti ottenuti sono sempre costituiti da copolimeri omogenei, sostanzialmente amorfi, esenti da omopolimeri, e ció puó essere dimostrato valendosi dei criteri giá esposti nel brevetto principale e nell'es. I del presente brevetto.

Anche impiegando catalizzatori ottenuti da alogenuri solidi di metalli di transizione insolubili in solventi idrocarburici, é conveniente effettuare la reazione in modo continuo, ossia con una continua alimentazione e scarico della miscela dei monomeri, ed eventualmente facendo anche circolare la fase liquida di reazione, cosí da ottenere la maggior possibile costanza nella concentrazione dei monomeri nel mezzo di reazione.

Esempio I

L'apparecchio di reazione é costituito da un provettone di vetro della capacitá di 750 cm<sup>3</sup>, avente diametro di 5,5 cm., munito di un tubo per l'adduzione e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas pesca sul fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm) del tipo G3.

L'apparecchio di reazione é immerso in un bagno termostattizzato alla temperatura di 75° C.

Nell'apparecchiatura suddetta, previamente deareata, s introducono, in atmosfera di azoto, cm<sup>3</sup> 300 di n-eptano anidro, e quindi si satura questo solvente facendovi passare, con una portata di 10 NI/ora, una miscela contenente propilene ed etilene in un rapporto in moli di 4 a 1.

Si aggiunge quindi, per sifonamento, in atmosfera di azoto, una sospensione di g 0,93 di triocluoro di titanio in una soluzione di 0,0012 moli di alluminio triesile in 100 cm<sup>3</sup> di n-eptano.

Si continua ad alimentare la mi-

sceola dei due monomeri con una portata di 100 NI/ora per un'ora e mezzo, mantenendo la massa in agitazione. Durante questo tempo si nota che la soluzione diviene via via piú vischiosa.

Si interrompe la reazione introducendo 50 cm<sup>3</sup> di metanolo e si depura il copolimero ottenuto, disciolto nel n-eptano, per successivi trattamenti con acido cloridrico acquoso.

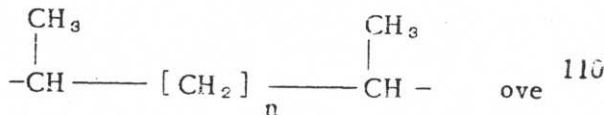
La fase eptanica viene poi sbattuta con acqua ed infine si coagula completamente il prodotto con acetone e metanolo.

Si ottengono cosí g 11 di un copolimero etilene-propilene solido, bianco, amorfo all'esame con i raggi X, contenente il 41% in moli di etilene. Il massimo dell'intensitá di diffrazione corrisponde però ad un angolo diverso da quello del polipropilene lineare amorfo e di quello prevedibile per il polietilene amorfo.

Per meglio confermare che il prodotto ottenuto é effettivamente costituito da copolimero, sostanzialmente esente da omopolimeri, é stato effettuato un frazionamento per estrazione con solventi bollenti, impiegando successivamente l'etere ed il n-eptano.

L'estratto etero, corrispondente al 44,4%, é costituito da un prodotto solido, simile ad una gomma non vulcanizzata e presenta, in soluzione di tetralina a 135° C, una viscositá intrinseca di 1,1. L'esame mediante la spettrografia infrarossa rivela l'assenza delle bande proprie del polietilene e del polipropilene amorfo estraibile con etere, e la presenza di bande caratteristiche. Tra queste, particolarmente significative sono le bande comprese tra 13,4 e 13,8

dovute alla presenza di sequenze del tipo



$$2 < n < 6$$

L'estratto eptanico, corrispondente al 55%, é costituito da un solido che é amorfo all'esame con i raggi X, a differenza delle frazioni estraibili con eptano dal polipropilene puro. Lo spettro infrarosso di questa frazione

é analogo a quello della frazione precedente.

Non é presente residuo all'estrazione eptanica e ciò costituisce una ulteriore conferma che non sono presenti omeopolimeri dell'etilene o del propilene.

Esempio 2

Operando in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma facendo circolare una miscela contenente propilene ed etilene in rapporto molare 1,7 : 1, si ottengono, in una ora, g 20 di copolimero etilene-propilene contenente il 65% in moli di etilene. Questo prodotto risulta amorfo all'esame con i raggi X e non lascia residuo all'estrazione con n-eptano bollente.

Esempio 3

Nell'apparecchiatura di reazione già descritta nell'esempio 1, deareata e termostattizzata a 75° C, s'introducono, in atmosfera di azoto, cm<sup>3</sup> 300 di n-eptano anidro, e si satura poi questo solvente facendovi passare una miscela di propilene ed etilene in rapporto molare 2,6 : 1. Si aggiunge quindi per sifonamento, in atmosfera d'azoto, una sospensione di moli 0,0065 di TiCl<sub>3</sub> in una soluzione di moli 0,013 di alluminio triisobutile in 100 cm<sup>3</sup> di n-eptano.

L'alimentazione della miscela dei due monomeri viene protratta per 45 minuti con una portata di 100 Nl/h, mantenendo la massa in agitazione.

S'interrompe poi la reazione e si depura il copolimero come già descritto nell'esempio 1. Si ottengono g 15 di un copolimero etilene-propilene, solido, bianco, amorfo all'esame con i raggi X, contenente il 50% di etilene.

L'esame mediante la spettrografia infrarossa rivela la presenza delle bande caratteristiche tra 13,4 e 13,8 già descritte nell'esempio 1.

Il copolimero ottenuto non lascia residuo all'estrazione con n-eptano bollente.

Esempio 4

Operando in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 3,

ma usando nella preparazione del catalizzatore alluminio triottile, anziché alluminio triisobutile, si ottengono in 40 minuti g 16 di copolimero etilene-propilene.

Il prodotto risulta amorfo all'esame con i raggi X e non lascia residuo all'estrazione con n-eptano.

Esempio 5

Operando in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma facendo circolare una miscela propilene-etilene in rapporto molare 2 : 1, e usando nella preparazione del catalizzatore triclورو di vanadio anziché triclورو di titanio, si ottengono in 30 minuti g 15 di copolimero etilene-propilene, solido, bianco, amorfo all'esame con i raggi X.

Nel funzionamento con solventi a caldo non si ha residuo all'estrazione con n-eptano.

L'estratto etero corrisponde al 42,9% del totale ed é costituito da un prodotto solido, elastico, avente viscosità intrinseca 1,8. L'estratto eptanico, corrispondente al 57,5% risulta amorfo all'esame con i raggi X.

Esempio 6

L'apparecchio di reazione é costituito da un provettone di vetro della capacità di 1 500 cm<sup>3</sup>, avente diametro di 7,5 cm munito di tubo per l'adduzione e lo scarico dei gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas pesca sul fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 5,5 cm) del tipo G3.

Nell'apparecchiatura suddetta, previamente deareata e termostattizzata a 75° C, s'introducono in atmosfera d'azoto cc 500 di n-eptano anidro e quindi si satura questo solvente con la miscela etilene-propilene indicata nell'es. 5, con una portata di 100 l/h.

Si aggiunge quindi per sifonamento, in atmosfera d'azoto, una sospensione di moli 0,00156 di triclورو di vanadio in una soluzione di moli 0,0031 di alluminio triesile in 100 cc di n-eptano.

Si continua ad alimentare la miscela dei due monomeri con una portata di 100 Nl/h, mantenendo la massa in agitazione.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

A mano a mano che la soluzione diventa vischiosa si aggiunge altro n-eptano (50 cc per volta) onde ridurre la viscosità e facilitare il contatto gas-liquido. Dopo 2 ore e 30 minuti s'interrompe la reazione per aggiunta di 10 cc di metanolo.

L'eptano impiegato in totale ammonta a 1000 cc.

10 Il copolimero ottenuto é depurato come descritto nell'es. 1.

Si ottengono g 40 di copolimero etilene-propilene, che non lascia residuo all'estrazione con n-eptano, é amorfo all'esame con i raggi X e mostra, all'esame con la spettrografia infrarossa, le bande caratteristiche già descritte nell'esempio 1.

20 La resa di copolimero é di 36 g di catalizzatore totale. Operando in modo identico, ma usando un catalizzatore preparato da 0,00156 moli di ossicloruro di vanadio, anziché di tricloruro di vanadio, si ottiene un rendimento di soli g 8 per g di catalizzatore.

#### Esempio 7

30 Operando in modo del tutto analogo a quanto descritto nell'es. 5, ma facendo circolare una miscela butene-1-etilene in un rapporto in moli di 5,5 : 1 si ottengono in 40 minuti g 18 g di copolimero etilene-butene contenente il 30% in moli di etilene.

Che si tratti di un copolimero risulta sia dall'esame dello spettro dei raggi X sia di quello infrarosso.

40 Ai raggi X il prodotto risulta amorfo, ma con un andamento dell'intensità di diffrazione avente un massimo spostato rispetto a quello del polibutene puro.

45 All'infrarosso oltre alle bande cor-

rispondenti a raggruppamenti  $-(CH_2)_n-$  compare la banda dovuta ai gruppi etilici.

#### RIVENDICAZIONI

50

1. Nel procedimento secondo il brevetto principale per la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare sostanzialmente esenti da omeopolimeri, delle alfa-olefine  $CH_2=CHR$ , dove R é un alchile, fra loro e/o con etilene, in presenza di catalizzatore preparati da un composto di un metallo di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del sistema periodico con un composto metallico di un metallo dei gruppi 2° e 3° del sistema periodico stesso, il perfezionamento che consiste nell'aumentare il rendimento in grammi di copolimero per grammo di catalizzatore, usando come catalizzatore una combinazione di un composto solido, insolubile nei solventi idrocarburici, del metallo di transizione, con un composto metallo alchilico contenente nell'alchile almeno 4 atomi di carbonio.

2. Il perfezionamento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto del metallo di transizione é scelto fra i cloruri solidi di titanio, zirconio, vanadio e cromo in cui il metallo ha valenza inferiore alla massima.

3. Il perfezionamento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto metallo alchilico é un alluminio tri-alchile, come alluminio tri-isobutile, alluminio trietile, alluminio triottile.

4. Il perfezionamento come da rivendicazione 1, applicato alla preparazione di copolimeri del propilene, 1-butene, 1-pentene, 1-esene fra loro e/o con etilene.

Prezzo L. 200