

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 già 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 capacità 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 triocloro 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.

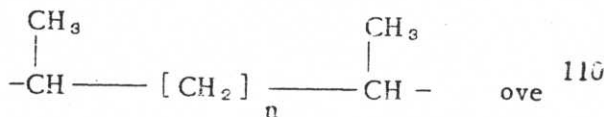
La fase eptanica viene poi sbattuta con acqua ed infine si coagula completamente il prodotto con acetone e metanolo.

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'intensità 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 viscosità 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

