

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
Per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE N. 586448

— classe

C08f1

u 172

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica  
a MilanoInventori designati: Giulio Natta, Italo Pasquon,  
Ettore Giachetti, Francesco Scalari

Data di deposito: 5 agosto 1957

Data di concessione: 9 dicembre 1958

## Procedimento per ottenere una riduzione del peso molecolare dei polimeri nei processi anionici di polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine

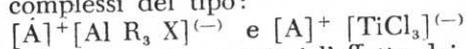
Nella polimerizzazione del propilene in presenza di catalizzatori altamente stereospecifici, quali gli alogenuri di titanio, in uno stato di valenza inferiore alla massima, e di composti metallorganici quali gli alluminio alchili, in un solvente idrocarburico, si ottengono polimeri prevalentemente isotattici (insolubili in n.eptano all'ebollizione) che, operando a temperature comprese tra 0 e 100°C, hanno viscosità intrinseca ( $\pi$ ) misurata in tetralina a 131°C, compresa generalmente tra 2,5 e 4,5.100 cm<sup>3</sup>/g, e cioè un peso molecolare convenzionale compreso fra 100.000 e 300.000 (calcolato secondo la formula:  $(\eta) \cdot 1.18 \cdot 10^{-3} (PM)^{0.65}$ ).

In un precedente brevetto della richiedente è stato dimostrato che la viscosità intrinseca, e di conseguenza il peso molecolare dei polimeri ottenuti, può essere regolata agendo sulla quantità di catalizzatore presente nel sistema reagente, purchè si operi con catalizzatori solidi, particolarmente depurati. Questa regolazione è però vincolata a forti variazioni di concentrazione dei catalizzatori.

In un altro brevetto della richiedente è stato rivelato come si possa regolare il peso molecolare del polipropilene operando, durante la polimerizzazione, in presenza di catalizzatori preparati da alluminio trialchili e alogenuri del titanio o di altri metalli di transizione, a valenza inferiore alla massima, sotto pressioni di idrogeno relativamente elevate.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile, nella polimerizzazione del propi-

lene e polimero sostanzialmente isotattico, ridurre molto sensibilmente il peso molecolare del polimero, introducendo nel sistema reagente piccole quantità di composti polari della formula generale AX, dove A può essere H o un radicale idrocarburico e X un alogeno, p. es. gli acidi alogenidrici, gli alogenuri organici, anche insaturi ecc., capaci di formare con l'alluminio trialchile, oppure con il composto (ad es. TiCl<sub>3</sub>) del metallo di transizione a valenza inferiore alla massima complessi del tipo:



Per aggiunte superiori l'effetto dei composti sopraindicati, pur essendo più rilevante per quanti riguarda la riduzione del peso molecolare, è accompagnato da una diminuzione di stereospecificità o anche da una diminuzione di attività. In generale le quantità di composto polare efficaci ai fini della riduzione del peso molecolare del polimero sono comprese fra 0.5 e 100 moli per cento moli di alluminio trialchile usato.

Il meccanismo attraverso il quale l'azione di questi composti si esplica non è noto, ma si può supporre che essi agiscano, direttamente o indirettamente, sulla terminazione della catena, attraverso un processo ionico.

Il procedimento oggetto del presente brevetto presenta, dal punto di vista pratico, alcuni vantaggi rispetto ai suaccennati procedimenti già proposti per regolare il peso molecolare dei polimeri in processi di polimerizzazione di questo tipo, in quanto non rende necessario aumentare la quantità di cata-

40

45

50

55

60

65

70

lizzatore, nè richiede, come nel procedimento in cui si lavora in presenza di idrogeno, l'impiego di pressioni superiori a quelle abitualmente usate in processi del genere. L'aggiunta del composto polare può essere fatta sciogliendolo nel solvente usato nel processo di polimerizzazione e aggiungendo quantità determinate della soluzione alla miscela catalitica.

#### ESEMPIO

In un autoclave oscillante della capacità di 500 cm<sup>3</sup>, termostattizzata a 70°C e mantenuta sotto vuoto, si introducono per sifonamento:

1. — piccole quantità di HCl anidro o di un alogenuro alchilico in n.eptano, distillato su sodio,

2. — una sospensione di TiCl<sub>3</sub> in n.eptano, c. s.,

3. — una soluzione di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in n.eptano, c. s.,

4. — 50 cm<sup>3</sup> di n.eptano c. s., usato per il lavaggio degli accessori.

Dopo aver mantenuto il sistema in agitazione e sotto vuoto per 20 minuti, si inizia l'introduzione continua del propilene, fino a raggiungere in pochi minuti una pressione

relativa di 1000 mm Hg.

Per tutta la durata della reazione il propilene viene alimentato in continuo, ad una velocità tale da mantenere costantemente la pressione sul valore iniziale di 1000 mm Hg.

Nei primi istanti della reazione la velocità aumenta fino a raggiungere un massimo e si mantiene in seguito quasi costante. Dopo due ore si interrompe l'alimentazione del propilene, si apre l'autoclave e si scarica. Si aggiungono alla sospensione scaricata dall'autoclave, 2 litri di n.eptano, ½ litro di acqua e qualche c. c. di acido cloridrico concentrato. Si filtra. Dal filtrato si allontana lo strato acquoso e si recupera per evaporazione il polimero sciolto nella soluzione eptanica. Il residuo alla filtrazione viene sottoposto ad estrazioni successive con etere e n.eptano alla ebollizione.

I risultati ottenuti in prove in cui si sono aggiunte al catalizzatore quantità diverse di HCl anidro o di C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, ed il peso molecolare del polimero residuo al trattamento con n.eptano a freddo sono riportati in tabella, in confronto con prove in bianco, senza aggiunta di composti alogenati al sistema catalitico.

L'efficacia dell'aggiunta di quantità anche assai piccole di tali composti nel ridurre il peso molecolare del polimero è evidente.

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

TABELLA

Polimerizzazione del propilene a polimero sostanzialmente isotattico in presenza di  $TiCl_3$ ,  $Al(C_2H_5)_3$  e  $HCl$ .  
 Prove condotte in  $250\text{ cm}^3$  di n. eptano, a  $70^\circ\text{ C}$  e ad una pressione totale relativa di  $1000\text{ mm Hg}$ .

N°	$TiCl_3$ (g)	$Al$ $(C_2H_5)_3$ ( $cm^3$ )	$HCl$ (g)	Durata reazione (h)	Polime- ro otte- nuto (g)	% poli- mero so- lubile in n. eptano a freddo	% poli- mero e- straibile con etere all'ebolli- zione.	% poli- mero e- straibile con n. eptano al- l'ebolli- zione	% poli- mero re- siduo al trattamen- to con n. eptano all'eboll.	Viscosità intrinseca del polimero residuo al trattamento con ept. a freddo ( $100\text{ cm}^3/g$ )	(+) P. M. del polimero residuo al trattamento con eptano a freddo
1	0.84	2	0.020	2	17.1	12.1	0.7	5.1	82.1	1.92	87.000
2	0.84	2	0.018	2	17.5	12.3	0.5	4.8	82.4	1.95	90.000
3	0.84	2	0.20	4	33.7	18.7	1.8	10.0	69.5	1.68	71.000
4	0.84	2	-	2	18.4	12.8	1.0	4.5	82.7	3.05	178.000
5	0.28	1	0.29	$3\frac{1}{2}$	12.8	24.3	1	6	68.7	1.90	86.000
6	0.28	1	$C_2H_5Br$ 0.07	15	22.8	21.8	1	6,7	70,5	2,15	105.000
7	0.28	1	-	$3\frac{1}{2}$	13,5	12	1,5	4,5	82	3,20	190.000
8	0.28	1	-	15	40.5	11.5	1	5	82.5	3.18	188.000

(+) il P. M. è calcolato con la relazione  $(\eta) - 1,18 \cdot 10^{-3} (P. M.)^{0,65}$

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

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per ottenere, nei procedimenti anionici di polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , dove R è alchile o arile, a polimeri isotattici, mediante catalizzatori a base di alluminio alchili e composti di metalli di transizione in cui il metallo ha valenza inferiore alla massima, una riduzione del peso molecolare dei polimeri, caratterizzato dal fatto che si aggiungono al sistema catalitico uno o più composti polari AX, in cui A può essere H o un radicale idrocarburico, e X un alogeno, per esempio acidi alogenidrici, alogenuri alchili-

ci, ecc.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui il composto polare AX è HCl ed è usato in quantità comprese fra 0,5 e 100 moli per cento di alluminio alchile.

3. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto AX viene aggiunto in soluzione nel solvente idrocarburico usato nel processo di polimerizzazione.

4. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico cui il composto AX è aggiunto è costituito da alluminio trietile e tricoloro di titanio.

20

25

30

Prezzo L. 200