

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 586449

— classe

C08f

U 182

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

Inventori designati: Giulio Natta, Mario Farina,
Ettore Giachetti, Italo Pasquon

Data di deposito: 8 agosto 1957

Data di concessione: 9 dicembre 1958

Perfezionamento nei catalizzatori per la polimerizzazione
stereospecifica delle alfa-olefine

E' noto che la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine con produzione di polimeri isotattici può essere effettuata, secondo precedenti brevetti della richiedente, mediante impiego di catalizzatori ottenuti partendo da composti di metalli di transizione, preferibilmente cristallini e da composti metallorganici. Catalizzatori così ottenuti, impiegando ad esempio composti alogenati cristallini di vanadio e di titanio, quali il $TiCl_2$, $TiCl_3$, il VCl_3 etc., presentano un'elevata stereospecificità.

Tali catalizzatori, qualora si parta da composti microcristallini, presentano in generale un'attività inizialmente non molto elevata, ma tale attività iniziale può essere aumentata, come è già stato descritto in un precedente brevetto, mediante macinazione dello alogenuro cristallino in un solvente idrocarburo.

E' anche noto, secondo un altro brevetto della richiedente, che l'attività dei catalizzatori in questione può essere aumentata anche aggiungendo piccolissime quantità di composti di titanio solubili, capaci di reagire con composti metallorganici, quale l'alluminio trietile. Tale aumento di attività è stato attribuito ad un aumento del numero di centri attivi sulla superficie del substrato cristallino dei composti metallorganici solubili contenenti titanio ed alluminio.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile attivare notevolmente i composti solidi di metalli di transizione usati come componenti dei catalizzatori, ed aumen-

tare così l'attività dei catalizzatori stessi, senza ridurne la stereospecificità, con l'aggiunta di sali del tipo B_4AX dove il gruppo AR_4 appartiene alla vasta categoria delle basi organiche note con la desinenza « onio » (quali, ad esempio, le basi quaternarie di ammonio o fosfonio tetrasostituiti) o di complessi di questi sali con alluminio alchilici o con composti di titanio, o di altri metalli di transizione.

Tali sali quaternari si comportano come elettroliti, e qualora contengano gruppi alchilici di una certa lunghezza, sono solubili negli idrocarburi.

Si è trovato che questa solubilità è fortemente modificata se nel solvente è presente dell'alluminio alchile: in tal caso, a freddo, la quantità di sale disciolto può raggiungere, in moli, la quantità di Al trialchile presente.

Se i radicali organici legati all'Al sono piuttosto piccoli, come per es. nell'alluminio trietile, l'aggiunta del sale ad una soluzione idrocarburoica dell'alluminio trialchile provoca la formazione di due strati liquidi: quello inferiore contiene quasi tutto l'alluminio alchile, il sale quaternario ed una piccola quantità di solvente.

Da questo strato, per evaporazione sotto vuoto a caldo, si può ottenere un prodotto oleoso che all'analisi presenta una costituzione molto precisa, nel caso si usi alluminio trietile e ioduro di tetrabuttil-ammonio corrispondente alla formula $Al(C_2H_5)_3 \cdot N(C_4H_9)_4$.
I.

40

45

50

55

60

65

70

L'alta conducibilità elettrica ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), sia dello strato che si separa, sia, in genere, delle soluzioni contenenti all'uminio trialchili AlR'_3 e sali di tetra-alchil-onio, fanno supporre per questi composti una formula ionica del tipo $[\text{R}_4\text{A}]^+ [\text{AlR}'_3]^-$.

E' interessante notare che i sali di onio considerati reagiscono anche con gli alogenuri di titanio, sia solidi che solubili: il TiCl_3 sospeso in soluzione benzenica calda di un R_4NI si trasforma in un olio bruno-viola insolubile negli idrocarburi, ma solubile facilmente in metanolo o acetone.

Il TiCl_4 , sciolto in idrocarburi, viene precipitato per aggiunta di $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ sotto forma di un liquido colorato in rosso violetto, insolubile in benzolo o eptano, ma solubile in metanolo e acetone.

I sali delle basi quaternarie tetrasostituite, ad es. lo ioduro di tetrabuttilammonio, non agiscono di per se come catalizzatori stereospecifici nella polimerizzazione delle alfa-olefine, nè da soli nè in presenza di alluminio alchili. Appare perciò sorprendente l'azione promotrice esercitata da detti sali nella polimerizzazione stereospecifica effettuata in presenza di composti, per es. cloruri cristallini, di metalli di transizione.

Tale effetto si verifica in modo notevolmente elevato, qualora si impieghino quantità molto piccole di questi composti (dello ordine di grandezza compreso tra 0,1 e 10% in moli), rispetto al cloruro cristallino del metallo di transizione.

Impiegati in quantità maggiori, tali composti agiscono invece da veleno, inibendo quasi completamente la polimerizzazione. Come risulta dagli esempi allegati, se si parte da triclورو di titanio cristallino e da un alluminio alchile, si osserva, per aggiunta di tali complessi di sali delle basi quaternarie, un notevole aumento di attività, che può giungere, in alcuni casi, sino a 6 volte quella che si ha in assenza di tali complessi.

E' sorprendente il fatto che, contemporaneamente a questo elevato aumento di attività, si osserva anche un miglioramento della stereospecificità, dimostrato da un aumento di alcune unità % nel residuo all'estrazione con eptano bollente.

Poichè i sali delle basi quaternarie suddetti, per es. di ammonio e di fosfonio, possono formare con i composti di metalli di transizione complessi insolubili o poco solubili, in idrocarburi aromatici, si deve ritenere che lo aumento di attività non sia dovuto unicamente alla presenza in soluzione di sostanze polari.

Ciò è confermato dal fatto che un eccesso di composti delle basi sopraindicate agisce

da veleno sulla catalisi.

Nel caso della polimerizzazione stereospecifica in presenza di substrati cristallini, la azione promotrice dei composti esaminati può essere attribuita ad un'azione diretta od indiretta sulla superficie del substrato cristallino dei catalizzatori.

Tale effetto, favorito dalla natura polare dei composti esaminati, può essere dovuto sia ad una corrosione superficiale del reticolo del substrato, sia ad un adsorbimento superficiale, con formazione, sulla superficie del catalizzatore, di composti di chemio-adsorzione, aventi una particolare attività catalitica.

E' interessante osservare che un impiego di complessi di ammonio e di fosfonio, con composti di metalli di transizione, in presenza di composti metallorganici, può rendere attivi per la polimerizzazione delle alfa-olefine substrati cristallini, costituiti da certi composti di metalli di transizione con reticolo a strati, come per es. il cloruro di cobalto, i quali di per se non agiscono come catalizzatori nella polimerizzazione delle alfa-olefine, anche se in presenza di composti metallorganici.

In pratica il procedimento oggetto della presente invenzione può essere realizzato in diversi modi. Si può p. es. formare prima, in un solvente idrocarburico, un complesso del sale di onio con il composto metallorganico, in rapporto stechiometrico o con eccesso del composto metallorganico, e poi mettere contatto il complesso nel solvente col composto solido del metallo di transizione, aggiungendo eventualmente altro composto metallorganico. Oppure si può preparare un complesso del sale di onio col composto del metallo di transizione, in un solvente, e quindi mettere a contatto questo complesso con il composto metallorganico e con un composto solido di un metallo di transizione (es. TiCl_3 , CoCl_2 ecc.).

Si può infine anche aggiungere semplicemente il sale di onio a un sistema catalitico, costituito da un composto metallorganico e da un composto di un metallo di transizione, p. es. da alluminio alchile e triclورو di titanio.

ESEMPI 1-10

In un autoclave oscillante della capacità di 500 cc, riscaldato con circolazione di olio a temperatura costante ($+ 1^\circ\text{C}$), dopo aver eseguito alcuni lavaggi con azoto, si introducono, in corrente di azoto, cc 150 di n-eptano distillato su sodio, il TiCl_3 e il sale di onio secondo le quantità riportate nella tabella allegata.

Si chiude l'autoclave a 70°C e lo si tiene in agitazione per circa 10'. Si forma l'agitazione

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

e si introduce una soluzione di alluminio trietile in 100 cc di n-eptano anidro, nella quantità indicata in tabella. Sotto agitazione si introduce propilene, fino a una pressione parziale di propilene di 1 450 mm Hg, che si mantiene costante nel corso della polimerizzazione mediante alimentazione continua in fase gassosa da un serbatoio munito di valvola di regolazione.

10 Il polimero prodotto viene sottoposto, in sospensione eptanica, a trattamento con soluzione acquosa acida per acido cloridrico e successivamente a frazionamento con la seguente serie di solventi:

- 15 — n-eptano a freddo
- etere etilico all'ebollizione
- n-eptano all'ebollizione

Sul residuo dell'estrazione con eptano a freddo è stato determinato, a 135° in tetralina, il valore di (n). I risultati ottenuti sono

esposti nella tabella.

ESEMPIO 11

Operando come nell'esempio 1 con i seguenti reattivi:

— $TiCl_3$	g 0,28	25
— $(C_4H_9)_3C_2H_5PI$	g 0,029	
— n-eptano	cc 250	
— $Al_2(H_5)_3$	cc 0,66	

introdotti nell'ordine, e operando a 70°C e sotto una pressione parziale di propilene di 1.450 mm Hg, si ottiene nella polimerizzazione una velocità di regime corrispondente all'assorbimento di 21 g di propilene per g di $TiCl_3$, per ora. Dopo 2 h 45' si interrompe la polimerizzazione e si estrae il polimero.

Si ottengono g 13,2 di polimero, che contiene il 9,7% di frazione solubile in n-eptano a freddo.

I risultati sono riportati per confronto nella tabella.

40

