

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

587506

—Classe

C 08 f

U 192

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

Inventori designati: Giulio Natta, Ettore Giachetti, Italo Pasquato

Data di deposito: 7 novembre 1957

Data di concessione: 16 gennaio 1959

Perfezionamento del procedimento di polimerizzazione di monomeri
vinilici ad alti polimeri di elevato grado di cristallinità

Il presente brevetto si riferisce ad un perfezionamento nel procedimento di polimerizzazione delle alfa-olefine e di altri monomeri vinilici ed altri polimeri ad elevato grado di cristallinità, mediante catalizzatori ottenuti da composti di metalli di transizione del 4°, 5° e 6° Gruppo del sistema periodico e composti metallorganici di metalli del 2° e 3° Gruppo del sistema periodico stesso.

In particolare esso si riferisce ad un metodo che consente di regolare facilmente il peso molecolare dei polimeri.

E' nota la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine alifatiche e dello stirolo mediante catalizzatori ottenuti da composti di metalli di transizione a valenza inferiore alla massima, preferibilmente cristallini, e da certi composti metallorganici, con produzione di polimeri aventi una elevata regolarità di struttura. Con i migliori sistemi catalitici, a base per es. di $TiCl_3$, VCl_3 , e alluminio trietile o berillio dieti e, si ottengono polimeri prevalentemente isotattici aventi un peso molecolare piuttosto alto.

Nel caso per esempio del propilene, operando tra 0 e 100°C, i polimeri ottenuti sono caratterizzati da valori della viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, compresi per lo più tra 2,5 e 4,5 x 100 cm³/g.

Mentre per alcune applicazioni (produzione di oggetti stampati), si possono vantaggiosamente impiegare polimeri aventi elevata viscosità intrinseca, per altri im-

pieghi, quali per esempio produzione di fibre, sono preferiti polimeri isotattici del propilene aventi viscosità intrinseca uguale a circa 1—1,2 x 100 cm³/g.

In precedenti brevetti della richiedente sono stati rivendicati alcuni metodi per regolare la viscosità intrinseca dei polimeri isotattici. E' stato per esempio descritto come sia possibile regolare il peso molecolare medio del polipropilene conducendo la polimerizzazione, in presenza di catalizzatori preparati da alluminio-triacili ed alogenuri di titanio (o di altri metalli di transizione) a valenza inferiore alla massima, sottopressione di idrogeno.

Questo metodo consente una regolazione soddisfacente dei pesi molecolari, ma richiede pressioni di idrogeno relativamente elevate e dà luogo a un certo consumo di propilene, in quanto parte dell'olefina viene idrogenata e propano durante la reazione. Inoltre, sia per la variazione delle pressioni parziali dell'idrogeno e del propilene, che per l'aumento di inerti (propano) durante la polimerizzazione, è difficile ottenere condizioni di polimerizzazione facilmente controllabili, tali da fornire polimeri a peso molecolare costante in funzione del tempo di polimerizzazione. Inoltre tale processo non è molto efficace nel caso dello stirolo. In generale l'impiego di idrogeno come regolatore del peso molecolare provoca poi una riduzione della stereospecificità dei catalizzatori, con diminuzione della quantità di polimero cristallino isotattico e aumen-

to di quello amorfo

In un altro brevetto della richiedente è stato indicato come una regolazione del peso molecolare del polipropilene possa essere raggiunta operando, sempre con gli stessi sistemi catalitici, in presenza di opportune concentrazioni di composti polari del tipo RX ove R - H, o alchile e X - alogeno.

10 Con quest'ultimo metodo si ottengono polimeri aventi pesi molecolari sufficientemente bassi soltanto operando con concentrazioni sufficientemente elevate di composti RX, che provocano però col tempo anche una riduzione della attività del catalizzatore e della stereospecificità (qualora si usino forti quantità di tali composti).

15 E' stato ora sorprendentemente trovato che, operando con sistemi catalitici a base di composti cristallini, a valenza inferiore alla massima, di metalli di transizione (p. es. $TiCl_3$ o VCl_3) e di certi composti metallorganici quali ad es. quelli dell'alluminio o del berillio, è possibile regolare al peso molecolare dei polimeri isotattici ottenuti, senza alterare l'attività e la stereospecificità del sistema catalitico, se si aggiungono ad esso quantità opportune di composti metallorganici di metalli bivalenti del 2° sottogruppo del 2° gruppo del sistema periodico, che impiegati da soli, in presenza di un composto di un metallo di transizione a valenza inferiore alla massima, danno luogo a sistemi aventi attività catalitica nulla o comunque molto limitata, o bassa stereospecificità.

20 Nel caso, per esempio, della polimerizzazione del propilene è possibile, aggiungendo al sistema catalitico $TiCl_3$ -alluminio trietile quantità opportune di zinco dietile, ottenere polimeri cristallini aventi viscosità intrinseca variabile a piacere tra 2.5 e 0.2 a seconda della quantità di zinco alchile aggiunta, senza alterare né la stereospecificità, né l'attività del sistema catalitico originale.

25 Il polimero ottenuto nelle stesse condizioni in assenza di zinco alchile presenta invece generalmente una viscosità intrinseca superiore a 2.5. E' interessante il fatto che anche i polimeri a più basso peso molecolare così ottenuti (aventi viscosità intrinseca inferiore ad 1) e preparati in presenza di elevate quantità di Zn alchili, sono altamente cristallini mentre i polimeri ottenuti usando solo Zn alchili e $TiCl_3$ (Catalizzatore estremamente poco attivo) presentano una cristallinità molto bassa.

30 L'effetto dell'aggiunta di zinco alchili sul peso molecolare si esplica anche nel caso

di altri polimeri isotattici, ad esempio quelli ottenuti per polimerizzazione del butene, dello stirolo e di stiroli sostituiti nel nucleo come alchilistiroli ed alogenostiroli.

Particolare importanza pratica presenta l'applicazione del presente trovato nella produzione di polistirolo isotattico, perchè esso è l'unico processo efficace sin qui noto per ottenere una regolazione del peso mo-

ESEMPIO 1

35 In un autoclave oscillante della capacità di 500 cc, termostattizzato a 70°C mediante circolazione di olio, si introducono, in corrente di azoto, il solvente, il $TiCl_3$ e poi le soluzioni dei metallo-alchili ($Al(C_2H_5)_3$ e $Zn(C_2H_5)_2$) nello stesso solvente.

40 Si chiude l'autoclave, si estrae l'azoto mediante una pompa a vuoto e, mettendo in agitazione l'autoclave, si introduce propilene fino alla pressione di 2,3 atm, che viene mantenuta costante nel corso della polimerizzazione mediante alimentazione continua di propilene.

45 Dopo 2 ore si scarica il polimero, che viene lavato con una soluzione di HCl in metanolo e poi con solo metanolo, essiccato e pesato.

50 Il polimero così ottenuto viene sottoposto a estrazione successiva con etere etilico ed n-eptano anidri, alla loro temperatura di ebollizione.

55 Il valore di $[\eta]$, misurato a 135°C in tetralina, è stato determinato sopra il residuo all'estrazione eterea.

60 Come risulta dalla tabella, nelle prove 3, 4, 6 e 7 è stato variato l'ordine di aggiunta dei due metallo-alchili senza avere nessuna differenza nei risultati.

ESEMPIO 2

65 In un recipiente munito di agitatore si introducono in essenza d'aria e di umidità 60 cc di una soluzione benzenica di stirolo al 33% in volume.

70 Si aggiungono quindi 0,7 di $TiCl_3$ e una soluzione benzenica di 1,1 co di alluminio trietile e si esegue la polimerizzazione a 40°C.

75 Il polimero ottenuto, dopo la consueta operazione di purificazione, ha una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 100° di 3,16.

80 Operando in condizioni identiche, ma con aggiunta di 0,15 co di zinco dietilo, si ottiene un polimero con viscosità intrinseca di 0,203.

POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE A 70°C E 2,3 atm

	TiCl ₃ moli 10 ⁻³	Al(C ₂ H ₅) ₃ moli 10 ⁻³	Zn(C ₂ H ₅) ₂ moli 10 ⁻³	Solvente cc	Durata ore	Polimero ottenuto	Frazionamento			Residuo dopo estrazione con etere		NOTE	
							est. etero %	estrat. eptanico %	Residuo %	(*)	[η]		(*)
1	1.81	—	5.1	250 benzolo	3	0	—	—	—	—	—		
2	1.81	4.87	—	250 benzolo	2,30'	11.0	13.8	5.4	80.8		3.06		
3	1.81	4.87	0.68	250 benzolo	2,30'	10.6	16.5	4.3	79.2		1.47	Zn(C ₂ H ₅) ₂ introdotto per ultimo	
4	1.81	4.87	3.4	250 benzolo	2,30'	11.2	13.6	11.6	74.0	64.5	0.71	56.0	Zn(C ₂ H ₅) ₂ introdotto per primo
5	1.81	3.7	—	100 n-eptano	2,30'	12.7	18.3	5.3	76.0	59.5	3.02	58.5	
6	1.81	3.7	3.8	100 n-eptano	2,30'	12.2	9.5	15.3	75.2		0.66		Zn(C ₂ H ₅) ₂ introdotto insieme con Al(C ₂ H ₅) ₃
7	1.81	3.7	3.8	100 n-eptano	2,30'	12.4	12.5	10.5	76.0	69.5	0.69	62.0	Zn(C ₂ H ₅) ₂ introdotto per primo

(*) — % cristallinità ai raggi X

RIVENDICAZIONI

1. Perfezionamento del procedimento di polimerizzazione di monomeri $\text{CH}_2 - \text{CHR}$ dove R è alchile, arile, alchilarile o arile sostituito nel nucleo con alogeni, mediante catalizzatori ottenuti da composti di metalli di transizione del 4., 5. e 6. gruppo del sistema periodico e composti metallorganici dell'alluminio e del berillo, caratterizzato dal fatto che si aggiunge al catalizzatore, come regolatore del peso molecolare del polimero, un composto metallorganico di un metallo dei gruppi 1., 2. o 3. del sistema periodico, diverso dall'alluminio e del berillo.
2. Perfezionamento come la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico aggiunto ad un alchile di metallo del 2. sottogruppo del 2. gruppo del sistema periodico.
3. Perfezionamento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico aggiunto è uno zinco alchile.
4. Perfezionamento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si usa un sistema catalitico costituito da un composto solido di un metallo di

transizione dei gruppi 4., 5., 6. del sistema periodico, a valenza inferiore alla massima, come TiCl_3 o CCl_3 , un alchile di alluminio e un alchile di zinco, in un solvente inerte, la concentrazione dello zinco alchile essendo compresa fra 0.01 e 15% in volume.

5. Perfezionamento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si usa un rapporto molare zinco alchile: alluminio alchile compreso fra 0.1 : 1 e 20 : 1.

6. Perfezionamento come da rivendicazioni precedenti quando applicato alla polimerizzazione del propilene.

7. Perfezionamento come da rivendicazioni precedenti quando applicato alla polimerizzazione del butene-1.

8. Perfezionamento come da rivendicazioni precedenti quando applicato alla polimerizzazione dello stirolo.

9. Catalizzatore di polimerizzazione ottenuto da tricloruro di titanio, un alchile di alluminio o berillo e uno zinco simile.

10. Polimeri di monomeri $\text{CH}_2 - \text{CHR}$, dove R è alchile, arile, alchilarile o arile sostituito nel nucleo con alogeni, ottenuti col procedimento perfezionato secondo le rivendicazioni precedenti.

Prezzo L. 200