

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

122  
BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 602100

1° Completivo del brevetto n. 586.441

- classe

C 08 f

U 176/A

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano  
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Paolo Longi

Data di deposito: 12 novembre 1957

Data di concessione: 20 febbraio 1960

Perfezionamento nel procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine ad alti polimeri sostanzialmente isotattici mediante impiego di catalizzatori ottenuti da berillio alchili

- Il presente brevetto si riferisce ad un perfezionamento nei procedimenti di polimerizzazione di alfa-olefine a polimeri sostanzialmente isotattici mediante impiego di catalizzatori ottenuti da berillio alchili, in particolare ad un perfezionamento che consente di ottenere detti polimeri con consumo ridotto di berillio alchili.
- In precedenti brevetti della richiedente è stata indicata la possibilità di ottenere alti polimeri di alfa olefine aventi eccezionale regolarità di struttura, impiegando catalizzatori preparati da composti metallorganici di metalli dal I al III gruppo del sistema periodico e da composti di metalli di transizione dei gruppi dal IV al VI.
- Nel brevetto principale è stato descritto in particolare un procedimento per ottenere polimeri di alfa olefine particolarmente ricchi in macromolecole altamente isotattiche, impiegando catalizzatori preparati da berilliodietile e tricloruro di titanio. Con tale sistema catalitico era stato possibile ad es. ottenere polipropileni costituiti per il 95% ed oltre da polimero altamente isotattico non estraibile con n-eptano bollente; nel caso di polimeri del butene-1 la frazione essenzialmente isotattica ammon tava ad oltre il 90%.
- Come indicato nel brevetto principale l'importanza di tale ritrovato consiste soprattutto nel fatto che i polimeri essenzialmente isotattici possono essere direttamente impiegati, senza estrazioni preliminari con solventi, per la produzione di film o fibre, aventi proprietà superiori a quelle dei prodotti grezzi ottenuti con altri procedimenti.
- Malgrado questi vantaggi, l'impiego dei berillio alchili, come costituenti di catalizzatori di polimerizzazione delle alfa-olefine, può incontrare difficoltà non trascurabili, dato il costo elevato del berillio metallico, impiegato come materiale di partenza per la preparazione dei berillio alchili.
- In considerazione di questo fatto è stato tentato di ridurre quanto più possibile la quantità di berillio dietile necessaria alla preparazione del catalizzatore.
- Si è giunti così al notevole risultato di elevare la resa in polimero sino a 800-1000 g/g berillio dietile; valori più elevati tuttavia sono difficilmente raggiungibili poichè, quando la concentrazione di berillio dietile scende al di sotto di 0,4-0,6 g per litro di n-eptano (impiegato come solvente di polimerizzazione) l'attività e la stereospecificità del catalizzatore tendono a diminuire e a divenire comunque incontrollabile. Ciò deriva dal fatto che in queste condizioni sono sufficienti tracce di umidità, ossigeno o altre sostanze ossigenate, in pratica sempre presenti nei diversi reattivi o nelle apparecchiature, per distruggere to-

talmente o per la massima parte il composto metallorganico.

E' stato ora sorprendentemente trovato che tali inconvenienti possono essere eliminati e la qualità di berillio dietile ridotta notevolmente quando al catalizzatore, preparato da berillio dietile e tricloruro di titanio, venga aggiunta una sostanza che agisca da protettore contro l'azione nociva delle impurezze suddette.

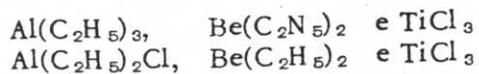
Questa sostanza può essere un composto metallo-alchilico di per sè altamente reattivo e che però non agisca, in presenza di un composto di un metallo di transizione, a valenza inferiore alla massima, da catalizzatore di polimerizzazione. esempio di una sostanza del genere può essere un composto di Grignard o un alchile di metallo alcalino.

La sostanza protettrice può essere anche costituita da un composto metallo-alchilico che di per se, in presenza di metalli di transizione, agirebbe da catalizzatore di polimerizzazione, combinata però in complessi con sostanze donatrici di elettroni che impediscono tale azione: un esempio di tali complessi sono gli eterati di alluminio alchili o i complessi di detti alluminio-alchili con basi del tipo della piridina e della chinolina.

Così ad es. usando berillio dietile, eterato di alluminio trietile e tricloruro di titanio in rapporti molari compresi fra 0.05 : 0.25 : 1 e 0.5 : 1, il sistema catalitico possiede una elevata stereospecificità, per la presenza del berillio dietile, e alta resistenza all'azione delle impurezze. La presenza di relativamente notevoli quantità di eterato di alluminio trietile non riduce la stereospecificità e la attività del catalizzatore che risultano circa le stesse di quelle che si avrebbero impiegando quantità notevolmente più elevate di berillio alchile.

Nel caso che si usi come «protettore» un composto metallorganico tal quale, esso va scelto, come è già stato accennato, tra quelli incapaci o almeno poco capaci, di fornire un tricloruro di titanio catalizzatori per la polimerizzazione delle alfa-olefine; in caso contrario l'attività e la stereospecificità del catalizzatore possono subire notevoli alterazioni, talvolta imprevedibili.

Così ad es. i seguenti sistemi catalitici:



possiedono, nella polimerizzazione del propilene, una stereospecificità nettamente inferiore a quella raggiungibile con il sistema:



Mentre con questo catalizzatore la resa massima di polimero ottenibile in pratica con reattivi purificati in modo accurato, nel caso della polimerizzazione del propilene, si aggira intorno a 800-1000 g polimero/g berillio dietile, con il catalizzatore contenente per es. l'eterato di alluminio trietile le rese arrivano invece facilmente a 2500/3500 g polimero/g berillio dietile. L'impiego di «protettori», come p.es. l'eterato di alluminio trietile ha, dunque un ovvio interesse pratico, poichè mantenendo invariata la quantità di polimero prodotto, è possibile ridurre notevolmente il costo del catalizzatore.

Nel caso della polimerizzazione del propilene mediante catalizzatori preparati a partire da berillio alchili e tricloruro di titanio, il polimero ha un altissimo tenore di parte isotattica, e come tale si presterebbe egregiamente all'impiego nella produzione di manufatti del tipo delle fibre tessili e pellicole.

Si nota tuttavia che, anche in questo caso, il polimero ha generalmente un peso molecolare medio assai elevato ed ha quindi una viscosità allo stato fuso troppo alta per permettere una agevole estrusione.

Generalmente perchè i polimeri isotattici del propilene abbiano una buona tendenza alla estrusione, la viscosità intrinseca non deve essere superiore a 1,4.

Si è trovato però che, anche nel caso dell'impiego di catalizzatori ottenuti a partire da berillio alchili, è possibile regolare il peso molecolare del polimero, ottenendo quindi polimeri a peso molecolare sufficientemente basso per corrispondere ai requisiti necessari per una agevole lavorazione a fibre e films, conducendo la polimerizzazione in presenza di idrogeno, come è stato già descritto in precedente brevetto della richiedente sulla polimerizzazione in genere delle alfa-olefine con catalizzatori da alluminio-alchili e composti di metalli di transizione.

Negli esempi che seguono viene descritto in dettaglio il procedimento di polimerizzazione secondo le modalità che fanno oggetto del presente brevetto.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Esempio 1

In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile, della capacità di 1080 cm<sup>3</sup>, temostatizzato alla temperatura di 75°C ed evacuato, vengono introdotti g 1,8 di tricloruro di titanio sospesi in una soluzione eptanica contenente g 0,9 di alluminio trietile eterato e g 0,07 di berillio dietile avente un titolo dello 85%, in 200 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro. Subito dopo si mette l'autoclave in agitazione e, trascorsi 5 minuti, si lascia entrare, da un serbatoio contenente propilene gassoso, il monomero fino ad una pressione di 3,4 ata.

La pressione, la temperatura e l'agitazione dell'autoclave vengono quindi mantenute costanti per la durata di 28 ore, osservando la velocità di polimerizzazione della diminuzione di pressione, ad intervalli regolari di tempo, nel serbatoio di alimentazione del monomero.

Trascorso il tempo suddetto, si introducono nell'autoclave 100 cm<sup>3</sup> di metanolo e si procede allo scarico del prodotto di polimerizzazione che si presenta come una polvere finissima colorata in viola. La depurazione del polimero viene effettuata per ripetuto trattamento con metanolo ed acido cloridrico, lavando infine con solo metanolo. Dopo essicca-mento il polimero ottenuto ammonta a g

153. La resa rispetto al Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> è dunque di 2550 g polimero/g Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Il prodotto viene frazionato per estrazione con solventi bollenti in estrattore Kumagawa, impiegando successivamente acetone, etere e n-eptano.

L'estratto acetoneo corrisponde allo 1,3% del polimero totale. L'estratto etero (4,2% del polimero ottenuto) è costituito da polipropilene lineare, testacoda, atattico, avente viscosità intrinseca 0,67 in soluzione di tetralina a 135°C.

L'estratto eptanico (4,3% del polimero totale) è costituito da polipropilene parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 1,02.

Il residuo all'estrazione eptanica, corrispondente al 90,2 del polimero totale, è costituito da polipropilene sostanzialmente isotattico, altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 2,6.

In tabella sono riportati i risultati di altri esempi di polimerizzazione del propilene condotti analogamente e, per confronto, di polimerizzazione del propilene, condotta analogamente a quanto sopra descritto, ma con l'impiego di diversi sistemi catalitici (temperatura: 75°C - Solvente : 200 cm<sup>3</sup> di n-eptano - Pressione : 3,4 ata).

Es.n.	TiCl <sub>3</sub> moli	Me R <sub>n</sub> «pretettore»				durata ore	g-polimero g MeR <sub>n</sub>	polimero residuo e- strazione con epta- no bollente		
		tipo	moli	tipo	moli			%	[η]	
40	0,0116	Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,0028	-	-	29	810	90,5	2,78	
	0,0116	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0042	-	-	28	180	78,5	2,88	
	0,0116	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0,0042	-	-	23	48	77,6	2,80	
	0,0116	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0042	-	-	30	0	-	-	
45		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O								
	1	0,0116	Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,0009	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .0(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,0042	28	2550	90,2	2,60
50	2	0,0116	»	0,0009	»	0,0042	20	1800	96,0	2,55
	3	0,0116	»	0,0009	»	0,0042	114	3180	94,0	2,90
	4	0,0116	»	0,0009	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0042	21	2380	80,1	2,71
	5	0,0116	»	0,0009	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0,0042	22	620	70,0	2,98
	55									

[η] - viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135°C.

Esempio 6

Nella stessa apparecchiatura dello

esempio 1, mantenuta alla temperatura di 80°C, si introducono g 1 di TiCl<sub>3</sub> sospeso in 350 cm<sup>3</sup> di una soluzione ep-

tanica di g 0.126  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  e g 0.9 di alluminio trietile eterato.

5 Si mette l'autoclave in agitazione e dopo pochi minuti si introduce idrogeno sino ad una pressione parziale di 1,4 at. e quindi propilene sino ad una pressione totale di 7 ata, che si mantiene costante durante tutto il processo mediante aggiunta di propilene.

10 Dopo 12 ore si scarica il prodotto di reazione e procedendo secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano g 52 di polimero bianco polverulento, avente una viscosità intrinseca di 0,91.

15

#### RIVENDICAZIONI

20 1. Perfezionamento nel procedimento di polimerizzazione delle alfa olefine ad alti polimeri sostanzialmente isotattici mediante catalizzatori ottenuti per reazione di berillio alchili con composti solidi cristallini di metalli di transizione dei gruppi 4°, 5°, 6° del Sistema Periodico, in cui il metallo ha valenza inferiore alla massima, insolubili nel solvente idrocarburico usato come mezzo di reazione, caratterizzato dal fatto che si opera con rapporti molari berillio alchile a composto del metallo di transizione compreso fra 0.05 : 1 e 0.5 : 1, aggiungendo al catalizzatore sostanze protet-

trici contro l'azione di impurezze reattive con gli alchili di berillio.

35 2. Perfezionamento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il berillio alchile è usato in concentrazioni comprese fra 0.2 e 0.6 g per litro di solvente idrocarburico.

40 3. Perfezionamento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la sostanza protettrice è un composto metallo-alchilico reattivo, che, in combinazione con composti di metalli di transizione dei Gruppi 4°, 5°, 6° del Sistema Periodico in cui il metallo ha valenza inferiore alla massima, non dà luogo a un catalizzatore di polimerizzazione delle alfa olefine.

45

50 4. Perfezionamento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la sostanza protettrice è un alluminio alchile sotto forma di complesso con una sostanza donatrice di elettroni.

55 5. Perfezionamento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che l'alluminio alchile è sotto forma di complesso con etere, con piridina o con chinolina.

55

60 6. Perfezionamento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da berillio dietile, tricloruro di titanio e un eterato di un alluminio trialchile.

60

Prezzo L. 200