

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

Inventori designati: Giulio Natta, Ettore Giachetti e Italo Pasquon

Data di deposito: 18 aprile 1958

Data di concessione: 25 maggio 1959

Copolimeri ad eteroblocchi e procedimento per la loro preparazione

Il presente brevetto si riferisce ad un nuovo tipo di copolimeri a struttura regolare, di certi idrocarburi insaturi, ed a un procedimento per prepararli.

5 È noto che l'impiego di certi sistemi catalitici, nella polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine, consente di ottenere polimeri aventi a piacere svariate configurazioni steriche. Per esempio, in precedenti brevetti della richiedente  
10 sono stati descritti i metodi per ottenere:

polimeri cristallini, aventi un'eccezionale regolarità di struttura (polimeri isotattici) a peso molecolare regolabile entro un ampio intervallo;

15 polimeri amorfi (etattici);

polimeri a stereoblocchi (costituiti da sequenze di catene isotattiche aventi una data configurazione, che si alternano con sequenze aventi una configurazione opposta);

20 copolimeri a distribuzione statica delle diverse unità monomeriche.

Non erano però mai stati preparati sinora copolimeri lineari di alfa-olefine fra loro e/o con etilene e/o con diolefine, ad eteroblocchi  
25 costituiti da sequenze di tratti di catena di lunghezza regolabile distribuiti non statisticamente, ciascun tratto essendo costituito da unità di uno stesso monomero, diverse da quelle del tratto precedente e da quello del tratto successivo.

30 Ci si deve aspettare per questi copolimeri proprietà fisiche ed in particolare meccaniche diverse da quelle dei copolimeri fino ad ora noti.

I processi di polimerizzazione più largamente usati in passato non consentono di ottenere copolimeri a eteroblocchi, perchè la polimerizzazione, dovuta a radicali liberi, è rapidissima. Perciò operando con una miscela di monomeri diversi si ottengono copolimeri aventi una distribuzione statistica delle unità monomeriche, dipendente dalla concentrazione dei diversi monomeri e dai rapporti di reattività dei monomeri stessi. Operando invece alternativamente in presenza di monomeri diversi si ottiene una miscela di omopolimeri, e tutt'al più un piccolo numero di macromolecole lineari costituite ciascuna da due e non più di due segmenti di catena contenenti monomeri diversi.

Ciò è dovuto al fatto che la vita media delle singole molecole in accrescimento è molto breve, per cui risulta praticamente nullo o piccolissimo il numero dei radicali che risultano ancora liberi all'estremità di una macromolecola in accrescimento, dopo il tempo, sia pur breve, occorrente per costituire nel sistema di polimerizzazione una unità monomerica con l'altra.

I processi basati sulla formazione di nuovi radicali liberi su catene polimeriche precostituite e sulla successiva polimerizzazione di un monomero diverso portano alla formazione di polimeri innestati che non sono lineari, ma fortemente ramificati.

Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che certi sistemi di polimerizzazione basati sull'impiego di complessi contenenti metalli di

35

40

45

50

55

60

transizione e legami metallorganici, ottenuti per reazione di un composto di un metallo di transizione con un composto metallorganico di un metallo molto elettropositivo avente un piccolo raggio ionico possono consentire, impiegati in particolari condizioni, una vita media delle macromolecole in accrescimento notevolmente lunga. La vita delle macromolecole si prolunga nel tempo, oltre il normale, qualora venga sospesa l'alimentazione del monomero.

Consequentemente la vita della macromolecola può essere prolungata quando si operi con basse velocità di reazione o quando si interrompa la polimerizzazione. Questo fatto era completamente imprevedibile, poichè era stato osservato che durante la polimerizzazione si verificano in condizioni normali dei processi di rottura delle catene indipendenti dalla concentrazione del monomero.

L'impiego di questi sistemi catalitici, qualora si faccia avvenire la polimerizzazione successivamente in presenza di monomeri diversi, consente di aggiungere successivamente sulla stessa catena in accrescimento unità monomeriche di un dato tipo per un certo tratto e poi unità di tipo diverso e così via.

Per evitare la presenza di copolimeri statistici in ciascun tratto, è necessario eliminare completamente dal sistema un tipo di monomero prima di introdurre il successivo. Nel caso che si vogliano ottenere invece degli eteroblocchi costituiti da tratti, ciascuno formato da copolimeri statistici di particolare composizione, è sufficiente sostituire una miscela di monomeri di una data composizione con una miscela di composizione diversa.

Il fatto già constatato che, non soltanto il centro attivo del catalizzatore, ma anche la catena in accrescimento, si mantiene in vita per lungo tempo e che la durata della sua vita aumenta in assenza di monomero, consente di intercalare tra i periodi di polimerizzazione in presenza di un dato monomero o miscela di monomeri, un periodo di degasaggio o di strappamento del monomero con un gas inerte. Risulta così possibile produrre dei copolimeri a eteroblocchi costituiti da blocchi aventi la composizione desiderata. La lunghezza dei singoli blocchi è regolata dalle condizioni di polimerizzazione ed in particolare dalla concentrazione di ogni singolo monomero, dalla temperatura e dalla durata della polimerizzazione con dato monomero.

Per esempio si ottengono copolimeri a eteroblocchi etilene-propilene aventi una lunghezza media di ciascuna sequenza regolabile, con il sistema catalitico  $TiCl_3$  (forma alfa)- $Al(C_2H_5)_3$  impiegato a bassa temperatura e a bassa pressione parziale di ciascuna olefina.

Generalmente, usando questo sistema catali-

tico si può operare a temperature comprese fra  $-20^\circ$  e  $80^\circ C$  e con pressioni parziali dei due monomeri, nelle singole fasi, variabili da valori corrispondenti alla pressione normale (o superiori, purchè l'olefina si mantenga gasosa) al limite inferiore di temperatura, sino a valori di circa 50 mm mercurio a  $80^\circ C$ . Si può operare in depressione o diluendo i monomeri con gas inerti, come azoto, sino a raggiungere le pressioni parziali desiderate.

La reazione è condotta alimentando alternativamente, in modo continuo, etilene e propilene. Allo scopo di evitare nel modo più assoluto la formazione di copolimeri in una singola fase, l'olefina residua da una data fase di polimerizzazione è in ciascuna prova accuratamente allontanata, prima dell'introduzione dell'olefina successiva, mediante strappamento in corrente di azoto.

I polimeri a eteroblocchi così ottenuti hanno proprietà fisiche ben diverse da quelle dei copolimeri a distribuzione statistica aventi la stessa composizione bruta.

Nei copolimeri a composizione statistica la temperatura di fusione e la cristallinità risultano sensibilmente abbassate anche dalla presenza di poche unità per cento di un monomero diverso e la cristallinità scompare completamente quando tale percentuale supera in genere il 20-30%. Invece nei polimeri a eteroblocchi da noi preparati, le cristallinità corrispondenti ai due monomeri permangono, e, qualora gli eteroblocchi siano sufficientemente lunghi, risultano proporzionali all'incirca al rapporto tra le quantità dei singoli monomeri polimerizzati. Inoltre la temperatura di fusione dei singoli tipi di cristalli risulta di poco abbassata qualora la lunghezza dei singoli blocchi sia sufficientemente elevata (qualche centinaio di Å).

Soltanto quando si aumenta il numero di blocchi in una singola catena e consequentemente se ne accorcia la lunghezza al disotto di una cinquantina di Å, si osservano notevoli abbassamenti nella temperatura di fusione. Risulta così possibile ottenere dei copolimeri a eteroblocchi aventi cristallinità e temperatura di fusione variabili a piacere, entro larghi limiti, semplicemente variando la durata delle successive fasi di polimerizzazione in presenza di monomeri alternativamente diversi.

I copolimeri a eteroblocchi da noi ottenuti, sottoposti ad estrazione con una serie di solventi aventi temperature di ebollizione crescenti, danno luogo a frazioni eventi proprietà fisiche diverse dalle miscele meccaniche di omopolimeri preparati in condizioni analoghe, con lo stesso sistema catalitico.

L'esame ai raggi X dimostra per esempio che in un lato prodotto a eteroblocchi il rapporto tra la cristallinità per polipropilene e la cristallini-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

tà per il polietilene risulta uguale per le frazioni estratte rispettivamente con n-eptano e con n-ottano, mentre nella frazione residua all'estrazione con n-ottano la cristallinità dovuta al polipropilene è un po più alta. Nel caso di una miscela meccanica di polietilene e polipropilene i rapporti di cristallinità dovrebbero invece essere approssimativamente proporzionali, per le diverse frazioni (o per il residuo), al rapporto in peso delle quantità dei due polimeri estratti con il solvente considerato (o residui all'estrazione).

Una miscela meccanica di polietilene e polipropilene costituita per esempio da 1,5 parti in peso di polipropilene e 1 parte di polietilene dà luogo ai rapporti, tra polipropilene e polietilene presenti in una data frazione, riportati in tabella:

frazione	polipropilene/polietilene
estratta con n-eptano	2,1
estratta con n-ottano	0,52
residua all'estrazione	2,78

Un'altra differenza importante tra i copolimeri a eteroblocchi da noi ottenuti e le miscele meccaniche di omopolimeri è data dall'entità di alcune frazioni estratte con solventi all'ebollizione. Per esempio, mentre un polipropilene ottenuto in determinate condizioni è estraibile per il 12 ÷ 14% con etere all'ebollizione e un polietilene per meno dell'1%, un copolimero a eteroblocchi polietilene-polipropilene (rapporto in moli  $C_3:C_2 = 1$ ), è risultato estraibile, in alcune prove, in quantità inferiori all'1% (anzichè 7 ÷ 8% nel caso di miscela meccanica dei due polimeri).

Anche l'estratto eptanico si comporta in modo singolare: in una prova il copolimero a eteroblocchi, residuo all'estrazione eterea, è risultato estraibile con eptano per il 17% (anzichè 6 ÷ 8% nel caso di miscela meccanica).

Risulta quindi che mentre la frazione eterea nelle condizioni riportate è notevolmente ridotta, quella eptanica risulta aumentata.

In un copolimero a distribuzione statistica della stessa composizione bruta, si avrebbe un comportamento completamente diverso.

Copolimeri a eteroblocchi di analoga struttura possono essere ottenuti anche da etilene, o propilene, con butene e/o con altre alfa-olefine superiori e da queste tra loro. Inoltre possono essere ottenuti copolimeri a eteroblocchi contenenti, in aggiunta ai blocchi da etilene e/o da etilene e/o da alfa-olefine, o in luogo di essi, anche blocchi di unità monomeriche da diolefine, come butadiene e isoprene, aventi almeno un doppio legame vinilico. Nei blocchi da alfa-olefine si ha sostanzialmente struttura isotattica,

mentre nei blocchi da diolefine si ha una struttura regolare, che può variare a seconda del sistema catalitico impiegato.

I copolimeri a eteroblocchi si prestano a molte interessanti applicazioni. Ad esempio si possono usare copolimeri a sequenze lunghe di eteroblocchi per collegare tra di loro pezzi di manufatti diversi ciascuno costituito da un omopolimero corrispondente ad uno dei monomeri contenuti nel copolimero. Una lamina di polipropilene può essere collegata ad una lamina di polietilene lineare scalando la lamina di polipropilene ad una temperatura superiore a quella di fusione del polietilene, ma di poco inferiore a quella di fusione del polipropilene. A tale temperatura il copolimero a eteroblocchi risulta parzialmente fuso e un'adesione con la lastra di polipropilene ha luogo perchè i tratti costituiti da polipropilene cristallizzano, accrescendo i cristalli esistenti alla superficie del polipropilene ed aderendo fortemente ad essi. Sovrapponendo ulteriormente a caldo una lastra di polietilene a temperatura leggermente inferiore alla sua temperatura di fusione, ha luogo la adesione, per un fenomeno analogo, del polietilene con i segmenti polietilenici del polimero a eteroblocchi.

Entrambi i processi sono possibili senza deformare le singole lastre di polietilene e polipropilene, qualora si operi a temperature ben controllate, poichè i segmenti, sia di polietilene che di polipropilene, del polimero a eteroblocchi presentano una temperatura di fusione inferiore, rispettivamente a quella del polietilene lineare e del polipropilene isoattico.

Un'altra applicazione interessante può essere quella di rendere vulcanizzabile il polietilene lineare, ricorrendo a dei processi chimici ed evitando l'impiego di radiazioni ad alta energia di uso non sempre pratico, soprattutto quando si tratta di oggetti di notevole spessore. Il grande vantaggio di tale procedimento è quello di consentire la vulcanizzazione a lunghezza di catena prestabilita evitando una distribuzione statistica dei legami a ponte che non è certamente quella più favorevole per ottenere certe caratteristiche del prodotto vulcanizzato. A tale scopo è sufficiente inserire dei corti eteroblocchi di polipropilene in una catena di polietilene lineare.

La vulcanizzazione può essere fatta usando i processi indicati in altri brevetti della richiedente per la vulcanizzazione del polipropilene. Poichè tali processi sono basati sulla maggiore reattività dell'idrogeno legato all'atomo di carbonio terziario, rispetto a quello metilenico, ne consegue che la vulcanizzazione ha luogo praticamente soltanto attraverso i legami a ponte che legano tra di loro i tratti di catene costituiti da unità polipropileniche.

Un'altra applicazione interessante dei copolimeri a eteroblocchi è la produzione di polimeri aggraffati utilizzando la facile perossidabilità dei tratti del copolimero a eteroblocchi costituiti da unità monomeriche di alfa-olefine. Ad esempio, un copolimero a eteroblocchi etilene  $\alpha$ -butene può consentire di innestare molecole di monomeri vari polimerizzabili con processi radicali (ad esempio polistirolo, acrilato di metile, metacrilato di metile, cloruro di vinile, ecc.) (secondo altri brevetti della richiedente) a macromolecole costituite da una parte notevole di polietilene.

I copolimeri a eteroblocchi si prestano a notevoli applicazioni come materiali termoplastici, che possono essere trasformati in manufatti con i metodi noti di stampaggio, iniezione, estrusione, ecc.

La diversa reattività dei monomeri può consentire di variare il peso molecolare delle macromolecole. Ad esempio l'inserzione di eteroblocchi di polietilene può consentire di aumentare il peso molecolare, altrimenti piuttosto basso, di un polibutene o di un polipentene.

Nel caso del polibutene, polimero normalmente ricco di estereoblocchi e di parti amorfe atattiche, l'inserzione nella catena di tratti costituiti da polietilene ne può aumentare il peso molecolare e la cristallinità: è da tener presente che il polietilene lineare presenta una temperatura di fusione vicina a quella del polibutene.

Anche le proprietà meccaniche dei copolimeri a eteroblocchi sono molto influenzate dalla lunghezza dei singoli tratti di omopolimeri. Ciò consente di variarle entro larghi limiti a piacere, variando per esempio il tempo delle successive fasi di polimerizzazione.

Riducendo quest'ultimo si riduce la temperatura di fusione e la cristallinità, cosicché le proprietà del copolimero a eteroblocchi tendono ad avvicinarsi a quelle del polimero a stereoblocchi, con il vantaggio che si evita la produzione di notevoli percentuali di polimeri amorfi che accompagnano normalmente la produzione di polimeri a stereoblocchi. La cristallinità dei copolimeri a eteroblocchi può consentire la fabbricazione di filamenti e di fibre tessili, la cui elasticità e la resistenza a rottura possono variare entro limiti assai ampi a seconda della composizione chimica e della lunghezza dei singoli blocchi.

Con il variare del numero e della natura dei monomeri, della lunghezza delle singole sequenze di omopolimeri o di copolimeri di composizione prestabilita e del loro ordine di successione, è possibile fabbricare una infinità di macromolecole di composizione e struttura diversa, analogamente a quanto può fare un architetto usando diversi materiali da costruzione.

Nessun metodo sinora conosciuto può consentire di costruire così semplicemente e così rapidamente macromolecole lineari, anche ad altissimo peso molecolare (di centinaia di migliaia) e può consentire al chimico così ampie possibilità di modificare le proprietà dei prodotti ottenuti.

ESEMPIO

In un cilindro di vetro della capacità di 500 cm<sup>3</sup>, munito di un pescante e di un agitatore magnetico, si introduce, in atmosfera di azoto, il catalizzatore formato da  $TiCl_3$  e  $Al(C_2H_5)_3$  in xilolo.

TABELLA

Prove	Ti Cl <sub>3</sub> g	Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Xilolo cm <sup>3</sup>	Monomero	Numero delle alternanze (°)	Temp. °C	pC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mm Hg	pC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> mm Hg	Polim. ottenuto g	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in g nel polim.	ESTRAZIONE			
											Estr. etero %	Estr. eptanico %	Estr. ottanico %	Residuo %
1	1,5	1.2	100	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6	15°	100	200	2.76	1.53	0.9	17	30.5	51.6
2	2.5	2	150	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5	18°	200	200	5.10	1.51	3.5	11.2	40.2	45.5
3	1.5	1.2	150	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7	18°	100	200	1.90	1.36	1.8	12	34.1	52
4	1	0.8	100	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> alternato con azoto	10	18°	—	200	2.3	—	14.4	6.5	22.8	56.3
5	1	0.8	100	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> alternato con azoto	14	18°	200	—	3.90	—	tracce	4.6	65	30.4

(°) Il tempo di polimerizzazione di 5n'olefina in una alternanza è di 5'.

Si aggiunge xilolo al volume desiderato e quindi si fa il vuoto nell'apparecchiatura. A questo punto si inizia la polimerizzazione inviando una delle due olefine in fase gassosa attraverso il pescante fino alla pressione scelta per la prova e mantenendola costante.

L'alimentazione dell'etilene e del propilene viene effettuata nell'ordine seguente:

Si invia per primo propilene fino alla pressione desiderata. Dopo 5' si interrompe la polimerizzazione con una forte corrente di azoto per circa 5'. Si estrae l'azoto mediante il vuoto di una pompa ad acqua e si invia l'etilene fino alla pressione desiderata.

Dopo 5' si interrompe ripetendo il lavaggio con azoto e quindi si inizia di nuovo con propilene.

Terminata la prova si tratta la sospensione del polimero con metanolo e acido cloridrico. Si filtra e si lava ancora con metanolo. Il polimero così ottenuto si fraziona con la seguente serie di solventi: etere etilico, n-eptano, n-ottano, al punto di ebollizione di ciascun solvente. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella (Prove 1 a 3) insieme con quelli di prove in cui si è operato con un singolo monomero, alternando con una corrente di azoto per una durata di circa 10'.

Prima di inviare ancora olefina l'azoto è stato estratto mediante il vuoto di una pompa ad acqua (Prove 4 - 5).

#### RIVENDICAZIONI

1<sup>a</sup> Copolimeri a eteroblocchi nelle cui catene sono alternati non statisticamente blocchi costituiti ciascuno da più unità monomeriche di un singolo idrocarburo scelto fra etilene, alfa-olefine e diolefine aventi almeno un doppio legame vinilico, o da unità monomeriche, distribuite statisticamente, di due o più degli idrocarburi anzidetti.

2<sup>a</sup> Copolimeri come da rivendicazione 1<sup>a</sup>, contenenti blocchi di unità monomeriche del-

l'etilene alternati con blocchi a struttura isotattica di unità monomeriche del propilene e/o del butene-1.

3<sup>a</sup> Procedimento per ottenere i copolimeri di cui alla rivendicazione 1<sup>a</sup>, consistente nel sottoporre successivamente i singoli monomeri o singole miscele di monomeri, ciascuno per un tempo determinato in base alla lunghezza desiderata dei singoli blocchi, a polimerizzazione mediante catalizzatori contenenti metalli di transizione e legami metallorganici a pressione normale o ridotta ed a temperature comprese fra -20° e 80°C.

4<sup>a</sup> Procedimento per ottenere i copolimeri di cui alla rivendicazione 1<sup>a</sup>, consistente nel sottoporre successivamente i singoli monomeri o le singole miscele di monomeri, ciascuno per un tempo determinato in base alla lunghezza desiderata dei singoli blocchi, a polimerizzazione mediante catalizzatori contenenti metalli di transizione e legami metallorganici, a pressione normale o ridotta ed a temperature comprese fra -20° e 80°C, intercalando fra la fase di polimerizzazione di un monomero, o miscela di monomeri, e quella di polimerizzazione di un altro monomero, o altra miscela, un lavaggio con gas inerte in modo da eliminare completamente il monomero, o miscela, residuo della prima fase.

5<sup>a</sup> Procedimento come da rivendicazioni 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup>, in cui i monomeri polimerizzati alternativamente sono etilene e propilene.

6<sup>a</sup> Procedimento come da rivendicazione 5<sup>a</sup>, in cui si usa come catalizzatore il sistema triclorigenio di titanio, forma alfa, e alluminio trietile, in presenza di un solvente idrocarburico, a temperatura fra -20° e 80°C a pressione parziale di ogni singola olefina variabile da un valore massimo a cui le olefine impiegate sono ancora gassose, al limite inferiore di temperatura, sino a 50 mm di mercurio a 80°C.

7<sup>a</sup> Manufatti, come film, fibre, prodotti stampati ed estrusi, elastomeri, costituiti da o contenenti i copolimeri a eteroblocchi di cui alle precedenti rivendicazioni.