

REPUBBLICA ITALIANA  
**MINISTERO**  
**DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO**

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
 per Invenzioni Modelli e Marchi

**BREVETTO PER INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE 601433**

— Classe U 220

C 08 f

**Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano**  
*Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Nazzanti, Paolo Lanzi e Francesco Bernardini*

*Data di deposito 28 novembre 1958*

*Data di concessione: 20 gennaio 1960*

**Catalizzatori di polimerizzazione e loro impiego  
 nella polimerizzazione di idrocarburi insaturi**

La presente invenzione riguarda la preparazione di nuovi catalizzatori di polimerizzazione ed il loro impiego nella polimerizzazione dell'etilene e di altri monomeri idrocarburi contenenti almeno una insaturazione di tipo vinilico. In precedenti brevetti della richiedente è stata illustrata la possibilità di polimerizzare monomeri idrocarburi contenenti almeno una insaturazione di tipo vinilico con catalizzatori preparati da composti metallorganici, contenenti quindi un legame metallo-carbonio, e composti di metalli di transizione. In tutti i catalizzatori indicati in detti brevetti sono presenti legami metallorganici, altamente reattivi.

Noi abbiamo ora trovato che è possibile preparare catalizzatori di polimerizzazione per l'etilene e per altri monomeri idrocarburi aventi insaturazione vinilica partendo da composti, specie alogenuri, di metalli di transizione e da composti dei metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico, particolarmente litio, berillio, magnesio e alluminio, in cui il metallo è legato direttamente ad atomi di azoto ed in cui non sono presenti legami metallorganici (legami metallo-carbonio).

Fra i composti di questo tipo sono particolarmente indicati quelli corrispondenti

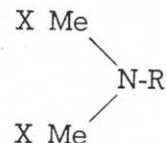
ti alla formula generale:



ove: Me è un metallo dei gruppi dal 1° al 3° del sistema periodico, particolarmente litio, berillio, magnesio, alluminio, X è cloro, bromo o iodio

R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici o alchilarilici distinti, uguali o diversi tra loro, oppure formare, insieme con l'atomo di azoto, un anello eterociclico, come pirrolo, carbozolo, ecc. n è zero o un numero intero, m è un numero intero; n più m corrisponde alla valenza del metallo.

Possono essere anche impiegati composti della formula generale:



dove X è cloro, bromo o iodio  
 Me è berillio o magnesio  
 ed R è un gruppo alchilico cicloalchilico, arilico o alchil-arilico.

Fra i composti compresi nella prima formula e particolarmente adatti a formare, con composti di metalli di transizione, catalizzatori di polimerizzazione, sono le ammidi alchil-, cicloalchil- e aril-sostituite dei metalli anzidetti, i corrispondenti derivati di composti eterociclici contenenti azoto nel nucleo, nonché i corrispondenti alogenuri. Citiamo fra gli altri: le tris (dialchilammidi) e tris (diarilammidi) di alluminio, e i corrispondenti derivati del pirrolo e del carbazolo, i cloruri ed i bromuri delle dialchilammidi di berillio e magnesio e delle bis-dialchilammidi di alluminio, ecc.

Fra quelli compresi nella seconda formula generale, citiamo le bis(magnesio alogenuro) - e bis(berillio alogenuro) - alchil e arilammidi, come per es.  $C_6H_5N(Mg I)_2$ ,  $C_2H_5N(Be Br)_2$  e simili.

Alcuni di questi composti, particolarmente certi composti del litio e del magnesio, erano noti prima della presente invenzione. Non erano invece conosciuti composti dell'alluminio in cui fossero presenti legami alluminio-azoto.

Questi prodotti sono stati da noi preparati facendo reagire il cloruro di alluminio con il composto di Grignard corrispondente, oppure facendo reagire il cloruro di alluminio con la corrispondente amide potassica.

Più precisamente, si è preparato per esempio il bromuro di magnesio difenilammide secondo quanto descritto da B. Oddo (Gazzetta Chimica Italiana, 41, I, 255 (1911), per reazione della difenilammina con bromuro di etilmagnesio.

Dal composto così ottenuto si è poi preparato l'alluminio tris(difenilammide),  $Al[(C_6H_5)_2N]_3$  generalmente per reazione di scambio con cloruro di alluminio anidro, come qui sotto indicato:

Ad una soluzione di bromuro di magnesio difenilammide (ottenuta da una soluzione di 0,3 moli di bromuro di etilmagnesio in  $cm^3$  200 di etere anidro e g 50 di difenilammina in  $150 cm^3$  di benzolo anidro) viene aggiunta a poco a poco, sotto agitazione ed in atmosfera di azoto, una soluzione di g 12 di cloruro di alluminio in  $100 cm^3$  di etere.

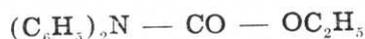
Verso la fine dell'aggiunta si ha separazione di un precipitato bianco di alogenuro di magnesio. Si lascia ancora in agitazione ed all'ebollizione per altre due ore, poi si allontana tutto il liquido presente (etere e benzolo) per distillazione, dapprima a pressione ambiente, e quindi a pressioni decrescenti sino ad 1 mm Hg,

scaldando il pallone con bagno d'olio a  $150^\circ$ .

Il residuo solido viene estratto più volte con benzolo anidro, decantando poi ogni volta, in atmosfera di azoto, il liquido soprastante limpido, colorato in bruno scuro; in un pallone da  $500 cm^3$ . Si ottiene così una soluzione benzenica contenente circa g 25 di alluminio-tris (difenilammide) in  $300 cm^3$  di benzolo.

La formazione di composti contenenti il legame alluminio-azoto per reazione, ad esempio, del cloruro di alluminio con la potassio-difenilammide o con il composto di Grignard della difenilammina, è dimostrata sia mediante idrolisi del prodotto ottenuto, sia mediante attacco con cloroformiato di etile.

Nel primo caso si ottiene con buone rese difenilammina e nel secondo caso l'uretano corrispondente alla formula:



In modo del tutto analogo possono essere preparati altri composti della classe descritta.

Oltre ai composti dei tipi anzidetti si prestano come componenti dei catalizzatori di polimerizzazione secondo la presente invenzione anche altri composti in cui un atomo di un metallo del 1°, 2°, o 3° gruppo del sistema periodico è legato ad azoto, e non contenenti però gruppi organici nella molecola. Composti di tal tipo sono gli azoturi dei metalli suddetti, in particolare l'azoturo di alluminio.

Tutti questi composti, quando uniti con composti, preferibilmente composti contenenti alogeno, di metalli di transizione dei gruppi dal 4° all'8° gruppo del sistema periodico, come Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, danno nuovi catalizzatori, in cui non sono presenti diretti legami fra carbonio ed elementi metallici, e che sono utili nella polimerizzazione dell'etilene, delle alfa-olefine superiori e delle diolefine aventi almeno un doppio legame vinilico.

Tra i composti di metalli di transizione che possono venire impiegati per la preparazione di questi nuovi catalizzatori sono particolarmente adatti gli alogenuri aventi un grado di valenza inferiore alla massima corrispondente alla posizione del metallo nel sistema periodico degli elementi.

Appartengono ad esempio a questo gruppo il dicloruro e il tricloruro di titanio, il dicloruro e il tricloruro di vanadio, il

pentacloruro e il triclورو di molibdeno, il dicloruro di cobalto, ecc.

La polimerizzazione degli idrocarburi insaturi citati con i catalizzatori così ottenuti è effettuata di preferenza in presenza di solventi aromatici che sciolgono almeno parzialmente il composto contenente i legami metallo-azoto, ed a temperature comprese tra quella ambiente e i 200°, preferibilmente tra i 50 e i 150°C.

I polimeri ottenuti con il procedimento oggetto di questo brevetto presentano una altissima regolarità di struttura, quale non era ottenibile prima di ora se non con l'impiego di catalizzatori preparati mediante l'impiego di composti metallorganici. Nel caso, ad esempio, dell'etilene si ottiene un polimero perfettamente lineare, nel quale non sono rilevabili ramificazioni con l'impiego dei metodi di analisi all'infrarosso.

Esso presenta una linearità ed una cristallinità superiori a quella dei polimeri ottenuti con i più tipici catalizzatori Ziegler preparati da  $TiCl_4$  e alluminio alchili.

Prodotti altamente cristallini, con un elevato contenuto di macromolecole isotattiche, possono essere ottenuti, mediante l'impiego dei catalizzatori in questione, nel caso del propilene, del butene-1 e di altre alfa-olefine.

Nel caso delle diolefine, particolarmente del butadiene, la polimerizzazione può essere indirizzata, mediante opportuna scelta delle condizioni di polimerizzazione e del composto di metallo di transizione costituente il catalizzatore, stereospecificamente verso la formazione di polimeri delle diverse possibili strutture.

#### ESEMPIO 1

In un'autoclave oscillante della capacità di 1100 cm<sup>3</sup>, vengono introdotti in atmosfera di azoto g 5 di Al-tris (difetilammide) e g 2 di  $TiCl_3$  in 250 cm<sup>3</sup> di benzolo anidro. Si mette l'autoclave in agitazione, si aggiunge etilene sino ad una pressione di 45 atm a temperatura ambiente, quindi si innalza rapidamente la temperatura dell'autoclave sino a 110°.

Si mantiene l'autoclave in agitazione a questa temperatura per circa 8 ore, poi si interrompe il riscaldamento e, quando la temperatura interna ha raggiunto 40°, si scarica la fase gassosa costituita da etilene residuo che risulta all'analisi esente da altri idrocarburi (oltre a vapori di benzolo). Dall'autoclave si estrae una mas-

sa di polietilene molto compatta, che seccata ammonta a g 130.

La depurazione del prodotto grezzo viene effettuata sminuzzando la massa compatta e trattando ripetutamente con metanolo acido per HCl conc., lavando infine con metanolo e seccando il polimero a 80° a pressione ridotta.

Il polimero costituito da polietilene avente un peso molecolare medio viscosimetrico di circa 780.000 mostra all'esame con i raggi X una cristallinità dell'80%.

Si tratta di un polimero esente da ramificazioni, ad alto punto di fusione (134°C).

#### ESEMPIO 2

Operando come nell'esempio 1, ma impiegando come catalizzatore g 6 di bromuro di Mg- (difetilammide) e g 3 di  $TiCl_3$ , si sono ottenuti g 43 di polietilene solido di aspetto analogo a quello dell'esempio precedente.

#### ESEMPIO 3

In un'autoclave oscillante della capacità di 650 cm<sup>3</sup>, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 5 di cloruro di Al-bis (difetilammide) (ottenuta da  $Al[N(C_2H_5)_2]_3$  e  $AlCl_3$  in etere anidro ed allontanando quindi tutto l'etere per riscaldamento sino a 140°C, a pressione ridotta di 1 mm Hg, g 1 di  $TiCl_3$  e cm<sup>3</sup> 200 di benzolo anidro.

Si mette l'autoclave in agitazione, si aggiunge etilene a temperatura ambiente sino ad una pressione di 30 atm e si riscalda rapidamente sino a 120°. Dopo 10 ore la pressione è scesa di circa 15 atm. Si interrompe allora il riscaldamento e dall'autoclave fredda vengono estratti g 71 di polimero solido, compatto, colorato in viola chiaro.

La depurazione del polietilene così ottenuto dal catalizzatore presente viene effettuata come già descritto nell'esempio 1.

#### ESEMPIO 4

In un'autoclave rotante, della capacità di circa 1 litro, e contenente 6 sfere di acciaio del diametro di 1 pollice, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 3,5 di bromuro di Mg- (dietilammide), g 1,5 di  $TiCl_3$  e cm<sup>3</sup> 250 di benzolo anidro.

Si aggiunge etilene sino alla pressione di 40 atm. a temperatura ambiente, e poi si mette in agitazione l'autoclave riscal-

dando sino a 120°C. Dopo 10 ore, durante le quali la pressione è scesa di 15 atm. circa, si interrompe il riscaldamento.

Operando in modo analogo a quanto precedentemente descritto, si isolano g 30 di polietilene solido cristallino.

#### ESEMPIO 5

10 Operando come descritto nell'esempio 1, ma impiegando come catalizzatore g 6 di alluminio-tris (N-carbazile) e g 0,8 di  $TiCl_3$  in  $cm^3$  250 di benzolo anidro, si ottengono dopo 15 ore a 120° g 15 di polie-  
15 tilene.

#### ESEMPIO 6

20 In un'autoclave della capacità di 1100  $cm^3$  vengono introdotti in atmosfera di azoto, g 6 di bromuro di alluminio-bis-difenilammide, g 1,5 di  $TiCl_3$  e  $cm^3$  120 di benzolo anidro. Si aggiungono g 150 di propilene avente una purezza superiore al  
25 99% e poi si innalza la temperatura rapidamente sino a 150°, mantenendo l'autoclave in agitazione. Dopo 14 ore si interrompe il riscaldamento e, quando l'autoclave è fredda, si scarica tutta la fase gas-  
30 sosa e quindi la fase liquida. Da quest'ultima si possono isolare, per addizione di metanolo acido per HCl concentrato, g 19 di polipropilene di aspetto polverulento.

All'esame con i raggi X, questo polimero  
35 mostra una cristallinità di circa il 60%.

#### ESEMPIO 7

40 Operando in modo analogo a quello descritto nell'esempio 1, ma impiegando un catalizzatore preparato da g 3,5 di Al-tris-difenilammide e g 1,5 di tricloruro di vanadio, si ottengono, dopo circa 8 ore,  
45 110 g di polietilene lineare, avente peso molecolare 360.000.

#### ESEMPIO 8

50 In un'autoclave della capacità di 1100  $cm^3$ , termostattizzata a 70°, vengono introdotti g 1,5 di monocloruro di alluminio bis (dietilammide), g 0,25 di  $CoCl_2$  anidro sospesi in  $cm^3$  200 di benzolo anidro, ed infine g 65 di butadiene (Phillips pure gra-  
55 de). Si lascia poi in agitazione sino a che la pressione scende, dal valore iniziale di 2,8 atm., a 0,2 atm. Si interrompe allora il riscaldamento e quindi si scarica la massa di reazione. Questa si presenta come un  
60 liquido colorato in bruno, molto viscoso.

Per aggiunta di metanolo si separa un precipitato bianco di polibutadiene, che viene poi depurato dal catalizzatore presente per dissoluzione, in atmosfera di azoto, in benzolo e riprecipitazione con me-  
65 todo.

Il polimero viene poi seccato a pressione ridotta di 20 mm Hg a circa 70°. Si ottengono così 35 g di polimero che all'esame mediante spettrografia infrarossa  
70 risulta contenere il 70% di unità monomeriche a concatenamento 1,2-sindiotattico. Questo polimero risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

#### ESEMPIO 9

Operando come nell'esempio precedente, ma alla temperatura di 43°, si ottengono g 10 di polibutadiene che all'esame  
80 mediante spettrografia infrarossa risulta avere un contenuto dell'80% di unità monomeriche 1,4 trans.

#### ESEMPIO 10

85 In un'autoclave della capacità di circa 1 litro vengono introdotti g 2,5 di monocloruro di alluminio bis (difenilammide) e g 0,3 di  $CoCl_2$  anidro sospesi in  $cm^3$  200 di  
90 benzolo. Si aggiungono poi g 50 di butadiene e si mantiene in agitazione l'autoclave ad una temperatura costante di 80°. Dopo alcune ore si interrompe il riscaldamento e, procedendo come è stato descritto  
95 nell'esempio 8, si isolano g 12 di polimero, costituito per il 75% di polibutadiene 1,2, che mostra cristallinità dovuta a struttura 1,2-sindiotattica.

#### ESEMPIO 11

100 Procedendo come nell'esempio precedente, ma impiegando come catalizzatore g 2 di alluminio tris(dietilammide) e g 0,3 di  
105  $Ti(OC_3H_7)_4$  disciolti in  $cm^3$  200 di benzolo anidro, si ottengono g 20 di polibutadiene 1,2-sindiotattico, cristallino all'esame con i raggi X.

#### ESEMPIO 12

110 Operando con butadiene come negli esempi precedenti ed impiegando come sistema catalitico g 1 di monocloruro di alluminio bis(dietilammide) e g 0,3 di  $CrCl_3$   
115 anidro sospesi in 150  $cm^3$  di benzolo, si ottengono g 15 di polimero contenente il 75% di unità monomeriche a concatenamento 1,4-trans.

ESEMPIO 13

Si procede come indicato nell'esempio 6, ma impiegando come sistema catalitico g 7,85 di bis(magnesio ioduro) fenilammide  $C_6H_5N(MgI)_2$  e g 2 di  $TiCl_3$  sospesi in  $cm^3$  200 di benzolo anidro.

Si ottengono g 8 di polipropilene avente un elevato contenuto (circa 80%) di macromolecole isotattiche, che all'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilici terminali, accanto ad una molto minore quantità di gruppi terminali vinilidenici. La viscosità intrinseca, determinata in tetralina a  $135^\circ$ , è 1,2.

ESEMPIO 14

In un'autoclave ruotante contenente 8 sfere di acciaio inossidabile vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 10 di azoturo di alluminio preparato per reazione diretta fra polvere di alluminio ed azoto ad alta temperatura, e g 3 di tricoloruro di titanio, sospesi in 150 cc di eptano.

Si mette l'autoclave in agitazione e si riscalda sino ad una temperatura di  $100^\circ C$ . Dopo 15 ore si aggiungono g 120 di propilene e si mantiene l'autoclave in agitazione per altre 10 ore. Quindi si interrompe il riscaldamento e si scarica tutto il propilene gassoso e la massa di polimerizzazione, contenente polimero solido del propilene in granuli di colore grigio.

Dopo aggiunta di metanolo, il polimero viene depurato dal catalizzatore presente in modo analogo a quanto già descritto nell'esempio 1.

Si ottengono così g 37 di polipropilene solido, parzialmente cristallino all'esame con i raggi X.

RIVENDICAZIONI

1) Catalizzatori di polimerizzazione costituiti dalla combinazione di composti di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico, particolarmente litio, berillio, magnesio e alluminio, in cui il metallo è legato direttamente ad atomi di azoto e non sono presenti legami metallo-carbonio, con composti di metalli di transizione dei gruppi 4° sino ad 8° del sistema periodico.

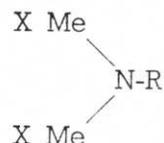
2) Catalizzatori di polimerizzazione come da rivendicazione 1, costituiti dalla

combinazione di composti della formula generale



dove Me è litio, berillio, magnesio o alluminio,  $R_1$  e  $R_2$  possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti, uguali o diversi fra loro, oppure formare, insieme con l'atomo di azoto, un anello eterociclico, X è cloro, bromo o iodio, n può essere zero o un numero intero, m è un numero intero, n+m è eguale alla valenza di Me, con alogenuri di metalli di transizione dei gruppi 4° sino a 8° del sistema periodico.

3) Catalizzatori di polimerizzazione come da rivendicazione 1, costituiti dalla combinazione di composti della formula generale



dove X è cloro, bromo o iodio, Me è berillio o magnesio, ed R è un gruppo alchilico, cicloalchilico, arilico o alchilarilico, con alogenuri di metalli di transizione dei gruppi 4° sino a 8° del sistema periodico.

4) Catalizzatori come da rivendicazione 1 e 2, in cui il composto  $X_n Me [N(R_1 R_2)]_m$  è una amide dialchil- o diarilsostituita di uno dei metalli Li, Mg, Be, Al.

5) Catalizzatori come da rivendicazioni 1 e 2, in cui il composto  $X_n Me [N(R_1 R_2)]_m$  è un monoalogenuro di una amide dialchil- o diarilsostituita di uno dei metalli Mg, Be e Al.

6) Catalizzatori come da rivendicazioni 1 e 2, in cui il composto  $X_n Me [N(R_1 R_2)]_m$  è un carbazile.

7) Catalizzatori come da rivendicazioni 1 e 3, in cui, come composto  $(X Me)_2 - N - R$ , si usa una bis (magnesio-alogenuro) fenilammide.

8) Catalizzatori come da rivendicazione 1, in cui i composti dei metalli dal 1°, 2° o 3° gruppo sono azoturi.

9) Catalizzatori come da rivendicazioni precedenti, in cui come composti di metalli di transizione si usano alogenuri, specie a valenza inferiore alla massima del Ti, Zr, V, Cr, Mo, Co.

10) Catalizzatori come da rivendicazioni 1 e 8, costituiti dalla combinazione di azoturo di alluminio e tricoloruro di titanio.

11) Impiego di catalizzatori di cui alle precedenti rivendicazioni nella polimerizzazione dell'etilene, delle alfa-olefine superiori, delle diolefine aventi almeno un doppio legame vinilico e di miscele di detti monomeri ad alti polimeri di struttura regolare. 5.

Prezzo L. 200