

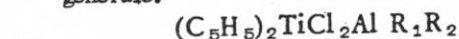
Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Umberto Giannini, Sebastiano Cesca

Data di deposito: 13 gennaio 1959

Data di concessione: 23 febbraio 1960

**Complessi metallorganici contenenti titanio ed alluminio
procedimento per prepararli e loro impiego nella polimerizzazione di composti insaturi**

Il presente brevetto riguarda nuovi complessi metallorganici cristallizzabili, contenenti titanio ed alluminio ed un procedimento per prepararli. Esso riguarda inoltre l'impiego di questi - complessi come catalizzatori nella polimerizzazione dell'etilene, del propilene o di altri monomeri idrocarburici contenenti una insaturazione di tipo vinilico nonché di alcuni monomeri vinilidenici ossigenati polimerizzabili di norma con meccanismo anionico, quali i metacrilati alchilici. Complessi cristallizzabili contenenti gruppi pentadienilici, titanio ed alluminio ed aventi formula generale:



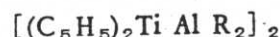
ove : R_1R_2 indicano gruppi alchilici od atomi di cloro, sono già stati descritti.

Nei complessi indicati sono sempre presenti almeno due atomi di cloro. Più precisamente in questi complessi gli atomi di titanio e di alluminio sono legati tra loro mediante ponti di cloro. I legami che danno origine a questi ponti sono analoghi a quelli già riscontrati in altre molecole elettrone deficienti, come ad esempio le molecole dimere di cloruro di alluminio e dell'alluminio trimetile.

Nei complessi di questo tipo il titanio è presente in forma trivalente, come è confermato dal paramagnetismo trovato, che corrisponde ad un elettrone spaiato per molecola.

E' stato ora trovato che è possibile preparare complessi cristallizzabili contenenti solo titanio e alluminio e gruppi organici. Tali complessi, a differenza di quelli precedentemente descritti sono esenti da alogeni.

Esempi tipici di complessi appartenenti a questa categoria sono i prodotti aventi la formula bruta



dove R rappresenta un radicale alchilico.

Un complesso di tale tipo può essere preparato, ad esempio, facendo reagire il titanio bis-ciclopentadienile monocloruro in soluzione benzica, in atmosfera di azoto purissimo, con un eccesso di un alluminio trialchile (quale l'alluminio trietile) alla temperatura di 50°-120° C (vedi esempio 1).

Durante questa reazione si rileva uno svolgimento di gas ed un cambiamento del colore della soluzione, dal verde scuro al rosso violetto.

Dopo allontanamento del benzolo, si può purificare il prodotto di reazione per successive cristallizzazioni da n-eptano o n-esano.

Nel caso si impieghi alluminio trietile, si isolano così, con buone rese, dei cristalli rossi lucenti, che fondono con decomposizione a 169-170° C o che sono molto solubili negli idrocarburi aromatici.

L'analisi chimica effettuata sul complesso, la determinazione del peso molecolare per crioscopia in benzolo e la determinazione dei gruppi etilici presenti, per reazione gas-volumetrica a caldo con alcool etilesilico, hanno fornito i dati riportati in tabella.

I valori indicati nella tabella sono in buono accordo con quelli calcolati per un complesso avente formula bruta.



Per trattamento di una soluzione eterea di questo complesso con cloro e acido, cloridrico si isola, con rese del 95% rispetto al titanio presente, il bis (ciclopentadienil) titanio dicloruro.

TABELLA A

Analisi del complesso $[(C_2H_5)_2Al Ti (C_5H_5)_2]_2$

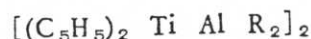
Al%	Ti%	C ₂ H ₅ % ¹⁾	P.M. ²⁾
<i>Trovato</i>			
10,14	17,96	22,8	527
10,14	18,6		525
10,52	18,37		543
<i>Calcolato per</i>			
10,25	18,2	22,085	526,344

(1) - determinato misurando il volume di etano svolto per reazione con alcool etil-esilico.
 (2) - Determinato per crioscopia in benzolo.

nilico.

Più precisamente, come sarà indicato negli esempi seguenti, questi complessi possono promuovere da soli la polimerizzazione, a bassa pressione, dell'etilene, con formazione di polimeri completamente lineari ad alto peso molecolare, altamente cristallini all'esame con i raggi X, aventi alta temperatura di fusione (134°-135° C per la frazione insolubile in n-eptano bollente).

I complessi sopra indicati possono anche promuovere la polimerizzazione delle alfa-olefine superiori, qualora siano in presenza di alogenuri di metalli di transizione, particolarmente di alogenuri solidi, cristallini, insolubili nel solvente di polimerizzazione e corrispondenti ad un grado di valenza del metallo di transizione inferiore alla massima. E' stato ad esempio verificato che è possibile polimerizzare il propilene impiegando catalizzatori preparati sospendendo il tricloruro di titanio in una soluzione idrocarburica di complessi corrispondenti alla formula generale:



in cui R è un gruppo alchilico, quali metile, etile, etc.

E' stato inoltre rilevato con sorpresa che un catalizzatore così preparato presenta una stereospecificità notevolmente superiore a quella presentata da molti dei catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione del propilene sinora noti. Infatti, mentre impiegando sistemi catalitici preparati da alluminio alchili e tricloruro di titanio, si ottengono in generale polimeri del propilene aventi un contenuto di manocromolecole isotattiche dell'80%-90%, impiegando i nuovi catalizzatori sopra citati abbiamo preparato polipropilene contenenti percentuali più alte di macromolecole isotattiche, anche superiori al 95%.

I nuovi complessi metallorganici, oggetto del presente brevetto, non vengono alterati da sostanze organiche contenenti ossigeno etero e da ammine terziarie, quali la trifenilammina, ossia da composti organici contenenti atomi con doppietti elettronici isolati. Così ad esempio questi nuovi complessi non vengono distrutti dall'etere e con esso non formano neppure degli etorati, a differenza di quanto avviene per l'alluminio trialchile, per i berillio dialchili, per i complessi metallorganici precedentemente noti, contenenti alluminio e titanio, e per altri composti metallorganici che sono solitamente impiegati come prodotti base per la preparazione di catalizzatori di polimerizzazione anionica coordinata. Questa particolare stabilità chimica dei nuovi complessi consente anche di effettuare la polimerizzazione di monomeri contenenti una insaturazione vinilica, impiegando quale solvente di polimerizzazione un etere, cosa che non poteva essere effettuata con gli altri catalizzatori metallorganici stereospecifici nella polimeriz-

Il fatto che i nuclei ciclopentadienilici siano legati al titanio è d'altra parte confermato dall'esame dello spettro di assorbimento di questo complesso nell'infrarosso e dall'esame dello spettro di diffrazione ai raggi X.

La formula di struttura che potrebbe essere assegnata a questo complesso, sulla base delle nostre attuali conoscenze, ed in particolare in base all'esame coi raggi X, potrebbe essere in accordo con una formula contenente 4 gruppi ciclopentadienilici disposti attorno a due atomi di titanio legati fra loro:



E' possibile, sebbene non sia ancora stato dimostrato, che i gruppi - Al (C₂H₅)₂ siano legati alla parte centrale della molecola con dei legami diretti, oppure con dei legami a ponte tra l'alluminio ed il titanio tramite i nuclei ciclopentadienilici.

In ogni caso, entrambe tali ipotesi sarebbero anche in accordo con il diamagnetismo riscontrato per questo complesso, a cui deve corrispondere la mancanza di elettroni spaiati nella molecola.

Complessi organometallici analoghi a quello sopra descritto possono essere ottenuti usando alluminio trialchili diversi, quali il trimetile, il tripropile, il tri-isopropile, il tri-isobutile ecc. I nuovi complessi metallorganici, oggetto del presente trovato, presentano interessanti e singolari proprietà catalitiche nella polimerizzazione dell'etilene, del propilene e di altri monomeri idrocarburici contenenti una insaturazione di tipo vi-

zazione delle alfa-olefine sino ad ora noti.

I polimeri in queste ultime condizioni presentano pesi molecolari eccezionalmente elevati.

5 Inoltre la stabilit  eccezionale di questi complessi consente di impiegarli per la polimerizzazione di certi monomeri ossigenati, quali i metacrilati alchilici, che non vengono polimerizzati da catalizzatori che polimerizzano le alfa-olefine in modo stereospecifico.

10

Esempio 1

15 In un pallone da 250 cm³, munito di agitatore e refrigerante a ricadere, viene fatta reagire, in atmosfera di N₂, la soluzione di 12,52 g (0,059 moli) di (C₅H₅)₂ TiCl₃ in 150 cm³ di benzolo con 20 g (0,176 moli) di Al (C₂H₅)₃.

20 Scaldando a 80° C, il colore della soluzione inizialmente verde, passa lentamente al rosso viola. Dopo 8 ore di riscaldamento si evapora nel vuoto il solvente, ed il residuo solido viene ridisciolto a caldo in n-eptano a 50° C e cristallizzato due volte per raffreddamento fino a 30° C. Si ottengono 7,1 g di cristalli tubolari lucenti aventi p.f. a 170/171° C molto solubili in idrocarburi aromatici.

Esempio 2

30 In un'autoclave a scosse della capacit  di 650 cm³ viene introdotta la soluzione di 1,16 g del complesso (C₂H₅)₂ Al Ti (C₅H₅)₂ in 50 cm³ di benzolo anidro e quindi etilene fino alla pressione di 40 at4 m.

35 Si scalda fino a 90° C e si agita per 8 ore sempre a questa temperatura. Si estrae dall'autoclave un prodotto polverulento che, dopo essere stato depurato con metanolo e acido cloridrico ed asciugato nel vuoto, pesa g 9,8 . L'84% del polimero   insolubile in n-eptano caldo ed ha viscosit  intrinseca 2,75. Questa frazione risulta altamente cristallina all'esame con i raggi X, ed ha un punto di fusione, determinato al microscopio polarizzatore, di 134° -135° C.

45

Esempio 3

50 Si introducono in un'autoclave da 650 cm³ g 0,82 di TiCl₃, la soluzione di 1 grammo del complesso (C₂H₅)₂ AlTi(C₅H₅)₂ in 120 cm³ di etere anidro e successivamente 50 g di propilene. Si agita per 2 ore a temperatura ambiente e quindi si scalda a 80° C per alcune ore. Si ottengono, dopo depurazione con metanolo e acido cloridrico e successivo essiccamento nel vuoto, g 4,5 di polimero bianco.

55 Il 78% del polimero   insolubile in n-eptano a caldo e ha viscosit  intrinseca 5,45.

Esempio 4

60 In un'autoclave a scosse della capacit  di un li-

tro, riscaduta a 75° C, si introducono g 0,58 di TiCl₃ e la soluzione di g 2,19 del complesso (C₂H₅)₂ Al Ti (C₅H₅)₂ in 250 cm³ di toluolo anidro. Si introduce quindi propilene fino alla pressione di 5 atm e si agita per 5 ore mantenendo costante sia la pressione che la temperatura. Si decompone il catalizzatore e si purifica il polimero ottenuto con metanolo e acido cloridrico. Si ottengono g 20,5 di polimero bianco polipropilene isotattico, insolubile in n-eptano caldo, avente viscosit  intrinseca 3,43 e altamente cristallino all'esame con i raggi X.

65

70

Esempio 5

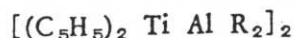
75

80 In un pallone da 100 cm³ munito di agitatore si introduce la soluzione di g0,60 del complesso (C₂H₅)₂ AlTi (C₅H₅)₂ in 50 cm³ di toluolo anidro e, successivamente, dopo aver raffreddato a 30° C si aggiunge la soluzione di 9,3g di metil-metacrilato in 30 cm³ di toluolo. Si introducono quindi 0,25 g di TiCl₃ e si agita, sempre a 30° per alcune ore. Coagulando con metanolo si ottengono g5 di prodotto bianco fibroso.

85

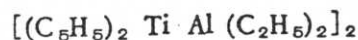
RIVENDICAZIONI

1. Complessi metallorganici cristallizzabili, aventi la formula generale: 90



dove C₅H₅   un gruppo ciclopentadienilico ed R   un radicale alchilico. 95

2. Il complesso metallorganico cristallizzabile



fondente a 170° - 171° C. 100

3. Procedimento per la preparazione dei complessi metallorganici cristallizzabili di cui alle precedenti rivendicazioni, consistente nel far reagire un titanio bis-ciclopentadienile monoalogenuro con un eccesso di un alluminio trialchile, in un solvente idrocarburico, a temperatura di 50° C sino a 120° C, facendo poi cristallizzare il prodotto di reazione da un solvente idrocarburico.

4. Impiego dei complessi metallorganici di cui alle rivendicazioni precedenti come catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene ad alti polimeri completamente lineari. 105

5. Impiego dei complessi metallorganici di cui alle rivendicazioni 1-3- come costituenti, insieme con alogenuri di metalli di transizione, come TiCl₃ di catalizzatori per la polimerizzazione stereospecifica di olefine superiori a polimeri sostanzialmente costituiti da macromolecole isotattiche. 115

120