

609922

150
N° 9491 / 59

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

u.243/bis

INVENZIONE INDUSTRIALE

28 GEN 1960

6-6-1959

NUMERO BREVETTO	CATEGORIA BREVETTO	CITTA'	NUMERO BREVETTO	NUMERO BREVETTO	NUMERO BREVETTO
949159	49 SD	MILANO	A19090	66591020	PN
TITOLARE	MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA				
INDIRIZZO	VIA FILIPPO TURATI N. 18 M I L A N O				
TITOLO	POLIMERO DEL PROPYLENE CON UNA PARTICOLARE STRUTTURA REGOLARE E PROCEDIMENTO PER OTTENERLO				

*Inventori: Oreste Matta, Giulio Corradini, Paolo
Pasquon, Italo Pegoraro, Mario
Peraldo, Mario*

6.6.59

*Il sottoscritto ha autorizzato l'Ufficio Brevetti a pubblicare
il presente brevetto in forma di...*

dati speciali

3 OTT 1960

11
No. 1102

603322



U.243/bis

6/6/59
3/10/60

Descrizione del trovato avente per titolo :

" Polimero del propilene con una particolare struttura regolare e procedimento per ottenerlo "

a nome della MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - Milano.

...

9491

150

Il presente brevetto si riferisce ad un polimero del propilene che contiene macromolecole caratterizzate dalla presenza di una struttura sterica regolare di nuovo tipo e ad un procedimento per ottenerlo.

E' noto da brevetti della Richiedente che il propilene, polimerizzato con catalizzatori stereospecifici, può fornire polimeri aventi una elevata regolarità di struttura, capaci di cristallizzare.

Sono stati chiamati isotattici i polimeri costituiti da macromolecole isotattiche, in cui gli atomi di carbonio delle unità monomeriche susseguentisi nella catena presentano, almeno per lunghi tratti della catena, la stessa configurazione sterica.

Sono stati ottenuti anche, per polimerizzazione anionica coordinata del propilene, dei polimeri lineari testa-coda che sono amorfi, e non cristallizzabili, perchè in una stessa catena si susseguono, in modo disordinato, unità monomeriche che presentano configurazioni steriche enantiomorfe.

Tali polimeri sono stati chiamati atattici.

Sono stati inoltre descritti polimeri costituiti da macromolecole pure lineari testa-coda, denominati polimeri a stereoblocchi, che presentano minore cristallinità e più bassa temperatura di fusione dei polimeri isotattici, e ciò a causa della minore regolarità di struttura.

Secondo altri brevetti della Richiedente, monomeri diolefinici, possono fornire, per polimerizzazione con catalizzatori stereospecifici che promuovono il concatenamento 1,2, due tipi diversi di polimeri cristallini: i polimeri isotattici ed i polimeri sindiotattici. Per struttura sindiotattica nei polimeri di questo tipo si intende una struttura regolare, in cui unità monomeriche con configurazioni enantiomeriche degli atomi di carbonio asimmetrici si succedono regolarmente in modo alternato.

Prima di ora non erano stati scoperti e descritti polimeri di α -olefine rivelanti la presenza di struttura sindiotattica.

E' stato ora sorprendentemente trovato che nei prodotti grezzi di polimerizzazione del propilene, ottenuti in particolari condizioni con certi catalizzatori del tipo anionico coordinato, si trovano macromolecole rivelanti la presenza di struttura sindiotattica.

In generale i polimeri greggi del propilene, ottenuti con catalizzatori stereospecifici, sono costituiti da miscele di macromolecole aventi diverse proprietà fisiche e separa-

bili con solventi. Con i processi descritti dalla richiedente è possibile in generale separare il polimero atattico amorfo dal polimero greggio, per la sua solubilità in etere bollente. Le macromolecole isotattiche si possono isolare come residuo all'estrazione con n.eptano bollente.

Le frazioni insolubili in etere etilico e solubili in n.eptano bollente presentano una certa cristallinità, dovuta a presenza di polimeri a stereoblocchi contenenti in generale tratti di catena a struttura isotattica. La loro cristallinità è però generalmente molto minore di quella dei polimeri isotattici, insolubili in n.eptano bollente.

Nel corso del frazionamento ulteriore di frazioni contenenti polimeri a stereoblocchi aventi tratti isotattici, nell'indagine delle frazioni ai raggi X e all'infrarosso erano state osservate in alcuni casi delle bande di cristallinità (che scomparivano per fusione dei campioni e ricomparivano per raffreddamento) che non sono presenti negli spettri dei polipropileni isotattici e la cui intensità variava a seconda del catalizzatore usato nella polimerizzazione e delle condizioni in cui questa era effettuata.

Negli spettri infrarossi di certi polimeri a stereoblocchi appariva ad esempio una banda I.R. a $11,53 \mu$, mentre ai raggi X era stata osservata una riga corrispondente a una distanza reticolare di circa $7,25 \pm 0,15 \text{ \AA}$. Queste bande si trovano ad esempio negli estratti con etere isopropilico,

con pentano, con esano e con eptano di polimeri ottenuti col sistema $\text{d-TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ operando a temperature inferiori a 40° . Non si trovano invece negli estratti con ottano ottenuti dopo l'estrazione eptanica.

Tali bande risultano più intense nei campioni preparati a più bassa temperatura, sono assenti nel polimero scaldato sopra i 150° e ricompaiono per raffreddamento, raggiungendo dopo un certo tempo la stessa intensità che presentavano originariamente.

Esse si ritrovano in modo evidente soltanto nei polimeri del propilene preparati con certi sistemi catalitici e sono presenti con rapporti di intensità diversi, rispetto alle bande dovute a stereoblocchi di natura isotattica, nei successivi estratti pentanici, esanici ed eptanici della frazione insolubile in etere etilico di tali polimeri.

Questi fatti, ed il fatto che, sottoponendo il polimero ad orientamento per stiro, si osserva un orientamento delle bande negli spettri ai raggi X, dimostrano la presenza di una diversa fase (diversa sostanza) polimerica cristallina. Il fatto che trattamenti termici non portano alla trasformazione di questa fase in quella nota per il polipropilene isotattico, dimostra che non si tratta di una diversa modificazione allotropica del polipropilene isotattico.

La presenza contemporanea di macromolecole a stereoblocchi isotattici negli estratti in questione rendeva difficoltoso

Montecatini
Sed. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica



un ulteriore approfondimento della natura di questa nuova fase cristallina.

Mediante ulteriori frazionamenti con solventi si sono potuti ottenere certi estratti arricchiti in macromolecole rivelanti la nuova struttura, ma non si è riusciti ad isolarle allo stato puro, essentè cioè da macromolecole contenenti stereoblocchi di natura isotattica.

Questa separazione è riuscita mediante un nuovo metodo cromatografico basato sul principio, da noi sperimentalmente trovato, che i tratti isotattici presenti nelle catene delle macromolecole di polipropilene a stereoblocchi vengono preferenzialmente adsorbiti da masse adsorbenti costituite da polipropilene isotattico molto cristallino, ad es. residuo all'estrazione con etilossano o con ottano bollenti, di polipropilene contenenti macromolecole isotattiche. Tale adsorbimento preferenziale deve essere attribuito alla tendenza dei tratti isotattici, presenti in soluzione, a cristallizzare epitatticamente sulla superficie dei cristalli di polipropilene isotattico. In certe frazioni, separate mediante questo metodo dai campioni precedentemente descritti, risultano assenti all'esame all'infrarosso le bande caratteristiche delle eliche isotattiche ternarie e risultano presenti, oltre alla citata banda a $11,53 \mu$ (che è diroica in campioni orientati), altre bande, pure diroiche in campioni orientati, fra cui particolarmente caratteristiche

quelle a 7,62; 7,91; 9,95 e 12,30 μ , molto vicine alle bande a 7,57; 7,96; 10,02 e 12,36 μ delle eliche ternarie del polipropilene isotattico, che perciò erano difficilmente osservabili in campioni contenenti prodotti a cristallinità di origine isotattica.

Negli spettri di diffrazione ai raggi X di queste stesse frazioni sono presenti numerose righe. Ritenziamo sufficienti a caratterizzare il prodotto quelle corrispondenti a distanze reticolari di circa 7.25 \AA (intensità medio-forte), 5.3 \AA (intensità forte) 4.3 \AA (intensità forte).

Tutti i valori delle distanze reticolari devono ritenersi approssimati attorno al 2%, tenuto conto della geometria dell'apparecchiatura usata per le misure e della natura polimerica del prodotto.

La riga a 6.3 \AA , caratteristica del polipropilene isotattico, è assente. Le due righe forti hanno posizioni assai vicine a righe del polipropilene isotattico, e ne risultano mascherate in campioni contenenti quest'ultimo.

Queste riflessioni si orientano se il campione viene stirato, hanno spessore comparabile a quello delle righe dovute ad altri prodotti polimerici cristallini, ma non a quello normalmente osservabile per le riflessioni di prodotti cristallini non macromolecolari.

Il prodotto così caratterizzato, come polimero cristallino orientabile sotto stiro, non appare essere una fase metastabile.

bile del polipropilene isotattico. Infatti i tentativi di interconversione per via termica (facili in altri casi, ad es. nel polibutene isotattico dimorfo) sono tutti falliti. L'esame I.R. dimostra che il nuovo prodotto non contiene eliche ternarie isotattiche.

I campioni contenenti il nuovo prodotto cristallino contengono anche una parte amorfa, che presenta una elevata frequenza di inversioni di configurazione sterica lungo la catena, valutabile dalla intensità delle bande IR a 8.12μ e circa 10.38μ , che sono anche presenti, ma in grado minore e variabile (a seconda dei casi) negli spettri I.R. di polipropilene atattici, ma che non si osservano negli spettri dell'isotattico fuso. La presenza di 3 riflessi equatoriali intensi negli spettri di fibre ai raggi X per distanze reticolari di circa 7.25 \AA , 5.3 \AA , 3.6 \AA (oltre ad altri riflessi meno intensi) ha consentito di valutare in via orientativa l'ingombro delle catene. Le linee più intense sono infatti interpretabili con sufficiente approssimazione come le riflessioni dei piani reticolari (200), (110) e (400) di un reticolo a corpo centrato assumendo $a = 14.5$ $b = 5.7 \text{ \AA}$. Per una cella di questo tipo, in proiezione su di un piano normale all'asse della catena, la superficie occupata da una catena è di circa 41 \AA^2 ; ammesso che la densità della nuova fase cristallina sia 0.94, il periodo per unità monomeriche risulterebbe circa 1.8 \AA . In accordo con questi

presupposti è possibile disegnare un modello di catena elicoidale con successione sindiotattica, in cui gli accostamenti tra metili entro la catena sono migliori di quelli che si avrebbero per la corrispondente catena sindiotattica planare. Tale modello (vedi figura) soddisferebbe al principio degli "staggered bonds" ed avrebbe un periodo di $7,1 \text{ \AA}$ per 4 unità monomeriche (circa $1,78 \text{ \AA}$ per unità monomerica) assumendo per gli angoli C-C-C il normale valore tetraedrico. In tale modello tutte le unità monomeriche risultano equivalenti.

Nella figura sono indicate le proiezioni del modello di tale catena su tre piani ortogonali; il leggero spostamento degli atomi 6a e 4a nella proiezione a destra in alto è stato fatto per distinguere i due gruppi metilici che risulterebbero altrimenti sovrapposti sul disegno.

Sperimentalmente dagli spettri di fibre forniti da campioni orientati, ottenuti per stiro a freddo di fili estrusi, si è rivelato un periodo di identità lungo l'asse della catena di circa $7,4 \text{ \AA}$, che risulta un poco superiore a quello del modello sopra indicato.

Alcuni spettri di fibre, ad es. quello della frazione 5 dell'Es. 1 che segue, e quelli delle frazioni 15 e 25 dell'Es. 2, sono particolarmente belli e contengono numerose riflessioni (una quarantina) sui diversi strati tutti attribuibili alla presenza di struttura sindiotattica. Non solo la

MONTICATI
Sviluppato per l'Industria Mineraria e Metallurgica



posizione delle riflessioni osservate è in accordo con quella prevedibile, ma anche le intensità osservate si accordano con quelle calcolate in base al modello.

Il modello sopra descritto si impacchetta bene nel reticolo centrato prima proposto, con accostamenti intramolecolari tra metili tutti superiori a $4,0 \text{ \AA}$ (come nel polipropilene isotattico).

La presenza di frazioni cristallizzabili, con una struttura diversa da quella isotattica, è stata riscontrata nelle frazioni insolubili in etere etilico e solubili in n.eptano bollente, per numerosi polimeri greggi del propilene ottenuti con diversi sistemi catalitici, comprendenti composti di metalli di transizione e composti metallorganici.

Si hanno però notevoli variazioni nel quantitativo di tali frazioni, a seconda del sistema catalitico usato ed a seconda delle condizioni di polimerizzazione. In generale le macromolecole che presentano questa nuova struttura cristallina sono presenti in percentuali che crescono col diminuire della temperatura di polimerizzazione.

Col diminuire della temperatura di polimerizzazione aumenta il rapporto tra il polimero cristallino a struttura diversa dall'isotattica ed il polimero cristallino a struttura isotattica; Tale comportamento si verifica ad esempio nel caso del sistema catalitico $\text{C}^{\wedge}-\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, che è stato sempre considerato come un sistema avente elevata stereoc-

specificità per la produzione di polimero isotattico. Nei polimeri ottenuti, ad es. a 70°, con tale sistema, praticamente non si osserva in modo evidente ai raggi X in nessuna frazione separata la presenza di questa nuova struttura cristallina; la si osserva bensì invece, ed in proporzioni crescenti col diminuire della temperatura di polimerizzazione, nei polimeri ottenuti al di sotto di 30°. Altri sistemi catalitici da noi usati sono quelli a base di un alogenuro di titanio e di altri monocalogenuri di dialchilalluminio, per esempio a base di δ -TiCl₃ e Al(C₂H₅)₂F. Questo sistema, impiegato a temperatura ambiente od inferiore, fornisce un polimero greggio dal quale, con i metodi di frazionamento sopra descritti, è possibile isolare una frazione molto ricca nella nuova struttura cristallina del polipropilene.

Anche usando catalizzatori in cui l'alluminio alchile è sostituito con altri composti metallorganici, ad esempio catalizzatori da LiC₄H₉ e δ -TiCl₃ (oppure TiCl₄) è stato possibile rilevare la formazione di polimeri del propilene presentanti la nuova struttura qui descritta.

I polimeri del propilene così preparati contenenti questa nuova struttura presentano proprietà notevolmente diverse da quelle dei polimeri noti del propilene aventi una eguale percentuale di cristallinità, ma di tipo isotattico. Essi presentano una temperatura di fusione inferiore a

quella del polipropilene isotattico puro : è da notare però che i polimeri di questo tipo sino ad ora ottenuti sono a bassa cristallinità; e che non è pertanto possibile stabilire dal loro esame la temperatura di fusione del polimero interamente a struttura sindiotattica.

Nel frazionamento cromatografico descritto (usando come adsorbente un polipropilene isotattico ad alta temperatura di fusione) si è osservato che ad ogni temperatura di eluizione le frazioni sindiotattiche sono più facilmente eluibili e presentano in generale pesi molecolari più alti delle frazioni isotattiche eluite successivamente alla stessa temperatura.

I polimeri del propilene contenenti la nuova struttura cristallina possono essere lavorati con processi normalmente usati per i polimeri termoplastici (stampaggio per pressione, iniezione, estrusione, ecc.). Campioni di questo prodotto, aventi struttura a stereoblocchi e bassa cristallinità, ed in particolare allo stato di fili estrusi e di pellicole, si orientano per stiro, fornendo materiali orientati che presentano un'alta elasticità reversibile ed un relativamente elevato carico di rottura. Il diagramma sforzo-allungamento presenta relativamente bassi moduli elastici ed elevati allungamenti elastici.

Il nuovo tipo di polipropilene presenta interesse per le sue possibili applicazioni come materiale termoplastico,

in particolare quando interessi un'elevata elasticità.

Può anche essere impiegato per la produzione di fibre e pellicole aventi elevata elasticità ed elevati carichi di rottura.

Analogamente al polipropilene atattico ed ai copolimeri etilene-propilene può essere vulcanizzato con sistemi diversi già descritti per tali prodotti. Nesso presenta però, rispetto al polipropilene atattico, migliori proprietà meccaniche, osservabili in particolare sui prodotti poco vulcanizzati; rispetto alle gomme non sature, presenta il vantaggio di una maggiore resistenza all'invecchiamento.

Gli elastomeri ottenuti da questo nuovo tipo di polipropilene presentano proprietà migliori degli elastomeri da polibutene, per quanto riguarda la resa elastica. Infatti, sottoposti a sforzi alternati, l'energia da essi assorbita per isteresi risulta minore di quella assorbita da questi ultimi.

ESEMPIO 1

In una autoclave oscillante dalla capacità di 500 cm³, termostattizzata a 14°, mediante circolazione di acqua, si introducono, in corrente di azoto, 230 cm³ di n.eptano anidro, 4 g di Cl-TiCl_3 e 10 cm³ di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in 20 cm³ di n.eptano liquido. 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 4

MONTecatini
Soc. per l'Industria Mineraria e Chimica



atmosfera sopra la pressione ambiente.

Dopo 60 ore si scarica il polimero che viene completamente precipitato con metanolo.

Il polimero precipitato viene successivamente lavato con una soluzione di HCl in metanolo e poi con solo metanolo ed essiccato.

Il polimero così ottenuto viene sottoposto ad estrazioni successive con etere etilico, etere isopropilico e n.eptano alla loro temperatura di ebollizione. Le frazioni separate risultano così ripartite :

estratte con etere etilico : 10,5% del totale

estratte con etere isopropilico : 0,5%

estratto eptanico : 2,2%

residuo : 86,8%

Le diverse frazioni separate sono state esaminate ai raggi

X. Le frazioni separate con etere isopropilico e con n.eptano, e soltanto queste, hanno dato luogo ad uno spettro che oltre ai riflessi dovuti a struttura isotattica ne presentano altri per distanze reticolari di circa 7,2; 5,3 e 4,3 Å non attribuibili a questa struttura.

Tali riflessi tendono a scomparire nel caso dell'estratto eptanico per riscaldamento tra 110° e 150°. La frazione ottenuta per estrazione con etere isopropilico che contiene anche del polimero cristallino per struttura isotattica (circa 10% sul totale), è stata sottoposta a ulteriore

Frazionamento eseguito con metodo cromatografico.

Una colonna in vetro Pyrex, tempestata con liquido circolante, avente l'altezza di cm 50 e un diametro interno di cm 1,8 viene riempita parzialmente (40% dell'altezza) con polipropilene isotattico molto cristallino non estraibile in esano bollente ($[\eta] = 1,22 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ in tetralina a 135°).

Sopra questo strato di adsorbente cromatografico, viene posto uno strato che occupa il 10% dell'altezza della colonna, costituito dal campione in esano dissolto in etere isopropilico all'ebollizione e fatto adsorbire su una piccola quantità di polipropilene isotattico, molto cristallino, indi portato a secco. Si comincia l'eluzione con etere isopropilico alla temperatura di 21° e successivamente si procede a temperature crescenti (30° , 40° , 50° , 60°) e per ogni temperatura si effettuano almeno due frazioni.

Le ultime frazioni vengono eluite con n. esano a 30° . Si sono ottenute complessivamente 14 frazioni.

L'esame all'I.R. è stato eseguito sul grasso e sulle frazioni più consistenti. La prima frazione a 21° è risultata costituita da polimero atattico e da impurità. La seconda frazione ottenuta a 21° risultava arricchita nella nuova fase cristallina.

Per ogni temperatura superiore a 21° si è constatato che la prima frazione è più arricchita della successiva in polimero

avente cristallinità dovuta a struttura sindiotattica.
(°)

In particolare la prima frazione ottenuta a 40° non mostrava cristallinità dovuta a struttura isotattica, ma soltanto cristallinità dovuta a struttura sindiotattica.

Dal rapporto di intensità della banda a 11,53 μ , rispetto a quella del polimero sottoposto a frazionamento cromatografico, si deduce un arricchimento in cristallinità dovuta a struttura sindiotattica del 60%.

ESEMPIO 2

In un autoclave oscillante della capacità di 500 cm³, termostattizzato a 14°C mediante circolazione di acqua, si introducono, in corrente di azoto, 230 cm³ di toluolo anidro, 4 g di Al-TiCl_3 e 2 cm³ di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$ in 20 cm³ di toluolo anidro.

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 5 atmosfere sopra la pressione ambiente.

Dopo 14 ore si scarica il polimero che viene completamente precipitato con metanolo. Il polimero precipitato viene successivamente lavato con una soluzione di HCl in metanolo e poi con solo metanolo ed essiccato. Il polimero così ottenuto viene sottoposto ad estrazioni successive con etere etilico, n.pentano, n.esano ed n.ottano anidri, alla loro temperatura di ebollizione. Le frazioni separate risultano

così ripartite:

estratto eterico : 8,7 % estratto eptanico : 2,9 %
estratto pentanico: 1,0 % residuo : 86,0 %
estratto esanico : 1,4 %

Le diverse frazioni separate sono state esaminate ai raggi X. Le frazioni separate con pentano, esano ed eptano, hanno dato luogo ad uno spettro che, oltre ai riflessi dovuti a polipropilene a struttura isotattica, ne presentava degli altri per distanze reticolari di circa 7.2, 5.3, 4.3 Å, non attribuibili a questa struttura. L'estratto eterico ed il residuo non presentavano questi ultimi riflessi.

L'estratto esanico è stato sottoposto ad un frazionamento cromatografico secondo il modo di procedere già illustrato all'esempio 1.

Si è eluito successivamente con etere isopropilico alla temperatura di 20°, 30°, 40°, 50°, 60°C, con n.esano a 60°C, con n.eptano a 60°, 70°, 80°, e 90°C. Si sono ottenute 35 frazioni che sono state sottoposte all'esame infrarosso.

Si è constatato che le frazioni eluite con etere isopropilico a temperature inferiori a 40°C (come ad esempio le frazioni 1-5) sono principalmente costituite da polipropilene amorfo, pure osservandosi talvolta piccole quantità di polimero presentante cristallinità dovuta principalmente a struttura sindiotattica. A temperature di 60°C e superiori l'uso dell'etere isopropilico, dell'n.esano e dell'n.eptano

MONTICATTINI
Società per l'Industria Mineraria e Chimica



ha consentito di separare frazioni molto ricche della nuova struttura. Per ogni solvente ad ogni diversa temperatura, viene estratta la parte del polimero che è solubile in queste condizioni. Si nota nettamente che viene eluito prima il polimero che presenta cristallinità dovuta a struttura sindiotattica e poi il polimero avente struttura isotattica. In particolare questo andamento è stato osservato esaminando le frazioni 6 e 7 ottenute con etere isopropilico a 40°, le frazioni 8, 9, 10 ottenute con etere isopropilico a 50°, le frazioni 12 e 13 ottenute con etere isopropilico a 60°, le frazioni 14, 15, 16 e 17 ottenute con n.essano a 60°, le frazioni 25 e 26 ottenute con n.eptano a 70°. Si sono così ottenute frazioni, quali la 6, la 8, ottenute rispettivamente a 40° e a 50° con etere isopropilico, praticamente esenti da struttura isotattica e ricche di struttura sindiotattica, e frazioni quali la 10, la 13, la 24, ottenute rispettivamente a 50° con etere isopropilico, a 60° con etere isopropilico, a 70° con n.eptano, ricche di struttura isotattica ed esenti di struttura sindiotattica; alla non completa separazione che talvolta si osserva in frazioni intermedie può aver contribuito un insufficiente numero di frazioni di soluzione eluite. In particolare la prima e la seconda frazione eluite a 60°C con n.essano presentano un arricchimento in cristallinità dovuta a struttura sindiotattica rispetto a quella del campione di partenza, uguale per le due frazioni

e di circa il 50%, ed inoltre la seconda frazione ottanica a 70° (seguita alle estrazioni con etere isopropilico e normale esano) presenta un arricchimento in cristallinità dovuta a struttura siclotattica, rispetto a quella del campione di partenza, del 120%.

Risultati analoghi a quelli riportati negli esempi possono aversi operando con polimeri ottenuti, in condizioni analoghe, con altri sistemi catalitici, p.es. $\text{LiC}_4\text{H}_9 - \text{TiCl}_4$, eseguendo l'estrazione successivamente con etere etilico

ed aptano, oppure con etere etilico, pentano, esano ed aptano e sottoponendo a frazionamento con metodo cromatografico le frazioni estratte con solventi idrocarburi.

Negli estratti eterici e nei residui non si osservano generalmente ai raggi X riflessi per distanze reticolari di circa 7,2, 5,3 e 4,3 Å; questi riflessi non si osservano generalmente nemmeno negli estratti ottanici di polipropilene preparati con gli stessi sistemi catalitici operando a temperature superiori, p.es. a 70°.

Il frazionamento cromatografico può essere eseguito anche con altri metodi, p.es. facendo adsorbire sopra una colonna di polipropilene isotattico, come indicato, una soluzione del polimero contenente macromolecole con struttura sindiotattica, o poi eluendo con un solvente puro.

RIEPIANIMENTO

1) Polimero del propilene ad alto peso molecolare presen-

tante nelle macromolecole struttura sindiotattica.

2) Polimero del propilene ad alto peso molecolare costituito da macromolecole contenenti tratti di catena cristallizzabili a struttura sindiotattica.

3) Polimero del propilene ad alto peso molecolare contenente macromolecole contenenti tratti di catena cristallizzabili a struttura sindiotattica.

4) Polimero del propilene contenente macromolecole a stereoblocchi e presentante cristallinità dovuta a struttura isotattica od a struttura sindiotattica.

5) Polimero del propilene come da rivendicazioni precedenti presentante cristallinità dovuta almeno prevalentemente a struttura sindiotattica.

6) Polimero del propilene come da rivendicazioni 1 e 3 presentante cristallinità dovuta esclusivamente a struttura sindiotattica.

7) Polimero cristallino del propilene come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dalla presenza nello spettro infrarosso di bande, di cui in campioni orientati, a $7,62; 7,91; 9,95; 11,53$ e $12,30 \text{ } \mu\text{m}$, nello spettro di fibre ai raggi X, di riflessi corrispondenti a distanze reticolari di circa $7,2; 5,3; 3,6 \text{ } \text{\AA}$ (riflessi equatoriali) e $4,3 \text{ } \text{\AA}$ (primo strato) e da un periodo di identità lungo l'asse delle catene di circa $7,4 \text{ } \text{\AA}$.

8) Polimero del propilene come da rivendicazioni precedenti.

Montecatini
S.p.A. per l'Industria Mineraria e Metallurgica

fusione superiore a 110°C,
per ottenere da un polimero il
molecolare del propilene, mostrato
base sindiotattica, frazioni erlich
contenenti tratti di catena a strutt
caratterizzate dal fatto che il polim
one delle frazioni atattica amorfa,
peratura inferiore a 100°C con eter
civenti idrocarburi, in modo da dar
polimero isotattico, o che gli esist
so sottoposti a ulteriore frazionam
molecole contenenti tratti di caten
a struttura isotattica da quelle con
catena cristallizzabili con struttura
10) come da rivendicazione precedente,
fazione dal fatto che per l'ulteriore frazionamento
usa il metodo cromatografico.
11) come da rivendicazione precedente
riante dal fatto che come adsorbente cromatografico viene
usato il propilene avente struttura isotattica, il
bilie e i reagenti usati per il frazionamento cromatog
12) come da rivendicazione precedente,
fazione dal fatto che si usa un polipropilene
temperatura di fusione superiore a 110

altissimo peso molecolare.

13) Polimeri del propilene ottenuti secondo quanto illustrato nella descrizione e descritto negli esempi.

14) Procedimento per ottenere un polimero del propilene come da rivendicazioni 1 a 8, secondo quanto illustrato nella descrizione e descritto negli esempi.

15) Articoli fermati, filamenti, fibre tessili, film, prodotti elastomerici contenenti polimeri del propilene come rivendicazioni 1 a 8 o prodotti con questi polimeri.

(*) A pag. 15 riga 2a dopo 40° inserire "(frazione 5)"

MILANO, 6/6/1959

RP/ga



MONTECATINI

Spa. Spa. per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto...

Gen...

Roberto...

609922

9491

/59

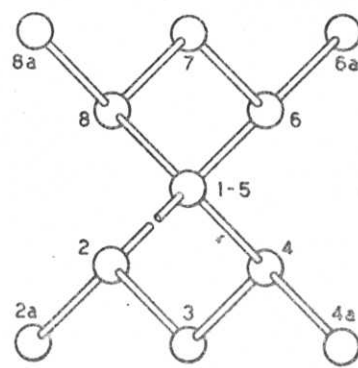
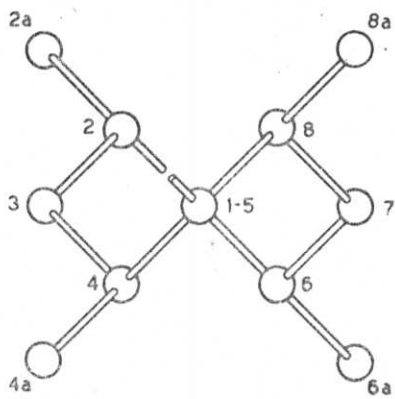
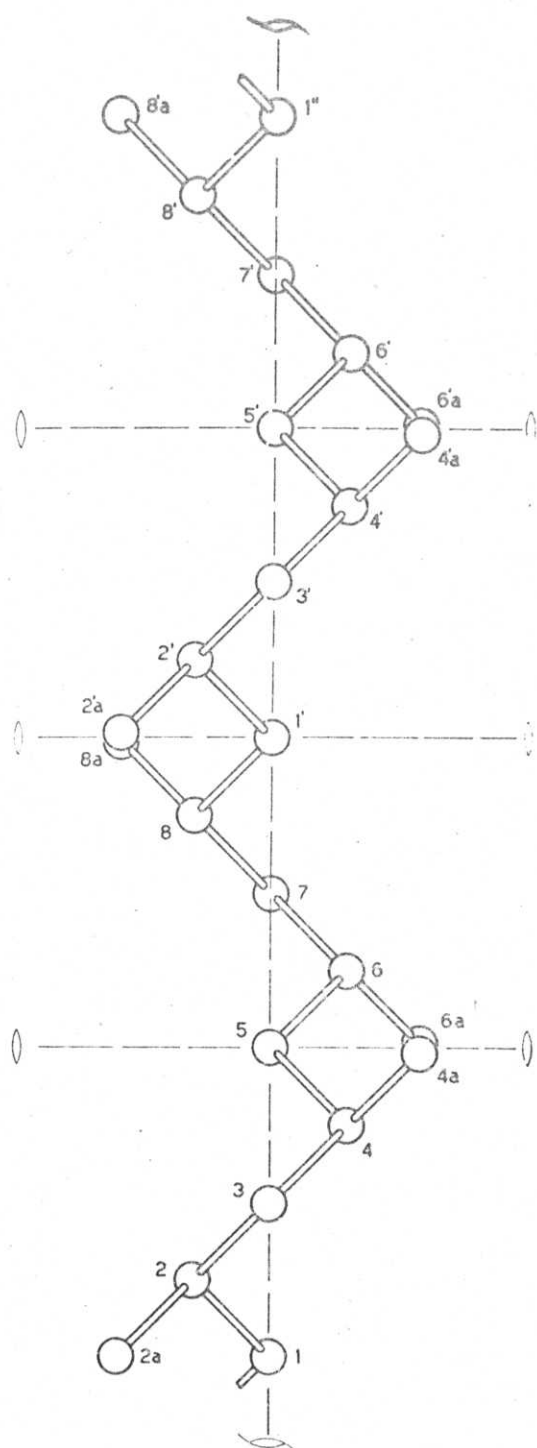
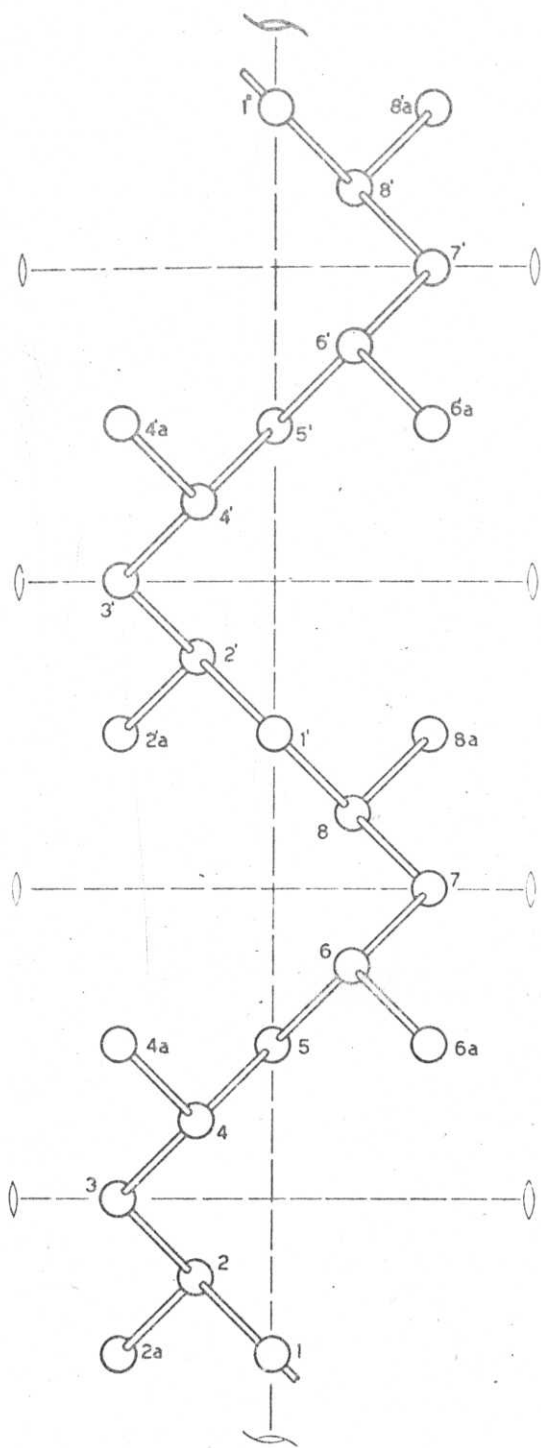


Fig. 1



MONTECATINI

Industria