

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

**BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 637774**

— classe

U 303

C08d

Montecatini Soc. Generale per la Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: *Guilio Natta, Italo Pasquon e Adolfo Zambelli*

Data di deposito: 10 giugno 1960

Data di concessione: 3 aprile 1962

**Procedimento per la preparazione di polimeri di alfa olefine, aventi
elevata regolarità sterica e peso molecolare controllato**

Il presente trovato si riferisce ad un procedimento per la polimerizzazione di alfa-olefine ad alti polimeri aventi alta cristallinità e peso molecolare regolabile a piacere fino a valori molto bassi.

5 E' noto da precedenti brevetti che è possibile polimerizzare il propilene ed altre alfa-olefine con sistemi catalitici costituiti da titanio tricloruro violetto e composti organometallici come alluminio alchili, alluminicidialchilmonoalogenuri, litio alchili, berillio dialchili, ecc. Impiegando tali sistemi catalitici è possibile ottenere polimeri a peso molecolare variabile regolando la temperatura di polimerizzazione; precisamente alzando la temperatura di polimerizzazione si abbassa il peso molecolare medio del polimero.

20 L'abbassamento del peso molecolare con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione è però accompagnato da una diminuzione notevole della stereospecificità, nel senso che generalmente, operando a temperature superiori a circa 80°C, si ottengono prodotti contenenti una alta percentuale di frazione amorfa estraibile con etere etilico bollente. Inoltre tali catalizzatori, ad alta temperatura, perdono rapidamente attività. Per queste ragioni con i catalizzatori noti non è praticamente conveniente regolare il peso molecolare variando la temperatura di polimerizzazione. E' nota d'altra parte l'importanza di poter regolare il peso molecolare me-

dio del polipropilene e delle altre poliolefine, poichè per differenti usi (articoli stampati, fibre, ecc.) si richiedono polimeri aventi valori diversi del peso molecolare.

E' stato infatti proposto di regolare il peso molecolare medio del polipropilene e delle altre poliolefine effettuando la polimerizzazione in presenza di idrogeno o di zinco alchili.

45 E' stato ora sorprendentemente trovato che, impiegando come catalizzatore il sistema $TiCl_3$ violetto/alluminio dietilmonoioduro, la polimerizzazione del propilene e del butene può aver luogo anche a temperatura elevata (70-110°C) (senza che ciò comporti nè perdita di attività da parte del catalizzatore, nè produzione di alte percentuali di polimero amorfo solubile in etere etilico bollente) e che il peso molecolare del polimero ottenuto decresce rapidamente all'aumentare della temperatura.

60 Questo procedimento a differenza dei precedenti comporta quindi la possibilità di regolare il peso molecolare medio del polimero senza dover far ricorso all'impiego di altri composti estranei come regolatori del peso molecolare medio del polimero, ma semplicemente variando la temperatura di polimerizzazione, senza che all'aumentare della temperatura si abbiano perdite di attività del catalizzatore, e ottenendo un polimero grezzo altamente cristallino in cui la frazione solubile in etere è inferiore al 3%. 70

Inoltre è stato sorprendentemente osservato che nei polimeri grezzi aventi una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, inferiore a circa 2,5 (P.M. < 400.000), ottenuti con questi sistemi catalitici, la frazione di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione, esaminata ai raggi X, risulta cristallizzabile in parte per la presenza di polimero avente struttura isotattica. Questo sorprendente risultato è da attribuirsi alla presenza nel polimero grezzo di macromolecole a stereoblocchi aventi struttura parzialmente ordinata, con un peso molecolare tanto basso ($[\eta] < 0,26$; P.M. < 20.000) da rendere tali macromolecole estraibili con etere etilico alla ebollizione. Nel caso del propilene operando con il catalizzatore oggetto della presente invenzione in solventi idrocarburi tra 70 e 110°C, a pressioni comprese tra 1 e 5 atm. assolute quando la temperatura è 70°C e fra 1,5 e 15 atm. assolute quando la temperatura è di 90°C, e fra 5 e 20 atm assolute quando la temperatura è di 110°C, si ottiene un polipropilene grezzo avente viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, compresa tra 3 e 0,5, un residuo all'estrazione con etere etilico bollente superiore al 97% ed un punto di fusione compreso fra 175°C e 173°C (vedi figura 1 relativa alla polimerizzazione del propilene con il sistema catalico γ $TiCl_3$ (0,5g), $Al(C_2H_5)_2I$ (1cm³), toluolo (250 cm³) - Durata della prova < 4 h.).

Nel diagramma a della figura 1 sono riportate sulle ascisse le temperature di polimerizzazione e sulle ordinate la viscosità intrinseca $[\eta]$ (espressa in 100 cm³/g). La curva 1 si riferisce ad una pressione di 10 atm. e la curva 2 ad una pressione di 3 atm.

Nel diagramma b della figura 1 sono riportate sulle ascisse le temperature di polimerizzazione e sulle ordinate le percentuali di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione; la curva α rappresenta l'andamento della percentuale di polimero residuo all'estrazione con etere etilico e la curva β l'andamento della percentuale di polimero estratto con etere etilico.

Un polimero del polipropilene avente le caratteristiche suddette ma una viscosità intrinseca compresa entro limiti più ristretti e cioè tra 1 e 1,5, si può ottenere effettuando la polimerizzazione del propilene in solventi aromatici quali

il benzolo, toluolo, clorobenzolo o xilolo, a temperatura compresa tra 80° e 100°C ed a pressioni comprese tra 1 e 3 atm. assolute se si opera a 80° e tra 5 e 20 atm. assolute se si opera a 100°C.

Operando con idrocarburi alifatici anziché con solventi aromatici si ottengono risultati analoghi a quelli sopracitati, sebbene con questi solventi, a parità di condizioni, si ottengano polimeri grezzi del propilene aventi un peso molecolare lievemente superiore, pur rimanendo sempre molto elevata la percentuale di polimero insolubile in etere etilico bollente. Nel caso del butene si sono ottenuti polimeri cristallini aventi una frazione solubile in etere etilico bollente inferiore al 2%, ciò che non era possibile con i catalizzatori fin qui noti.

Si vede quindi che con il procedimento che forma l'oggetto del presente trovato si ottengono direttamente polimeri grezzi ad elevata regolarità sterica ed a peso molecolare relativamente basso particolarmente adatti per la preparazione di fibre, films, ecc.

Rispetto ai procedimenti di polimerizzazione già noti, compresi quelli effettuati in presenza di regolatori del peso molecolare quali H_2 e zincoalchili, con il procedimento che forma l'oggetto della presente invenzione si ha il vantaggio che si ottiene un polimero che contiene meno del 3% di prodotto solubile in etere etilico bollente.

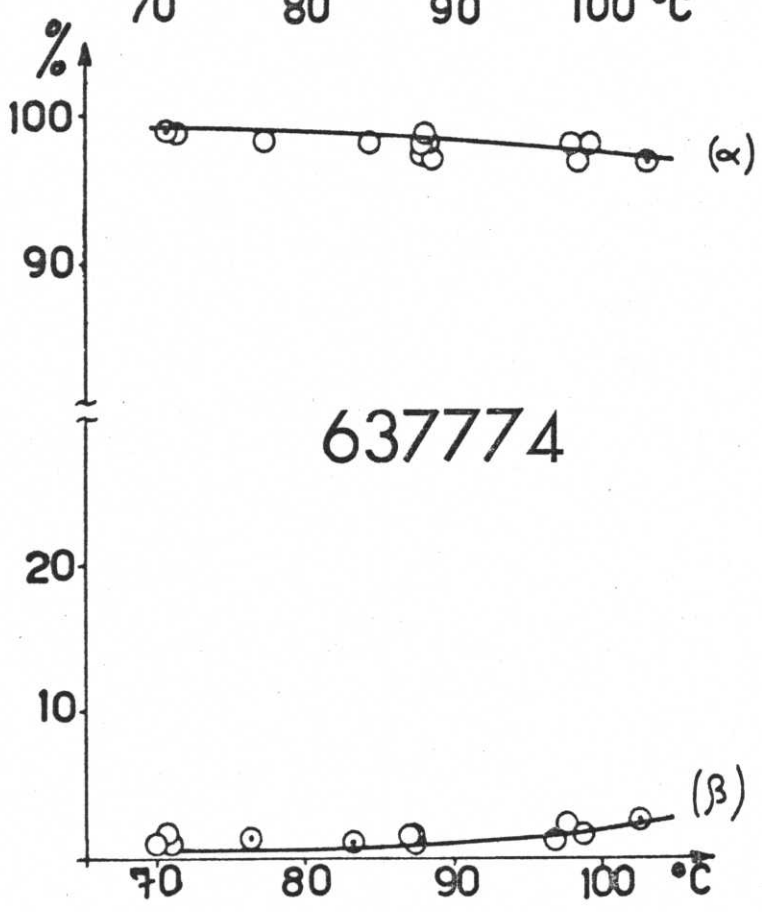
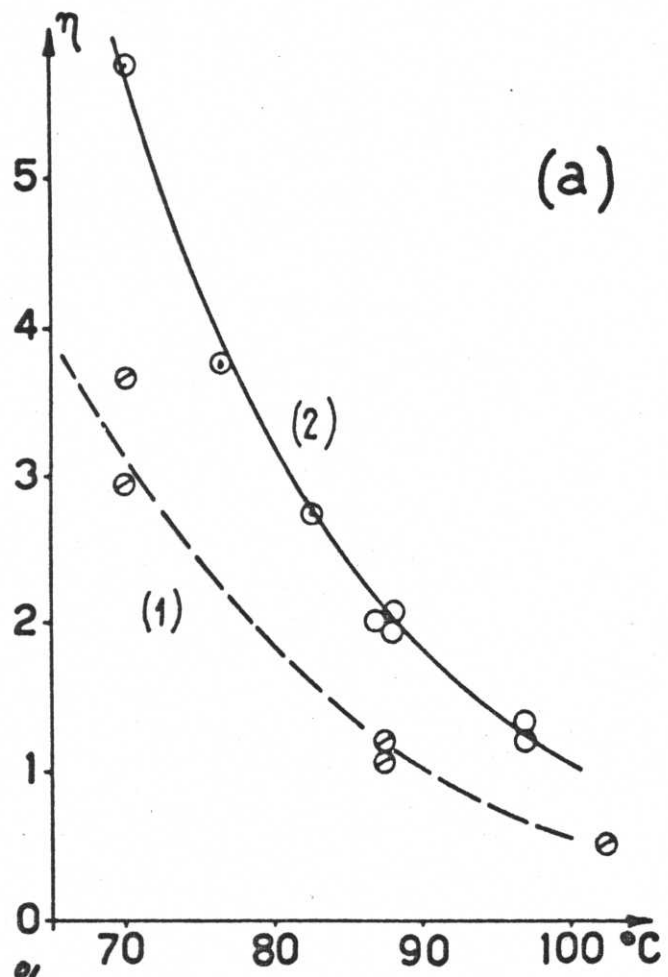
I seguenti esempi sono riportati a scopo illustrativo ma non limitativo.

ESEMPIO 1

In una autoclave da mezzo litro termostata a 87°C vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,5 g di $TiCl_3$, violetto (modificazione γ - vedi G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26, 155 (1959) - ottenuto mediante riduzione del $TiCl_4$ a 200°C con alluminio trialchile), 1 cm³ di alluminodietilmonioduro e 250 cm³ di toluolo anidro. Quindi si introduce propilene fino ad una pressione di 10 atm. Dopo 90 minuti si ottengono 30 g di polimero che presenta struttura isotattica, insolubile per il 98,5% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata a 135°C in tetralina, uguale a 2,7.

ESEMPIO 2

In una autoclave da mezzo litro termostata a 87°C vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,5 g di $TiCl_3$



violetto (modificazioni γ), 1 cm³ di alluminodietilmonioduro e 250 cm³ di eptano. Quindi si introduce polipropilene fino ad una pressione di 5 atm. Dopo 130 minuti si ottengono 10 g di polimero che presenta struttura isotattica, insolubile per il 97% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata a 135°C in tetralina, uguale a 2,75.

ESEMPIO 3

In un'autoclave da mezzo litro termostata a 103°C vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,5 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ), 1 cm³ di alluminodietilmonioduro e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino ad una pressione di 12 atm. Dopo 80 minuti si ottengono 31 g di polimero che presenta struttura isotattica, insolubile per il 97% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata a 135°C in tetralina, uguale a 1,26.

La frazione estratta dal polimero grezzo con etere etilico all'ebollizione, esaminata ai raggi X ed all'I.R., risulta parzialmente cristallizzabile per la presenza di polipropilene avente in parte struttura isotattica.

ESEMPIO 4

In un'autoclave da mezzo litro termostata a 87°C vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,5 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ), 3 cm³ di alluminodietilmonioduro e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino a 2 atm. di pressione assoluta. Dopo 130 minuti si ottengono 13 g di polimero che presenta struttura isotattica, insolubile per oltre il 98% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca misurata a 135°C in tetralina, uguale a 1.

La frazione estratta dal polimero grezzo con etere etilico all'ebollizione, risulta parzialmente cristallizzabile per la presenza di polipropilene avente in parte struttura isotattica.

ESEMPIO 5

In un'autoclave da mezzo litro termostata a 70°C vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,9 g di TiCl₃ (modificazione γ), 1 cm³ di alluminodietilmonioduro e 200 cm³ di n-eptano.

Si introducono quindi nell'autoclave 90 g di butene-1. Dopo 20 ore si ottengono 70 g di polimero che presenta

struttura isotattica, avente una viscosità intrinseca di 2,88. Il polimero grezzo contiene una frazione solubile in etere bollente inferiore al 2%.

ESEMPIO 6

In un'autoclave da mezzo litro termostata a 97°C, vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 1,3 g di TiCl₃ (modificazione γ), 2 cm³ di Al(C₂H₅)₂I e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino a 1,4 atm. di pressione assoluta. Dopo 1 ora si ottengono 11,5 g di polimero che presenta struttura isotattica, insolubile per il 97,4% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, uguale a 0,5. La frazione estratta dal polimero grezzo con etere etilico alla ebollizione, risulta parzialmente cristallizzabile per la presenza di polipropilene avente in parte struttura isotattica.

ESEMPIO 7

In un'autoclave da mezzo litro termostata a 87°C vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,5 g di TiCl₃ violetto contenente AlCl₃ in soluzione solida (ottenuto mediante riduzione del TiCl₃ con alluminio metallico e successivamente macinato finissimamente), 1 cm³ di Al(C₂H₅)₂I, e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino a 2 atm. di pressione assoluta. Dopo 85 minuti si ottengono 14 g di polimero insolubile per il 97% in etere etilico bollente avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, uguale a 0,99. La frazione estratta dal polimero grezzo, con etere etilico all'ebollizione, risulta parzialmente cristallizzabile per la presenza di polipropilene avente in parte struttura isotattica.

ESEMPIO 8

In un'autoclave da mezzo litro termostata a 72°C, vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 0,46 g di TiCl₃ violetto contenente AlCl₃ in soluzione solida (ottenuto mediante riduzione del TiCl₃ con alluminio metallico e successivamente macinato finissimamente), 1 cm³ di Al(C₂H₅)₂I, e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino a 2 atm. di pressione assoluta. Dopo 3 ore si ottengono 18,5 g di polimero che pre-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

senta struttura isotattica, insolubile per il 99% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, uguale a 3,8.

5

ESEMPIO 9

In un'autoclave da mezzo litro termostatata a 70°C, vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto, 0,75 g di $TiCl_3$ violetto (modificazione α - ottenuto per riduzione ad alta temperatura del $TiCl_4$ con H_2), 2 cm³ di $Al(C_2H_5)_2I$ e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino ad una pressione assoluta di 1,4 atm. Dopo 15 ore si ottengono 7 g di polimero insolubile che presenta struttura isotattica per il 99% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, uguale a 2,37. La frazione estratta del polimero grezzo con etere etilico all'ebollizione, risulta parzialmente cristallizzabile per la presenza di polipropilene avente in parte struttura isotattica.

ESEMPIO 10

In un'autoclave da mezzo litro termostatata a 97°C, vengono introdotti per sifonamento sotto vuoto 1,7 g di $TiCl_3$ violetto (modificazioni α - ottenuto per riduzione ad alta temperatura del $TiCl_4$ con H_2), 2 cm³ di $Al(C_2H_5)_2I$ e 250 cm³ di toluolo. Quindi si introduce propilene fino ad una pressione assoluta di 6 atm. Dopo 15 ore si ottengono 16 g di polimero insolubile per il 97% in etere etilico bollente, avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, uguale a 0,64. La frazione estratta dal polimero grezzo con etere etilico alla ebollizione risulta parzialmente cristallizzabile per la presenza di polipropilene avente in parte struttura isotattica.

RIVENDICAZIONI

50 1. Procedimento per la polimerizza-

zione di alfa-olefine aventi la formula generale $CH_2=CH-R$, dove R può essere un gruppo metilico o etilico, ad alti polimeri lineari testa-coda, a peso molecolare controllato, sostanzialmente privi di ramificazioni più lunghe di R, mediante catalizzatori a base di tricloruro di titanio violetto e composti alluminiolchilici, caratterizzato dal fatto che come composto alluminio alchilico si impiega l'ioduro di alluminio dietile e si effettua la polimerizzazione in solventi idrocarburici a temperature comprese tra 70 e 110°C ed a pressioni comprese tra 1 e 20 atmosfere assolute, ottenendo un polimero grezzo altamente cristallino, a struttura isotattica, avente viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, compresa tra 0,5 e 3 ed un residuo alla estrazione con etere etilico bollente superiore o uguale al 97%.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il propilene in presenza di solventi idrocarburici aromatici operando a temperature comprese tra 80 e 100°C ed a pressioni comprese tra 1 e 3 atm, alla temperatura di 80°C e tra 5 e 20 atm, alla temperatura di 100°C, ottenendo un polipropilene grezzo altamente cristallino avente viscosità intrinseca compresa tra 1 e 1,5, un residuo all'estrazione con etere bollente superiore al 97% ed un punto di fusione finale compreso tra 173 e 175°C.

3. Polimeri lineari, testa-coda, di alfa-olefine comunque ottenuti col procedimento secondo la rivendicazione 1.

4. Polipropilene lineare testa-coda comunque ottenuto col procedimento secondo la rivendicazione 2.

5. Filamenti, fibre, pellicole e articoli formati in genere, comunque ottenuti dai polimeri di alfa-olefine secondo la rivendicazione 3.

6. Filamenti, fibre, pellicole e articoli formati in genere, comunque ottenuti dal polipropilene secondo la rivendicazione 4.

Allegato: 1 foglio di disegni

Prezzo L. 200