

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 636952

u 310

Classe

C08f

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano*Inventori designati: Giulio Natta, Adolfo Zambelli
Italo Pasquon e Mario Farina**Data di deposito: 1° luglio 1960**Data di concessione: 23 marzo 1962***Sistemi catalitici e procedimento per la polimerizzazione stereospecifica
delle alfa olefine a polimeri isotattici ad elevata regolarità sterica**

Il presente trovato ha per oggetto nuovi sistemi catalitici ed un procedimento per la polimerizzazione stereospecifica delle alfa olefine ad alti polimeri isotattici aventi elevata regolarità sterica mediante detti sistemi catalitici.

Sono noti da precedenti brevetti della richiedente sistemi catalitici costituiti da alogenuri cristallini di metalli di transizione, quali ad esempio tricloruro di titanio violetto ed alluminio trialchili o dialchilmonoalogenuri o berillio dialchili, che consentono di ottenere alti polimeri cristallini delle alfa-olefine, aventi struttura isotattica.

L'attività di tali sistemi catalitici, già di per sé molto stereospecifici, può essere aumentata per aggiunta di particolari sostanze, quali composti solubili di titanio, eteri, ammine, fosfine, ecc., o mediante piccole aggiunte (inferiori al 10% in moli rispetto al titanio tricloruro) di alogenuri di « onio » quali gli ioduri di tetralchilammonio, o di tetralchilfosfonio.

In un precedente brevetto della richiedente è stato riportato che si possono ottenere alti polimeri delle alfa-olefine, aventi elevata regolarità sterica, alto tenore di macromolecole isotattiche ed elevata cristallinità, impiegando sistemi catalitici costituiti da titanio tricloruro violetto e alluminio monoalchilalogenuro, purchè l'alluminio monoalchilalogenuro venga fatto reagire in opportuni rap-

porti con particolari composti donatori di elettroni contenenti azoto quali le trialchilammine, la piridina, e le alchilformammidi. L'interesse di poter impiegare alluminio monoalchilalogenuri è evidente data la minore pericolosità ed il minor costo di questi composti rispetto agli alluminotrialchili o agli alluminio dialchilmonoalogenuri.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere sistemi catalitici altamente stereospecifici per la polimerizzazione delle alfa-olefine, aggiungendo al titanio tricloruro violetto (modificazioni α , γ - vedi G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei (8), 26, 155 (1959) - od altre modificazioni cristalline, anche contenenti in soluzione solida altri alogenuri metallici, quale ad esempio l'alluminio tricloruro), il prodotto di reazione ottenuto mettendo a contatto una mole di alluminio monoalchilalogenuro con $0,5 \pm 0,1$ moli di un sale di « onio », quali ad esempio gli alogenuri di tetraalchilammonio, tetraalchilfosfonio, trialchilossonio e trialchilsolfonio ed i solfati di tetraalchilammonio. Queste sostanze sono ben diverse dai sopracitati composti donatori di elettroni.

Sorprendente risulta anche la elevata stereospecificità delle composizioni catalitiche oggetto del presente ritrovato.

In effetti, come viene riportato negli esempi, sono stati preparati dei cataliz-

40

45

50

55

60

65

70

5 zatori che polimerizzano il propilene a polimero isotattico, dando luogo a seconda delle condizioni a prodotti grezzi aventi una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, compresa tra 6 ed 1, ed un residuo all'estrazione con n-eptano all'ebollizione compreso tra 100 e 94 per mille.

10 Risultati del genere non erano mai stati prima d'ora ottenuti con nessun altro sistema catalitico. Anche la cristallinità dei polimeri grezzi ed anche delle singole frazioni, misurate ai raggi X (vedi G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, Rend. Acc. Naz. Lincei (8), 22, 11 (1957) risultano molto alte e, per polimeri prodotti alle stesse temperature, superiore a quelle dei prodotti ottenuti con i sistemi catalitici precedentemente noti.

20 Poichè i sistemi catalitici costituiti da alogenuri di metalli di transizione e da alluminio monoalchilialogenuri da soli non consentono di produrre alti polimeri delle alfa-olefine a struttura isotattica, ma portano tutt'al più ad oligomeri aventi struttura completamente disordinata, per lo più solubili in acetone, è evidente, per chi è esperto nell'arte, che nel caso del presente ritrovato, non si può più parlare di semplice aumento di attività come nel caso dei sistemi catalitici costituiti da alogenuri cristallini di metalli di transizione e alluminio trialchili, ai quali si aggiungevano sali di « onio », ma si deve invece dire che si tratta di sistemi catalitici nuovi, avendosi in questo caso un mutamento qualitativo, anzichè semplicemente quantitativo nel processo di polimerizzazione. Si può affermare che i sistemi costituiti da soli triclورو di titanio ed alluminio monoalchilialogenuri promuovono la polimerizzazione del propilene con meccanismo cationico, dando luogo ad oligomeri aventi struttura irregolare, mentre gli stessi sistemi in cui l'alluminio monoalchilialogenuro è stato modificato con l'aggiunta di opportune quantità di sale di « onio » promuovono la polimerizzazione delle alfa-olefine con meccanismo anionico coordinato, dando luogo a polimeri isotattici chimicamente e stericamente regolari.

55 Per queste ragioni i risultati ottenuti con questi nuovi sistemi catalitici erano del tutto imprevedibili.

60 La differenza tra il presente ritrovato ed i precedenti in cui era stato rivendicato l'impiego di sali di « onio » per aumentare l'attività dei sistemi catalitici per la polimerizzazione delle alfa-olefine,

non risiede solo nel fatto che nel presente ritrovato viene impiegato alluminio monoalchilialogenuro, anzichè alluminio trietile o alluminio dialchilmonoalogenuro o sesquialogenuro di alchil alluminio ma anche nel fatto che, nel caso in esame, il rapporto sale di onio/alluminio monoalchilialogenuro deve essere contenuto entro limiti molto ristretti.

In effetti per avere una velocità di polimerizzazione sufficientemente elevata ed una elevata percentuale di polimero isotattico (non estraibile con n-eptano bollente) è indispensabile che il rapporto molare sale di « onio »-alluminio monoalchilialogenuro sia eguale a $0,5 \pm 0,1$.

Allontanandosi dal rapporto optimum (0,5), l'attività e la stereospecificità del catalizzatore decadono rapidamente. Ad esempio, sistemi preparati con rapporto sale di « onio »/alluminio dialchilmonoalogenuro uguale o superiore 0,7 e titanio triclورو violetto, sono risultati del tutto inattivi nella polimerizzazione del propilene. Operando con rapporti inferiori a 0,4 la polimerizzazione è molto lenta ed il polipropilene grezzo ottenuto contiene percentuali elevate di oligomeri e di polimeri solidi amorfi estraibili con acetone o con etere etilico all'ebollizione.

Secondo il presente ritrovato si opera preferibilmente, ma non necessariamente nel modo seguente:

Il sale di « onio » viene fatto reagire con l'alluminio monoalchilialogenuro, ad esempio a temperatura ambiente, in rapporto sale di onio/monoalchilialogenuro = $0,5 \pm 0,1$.

La reazione può avvenire sia operando in ambiente idrocarburico sia impiegando i composti puri. Si aggiunge successivamente l'alogenuro del metallo di transizione e quindi si fa avvenire la polimerizzazione introducendo il monomero.

La polimerizzazione può essere effettuata in solvente idrocarburico o in assenza di solvente; si può operare a temperature comprese tra 0 e 150°C.

Riportiamo i seguenti esempi a scopo illustrativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

In un recipiente di vetro, sotto azoto, 1,03 cm³ di alluminio monostildiclورو si fanno reagire a temperatura ambiente con 1,05 g di ioduro di trimetilsolfonio in 50 cm³ di toluolo (rapporto molare $IS(CH_3)_3A/1C_2H_5)Cl_2 = 0,5$). Il prodotto

5 ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in una autoclave da 500 cm³ termostata a 75°C. Nell'autoclave vengono poi introdotti 1,5 g di TiCl₃ violetto (modificazione α) sospesi in 150 cm³ di toluolo.

10 Viene poi introdotto propilene fino alla pressione di 6 atm. Dopo 10 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un polimero grezzo avente un'altra cristallinità, determinata ai raggi X, e una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C uguale a 4,2 contenente 0,7% di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, 1,5% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 97,8% di polipropilene isotattico (non estraibile con n-eptano bollente).

20 ESEMPIO 2

25 Secondo le modalità dell'esempio precedente si fanno reagire in 50 cm³ di n-eptano 1,3 cm³ di alluminio monoetilcloruro e 2,33 g di ioduro di tetrabuttilammonio (rapporto molare $IN(C_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)Cl_2 = 0,5$). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in una autoclave da mezzo litro termostata a 75°C.

30 Quindi si introducono nell'autoclave 1,95 g di TiCl₃ violetto (modificazione α) sospeso in 150 cm³ di toluolo. Si introduce quindi propilene fino ad una pressione di 8 atm. Dopo 5 ore si interrompe la polimerizzazione, si ottiene un polimero grezzo avente un'alta cristallinità, determinata ai raggi X, e una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C uguale a 1,22 contenente 1% di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, 4,7% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 94,3% di polipropilene isotattico (non estraibile con n-eptano bollente).

35 Tutte le frazioni separate, esaminate ai raggi X, risultano cristalline; in particolare molto alta è risultata la cristallinità del residuo.

40 Operando con rapporti molari ioduro di tetrabuttilammonio/alluminio monoetilcloruro eguali a 0,7 e 1 non si è ottenuto polimero.

55 ESEMPIO 3

60 Secondo le modalità dell'esempio precedente si fanno reagire in 50 cm³ di n-eptano 0,54 cm³ di alluminio monoetilcloruro e 1 g di ioduro di tetrabuttilfo-

sfonio (rapporto molare $IP(C_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)Cl_2 = 0,5$). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in autoclave da mezzo litro termostata a 75°C. Nell'autoclave vengono poi introdotti 0,8 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ) sospesi in 200 cm³ di toluolo. Viene poi introdotto propilene sino alla pressione di 7 atm. Dopo 10 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un polimero avente un'alta cristallinità, determinata ai raggi X, e una viscosità intrinseca (misurata in tetralina a 135°C) di 9,2. Esso contiene 0,5% di prodotto estraibile con etere etilico alla ebollizione, 2% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 97,5% di propilene isotattico (non estraibile con n-eptano bollente).

ESEMPIO 4

85 Secondo le modalità dell'esempio precedente si fanno reagire in 50 cm³ di toluolo 0,57 cm³ di alluminio monoetildibromuro e 0,96 g di ioduro di tetrabuttilammonio, (rapporto molare $IN(C_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)Br_2 = 0,5$). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in un autoclave da mezzo litro termostata a 75°C. Quindi si introducono nell'autoclave 0,8 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ) sospeso in 200 cm³ di toluolo. Si introduce quindi propilene fino ad una pressione di 6 atm. Dopo 18 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un polimero grezzo avente una elevata cristallinità ai raggi X e una viscosità intrinseca (misurata in tetralina a 135°C) uguale a 5,5, contenente solo tracce di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, solo tracce di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e circa il 100% di polipropilene isotattico (non estraibile con n-eptano bollente).

ESEMPIO 5

110 Secondo le modalità dell'esempio precedente, si fanno reagire in 60 cm³ di toluolo cm³ 1,08 di alluminio monoetildibromuro e g. 1,45 di solfato di tetrabuttilammonio (rapporto molare $[N(C_4H_9)_4]_2 SO_4 / AlC_2H_5Br_2 = 0,25$). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in autoclave da mezzo litro termostata a 75°C.

115 Nell'autoclave vengono poi introdotti 120

- 0,8 g di $TiCl_3$, violetto (modificazione α) sospesi in 100 cm^3 di toluolo.
- Viene poi introdotto propilene sino alla pressione di 6 atm. Dopo 15 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un polimero avente un'altra cristallinità determinata ai raggi X, una viscosità intrinseca (misurata in tetralina a 135°C) di 3,8 e contenente 0,9% di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, 0,5% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 98,6% di polipropilene isotattico (non estraibile con n-eptano bollente).
- Prove condotte con i sistemi catalitici sopraindicati, ma con altre olefine invece del propilene, hanno fornito polimeri altamente isotattici, per esempio con butene si sono ottenuti polimeri quasi completamente insolubili in etere, contenenti frazioni insolubili in n-esano alla temperatura di ebollizione.
- RIVENDICAZIONI**
1. - Sistema catalitico ottenuto a partire da a) un dialogenuro di alluminio monoalchile b) triclorigenuro di titanio violetto cristallino e/o un sale di « onio ».
2. - Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1), caratterizzato dal fatto che il sale di « onio » è scelto tra il gruppo costituito dagli alogenuri di tetra-alchilammonio, tetraalchilfosfonio e tetraalchilsolfonio e dai solfati di tetraalchilammonio.
3. - Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1), caratterizzato dal fatto che il sale di « onio » è lo ioduro di trimotilsolfonio.
4. - Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1), caratterizzato dal fatto che il sale di « onio » è lo ioduro di tetrabutilammonio.
5. - Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1), caratterizzato dal fatto che il sale di « onio » è lo ioduro di tetrabutilfosfonio.
6. - Sistema catalitico secondo la rivendicazione 1), caratterizzato dal fatto che il sale di « onio » è il solfato di tetrabutilammonio.
7. - Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il dialogenuro di alluminio monoalchile è il dicloruro di alluminio monoetile.
8. - Sistema catalitico secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il dialogenuro di alluminio monoalchile è il dibromuro di alluminio monoetile.
9. - Procedimento per la polimerizzazione di alfaolefine a polimeri aventi un altissimo contenuto in macromolecole isotattiche, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega il sistema catalitico rivendicato nelle rivendicazioni precedenti.
10. - Procedimento per la preparazione di poli-alfa-olefine ad altissimo contenuto in polimeri isotattici sostanzialmente come descritto e con riferimento agli esempi.
11. - Polimeri cristallini di alfa-olefine, comunque ottenute con il procedimento secondo le rivendicazioni 9 e 10.

Prezzo L. 200