

u 356

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Paolo Longi, Giorgio Mazzanti, Arnaldo Roggero

Data di deposito: 30 gennaio 1961

Data di concessione: 14 settembre 1962

Procedimento di polimerizzazione delle alfa olefine.

La presente invenzione riguarda un particolare processo per la polimerizzazione delle alfa-olefine, in particolare del propilene, a polimeri lineari ad alto peso molecolare i quali, quando frazionati per estrazione con solventi bollenti impiegando nell'ordine: etere, esano e eptano, mostrano la presenza di struttura regolare sindiotattica in tutte le frazioni costituite da macromolecole cristallizzabili.

E' nota la possibilità di polimerizzare il propilene con l'impiego di catalizzatori a base di composti metallorganici e composti di metalli di transizione. I polimeri così ottenuti, quando frazionati per estrazione con solventi bollenti, mostrano solamente nello estratto esanico, la presenza di struttura sindiotattica, mentre negli altri estratti tale struttura non può essere rilevata.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che, impiegando particolari sistemi catalitici, è possibile ottenere polimeri lineari ad alto peso molecolare delle alfa-olefine, ed in particolare del propilene, i quali, quando frazionati come summenzionato, mostrano la presenza di struttura sindiotattica in tutte le frazioni costituite da macromolecole cristallizzabili.

I sistemi catalitici atti secondo la presente invenzione a promuovere ta-

le polimerizzazione sono costituiti da A) un composto metallorganico di un metallo alcalino e B) un complesso di addizione del tetracloruro e del tetrabromuro di titanio con particolari basi organiche secondo Lewis. Oggetto del presente trovato è quindi un procedimento di polimerizzazione delle alfa-olefine del tipo $R-CH=CH_2$, in cui R rappresenta un gruppo alchilico lineare ramificato contenente da 1 a 4 atomi di carbonio, a polimeri lineari ad alto peso molecolare, che mostrano, quando estratti con etere, esano e eptano bollenti la presenza di struttura regolare sindiotattica in tutte le frazioni costituite da macromolecole cristallizzabili. Alfa-olefine particolarmente adatta a venire polimerizzate secondo il presente trovato, sono il propilene, butene-1 e metilpentene.

Il procedimento di polimerizzazione, oggetto del presente trovato, è caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un sistema catalitico a base di A) un composto organico di un metallo alcalino e B) un composto del tipo TiX_4 (in cui X rappresenta cloro o bromo) complessato con una base organica secondo Lewis scelta nel gruppo consistente da un composto del tipo $R'YR''$ (in cui R' ed R'', uguali o diversi, rappresentano un alchile ramificato, un arile, even-

5 tualmente sostituito, cicloarile oppure alchilarile ed X un atomo di ossigeno o di zolfo), un chetone, un ammido, ed un idrazina, eventualmente sostituita.

10 Citiamo qui di seguito, a titolo puramente illustrativo ma non limitativo, dei composti che possono secondo la presente invenzione, venire impiegati con successo quali agenti complessanti del composto TiX_4 : diisopropiletere, anisolo, difenil-etero, difenil-solfuro, acetone, metil-etilchetone, acetofenone, benzofenone, metilacetammide, fenilacetammide, acetanilide, fenilidrazina e difenilidrazina simmetrica ed asimmetrica.

20 La natura della base organica che viene impiegata come complessante del tetracloruro o del tetrabromuro di titanio è essenziale per l'ottenimento dei polimeri del propilene più sopra indicati.

25 L'impiego degli agenti complessanti permette altresì di aumentare sensibilmente la quantità di polimero prodotto, poichè il catalizzatore mantiene per lungo tempo (almeno 6-8 ore) una elevata attività.

30 L'agente complessante può essere impiegato in quantità corrispondenti a rapporti molari agente complessante/tetraalogenuro di titanio compresi tra 0,25 e 30, ma preferibilmente a rapporti compresi tra 1 e 4.

35 Quali composti alchilici di metalli alcalini possono venire impiegati nella presente invenzione il sodio-butile, anile, ottile, nonile, decile, undecile o -dodecile.

40 Infatti, impiegando ad esempio catalizzatori preparati da sodio-ottile e dal complesso di addizione dell'anisolo con il tetrabromuro di titanio ed effettuando la polimerizzazione ad una temperatura compresa tra -80° e -40° C, si ottengono polimeri del propilene che, quando frazionati per estrazione con solventi bollenti, impiegando nell'ordine: etere, esano e eptano, forniscono A) un estratto esanico che, all'esame con i raggi X, mostra soltanto cristallinità del tipo sindiotattico, la cristallinità dovuta a struttura isotattica essendo praticamente assente; B) un estratto eptanico avente cristallinità di tipo isotattico e di tipo sindiotattico in quantità paragonabili, e C) un residuo all'estrazione eptanica che mostra entrambi i tipi di

cristallinità, quella di tipo isotattico essendo prevalente.

L'estratto etero di detto polimero contiene, generalmente, accanto ad una parte preponderante di polimero amorfo, anche macromolecole aventi struttura sindiotattica. 65

70 Operando in uguali condizioni, ma impiegando, invece del complesso di addizione dell'anisolo con il tetrabromuro di titanio, i complessi di addizione di questo alogenuro con dime- 75 til- o dietil-etero oppure tetraidrofurano (ossia composti non compresi nel gruppo sopra specificato) si ottengono polimeri del propilene che mostrano la presenza di struttura sindiotattica soltanto nell'estratto esanico. Nelle frazioni estraibili con eptano sono presenti solo tracce di struttura sindiotattica, mentre il residuo all'estrazione ne è completamente esente. 80

85 Se, nella preparazione del catalizzatore, si impiegano i complessi di addizione del tetrabromuro o del tetracloruro di titanio con altre basi organiche nel senso di Lewis, aventi una maggiore capacità complessante, come ad es. certe basi azotate quali la piridina o la trimetilammina, si ottengono sistemi catalitici che mostrano una debolissima attività nella polimerizzazione del propilene, e il polimero ottenuto risulta praticamente esente di macromolecole aventi struttura sindiotattica. 90

95 Il processo di polimerizzazione oggetto del presente trovato può essere condotto in un intervallo di temperature molto ampio, generalmente compreso tra -100° e $+50^\circ$ C, e preferibilmente tra -80 e $+20^\circ$ C. La Richiedente ha inoltre trovato che, impiegando i catalizzatori più sopra indicati, la percentuale di struttura sindiotattica riferita al polimero totale prodotto, aumenta con il diminuire della temperatura di polimerizzazione. 100

105 L'attività dei sistemi catalitici impiegati nel processo oggetto di questo trovato dipende dal rapporto tra le moli del composti A e le moli del complesso B che costituiscono il sistema catalitico. 110

115 Come risulta anche dall'esempio 5, impiegando catalizzatori preparati da sodio n-ottile e diisopropileterato del tetracloruro di titanio, le massime attività del catalizzatore si ottengono 120

per valori del rapporto moli sodio
ottile/moli tetracloruro di titanio
compresi tra 6 e 8. Mentre l'attivi-
tà catalitica è molto influenzata dal
valore di questo rapporto, i risultati
del frazionamento per estrazione con
solventi bollenti e le viscosità intrin-
siche dei polimeri ottenuti non va-
riano sensibilmente, almeno per va-
lori del suddetto rapporto compresi
tra 2 e 10.

Un ulteriore oggetto del presente
trovato sono i polimeri delle alfa-
olefine e particolarmente del propi-
lene ottenuti mediante il summenzio-
nato procedimento.

Tali polimeri sono, come sopra spe-
cificato, particolarmente ricchi di
macromolecole aventi struttura sindi-
otattica. Un indice della quantità di
struttura sindiotattica presente in una
certa frazione, si può avere ricorren-
do all'esame mediante spettrografia
infrarossa. Il rapporto, moltiplicato
per 100, tra la densità ottica dello
assorbimento a $11,53 \mu$ e quella dello
assorbimento a $3,65 \mu$ può essere as-
sunto come un valore proporzionale
alla percentuale di struttura sindio-
tattica presente nel campione in esa-
me.

Valendosi di questo metodo sono
stati trovati, per un polimero del pro-
pilene preparato in condizioni tipi-
che del processo in oggetto di questo
trovato, (vedi es. 1), i numeri indice
seguenti:

estratto etereo	3 %
estratto esanico	30 %
estratto eptanico	28 %
insolubile in eptano:	13 %

Effettuando la polimerizzazione in
presenza degli stessi sistemi catali-
tici, preparati da composti metallor-
ganici del sodio e tetracloruro o tet-
rabromuro di titanio, ma operando
in assenza dei particolari agenti com-
plessanti sopra descritti, si ottengo-
no polimeri del propilene che mo-
strano presenza di struttura sindio-
tattica in quantità inferiore, e solo
nell'estratto esanico.

Qualora si cerchi di valutare l'in-
dice dell'entità di struttura sindio-
tattica, secondo il metodo sopra ri-
portato, in questi polimeri e nelle
frazioni da loro ottenute, si trovano

valori molto inferiori.

I polimeri delle alfa-olefine, otte-
nuti secondo la presente invenzione,
sono adatti alla produzione di film,
fibre, manufatti, oggetti stampati,
etc. e in generale trovano impiego
in tutti i campi nei quali vengono usa-
ti polimeri aventi proprietà termo-
plastiche.

I seguenti esempi sono illustrativi
ma non limitativi.

Esempio 1

In un pallone a 4 colli, della capa-
cità di 730 cm^3 , munito di agitatore,
imbuto gocciolatore e tubo per l'im-
missione di gas propilene, vengono
introdotti, in atmosfera di azoto, g
2,48 (0,0182 moli) di sodio n-ottile,
sospesi in 200 cm^3 di n-eptano ani-
dro. Si raffredda il pallone alla tem-
peratura di -78°C e quindi si intro-
duce propilene gassoso, agitando, si-
no ad un ammontare di grammi 200.
Nell'imbuto gocciolatore viene intan-
to preparata una soluzione di com-
plesso $\text{TiBr}_4/\text{anisolo}$, aggiungendo a
 50 cm^3 di n-eptano anidro g 1,67 di
 TiBr_4 e g 0,492 di anisolo anidro.
La soluzione limpida, di colore gial-
lo arancio che si ottiene, viene quin-
di rapidamente aggiunta al contenuto
del pallone.

Dopo circa 10 ore di agitazione al-
la temperatura di -78°C , si aggiun-
gono cm^3 50 di metanolo, si allontana
per evaporazione il propilene non po-
limerizzato e si coagula completa-
mente il prodotto di polimerizzazio-
ne con metanolo. Dopo ripetuti la-
vaggi con metanolo ed essiccamento,
si ottiene una massa gommosa, di co-
lore bianco, ammontante a g 15.

Per estrazione con solventi bol-
lenti, il polimero ha fornito:

1) un estratto etereo (17,2%) costi-
tuito da polipropilene avente struttura
prevalentemente atattica; è tuttavia
rilevabile, all'esame con i raggi X,
anche una cristallinità di tipo sindio-
tattico. Il rapporto percentuale, de-
terminato mediante spettrografia in-
frarossa, della densità ottica della
banda di assorbimento a $11,53 \mu$ e
quella a $3,65 \mu$, è, per questa fra-
zione, uguale al 3%. La viscosità
intrinseca, determinata in tetraidro-
naftalina a 135°C , risulta essere di
1,1.

2) un estratto esanico (10,4%) che mostra, all'esame con i raggi X, soltanto una cristallinità di tipo sindiotattico.

5 Il valore del rapporto tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,53 μ e a 3,65 μ, risulta essere del 30%. La viscosità intrinseca è di 2,7.

10 3) un estratto n-eptanico (21%), costituito da macromolecole aventi una struttura, prevalentemente a stereoblocchi, isotattica. E' inoltre presente polipropilene avente struttura sindiotattica. Le cristallinità, determinate mediante raggi X, di tipo sindiotattico e di tipo isotattico, risultano in quantità paragonabile. Il rapporto tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,5 μ e a 3,65 μ, ha un valore del 28%. La viscosità intrinseca di questa frazione risulta essere di 4,1.

25 4) un residuo all'estrazione eptanica (51,4%) che risulta, all'esame con i raggi X, possedere una cristallinità (circa il 40%) di tipo isotattico.

30 E' pero ben rilevabile anche una cristallinità di tipo sindiotattico. Il rapporto percentuale tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,53 e 3,65, ha, per questa frazione, un valore del 13%. La viscosità intrinseca è di 3,8.

Esempio 2

40 In un'autoclave oscillante di acciaio inossidabile, della capacità di 1 litro, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 2,48 di sodio n-ottile sospesi in 200 cm³ di n-eptano anidro, e 45 50 cm³ di una soluzione eptanica di eterato di TiBr₄ ottenuto da g 1,67 di TiBr₄ e g 0,492 di anisolo. Si aggiungono infine g 200 di propilene e quindi si mantiene in agitazione per 8 ore alla temperatura di 20° C. Dopo allontanamento di tutto il propilene che non ha reagito, si scarica la massa di reazione, che viene coagulata e purificata dal catalizzatore, per ripetuti trattamenti con metanolo. Dopo essiccamento, si ottengono g 120 di una massa bianca, gommosa, avente una viscosità intrinseca di 5,1. Per estrazione con solventi bollenti, il polimero risulta contenere il 34,4% di estratto etero, 60 costituito da polipropilene avente stru-

tura atattica;

4,8% di estratto esanico, avente una cristallinità di tipo sindiotattico.

Non è rilevabile cristallinità di tipo isotattico.

65 6,8% di estratto n-eptanico, che mostra, all'esame con i raggi X, cristallinità di tipo isotattico e di tipo sindiotattico, in quantità paragonabili. La cristallinità di tipo isotattico e almeno prevalentemente dovuta a macromolecole a stereoblocchi.

70 54,0% di polipropilene insolubile in eptano bollente, avente una cristallinità di tipo isotattico (circa 40%). E' inoltre nettamente rilevabile anche una cristallinità di tipo sindiotattico.

Esempio 3

80 Si ripete l'esempio 2, ma in questo caso si impiegano g 0,865 di TiCl₄, anzichè g 1,67 di TiBr₄. Si ottengono g 180 di polipropilene, avente una viscosità intrinseca di 4,5. Per estrazione con solventi bollenti ha fornito:

85 1) un estratto etero (28,1%), costituito da polipropilene avente una struttura prevalentemente atattica; è inoltre rilevabile, all'esame con i raggi X, una debole cristallinità di tipo sindiotattico. Il rapporto, moltiplicato per 100, tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,53 e a 3,65 μ, risulta essere di 2. Viscosità intrinseca = 2,8.

90 2) un estratto esanico (4%) che mostra, all'esame con i raggi X, soltanto una cristallinità di tipo sindiotattico. Il valore del rapporto tra le bande di assorbimento nell'infrarosso è del 25%. Viscosità intrinseca = 5,5.

100 3) un estratto n-eptanico (8,7%), che mostra una cristallinità di tipo sindiotattico, quella di tipo sindiotattico essendo prevalente. Il valore del rapporto tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso è, per questa frazione, del 21% [η] = 4,9.

110 4) un estratto n-ottanico (44,5%) che mostra, all'esame con i raggi X, cristallinità di tipo isotattico e di tipo sindiotattico, quella di tipo isotattico essendo prevalente. Il rapporto tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,53 e a 3,65 μ, risulta essere di 16%. Viscosità intrinseca = 4,0.

120 5) un residuo all'estrazione otta-

nica (14,7%), che risulta cristallino per circa il 60%. Tale cristallinità è di tipo isotattico. E' inoltre rilevabile una cristallinità di tipo sindiotattico; il rapporto tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,53 e a 3,65 μ , è, in questa frazione, del 7%. Viscosità intrinseca = 4,1.

10

Esempio 4

15 Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1, vengono introdotti g 2,48 (0,0182 moli) di Na n-ottile, sospesi in 200 cm³ di n-eptano e g 150 di propilene. Nell'imbuto gocciolatore vengono intanto aggiunti, in una soluzione di g 0,865 di TiCl₄ in 50 cm³ di n-eptano, g 0,465 di etere diisopropilico anidro. Si ha la formazione di un precipitato giallo citrino, finemente suddiviso; la sospensione eptanica così ottenuta viene aggiunta, agitando, al contenuto del pallone. Procedendo poi come già descritto nello esempio 1, si isolano g 7 di polipropilene avente viscosità intrinseca di 3,8. L'estrazione con solventi bollenti ha dato:

19,8% di estratto etero, costituito da polipropilene amorfo.

35 5,3% di estratto n-pentanico, che mostra una netta cristallinità soltanto di tipo sindiotattico.

40 10,1% di estratto n-esanico, dotato di una elevata cristallinità di tipo sindiotattico. La cristallinità di tipo isotattico risulta assente.

45 7,6% di estratto n-eptanico, che mostra una cristallinità di tipo sindiotattico e di tipo isotattico, quella di tipo isotattico essendo prevalente.

50 57,2% di residuo all'estrazione eptanica, che risulta cristallino per circa il 40%, tale cristallinità essendo di tipo isotattico. E' però rilevabile anche una debole cristallinità di tipo sindiotattico.

Esempio 5

55 Vengono effettuate alcune prove di polimerizzazione del propilene, impiegando il sistema catalitico ottenuto da Na n-ottile e dal complesso TiCl₄/etere diisopropilico. In ciascuna prova il rapporto moli Na n-

60

ottile / moli TiCl₄-etere diisopropilico viene variato, modificando la quantità di Na n-ottile impiegata, mentre viene mantenuta costante la quantità dell'eterato del TiCl₄ (g 0,865 di TiCl₄ e g 0,465 di isopropilietere). Tutte le prove vengono effettuate seguendo il procedimento descritto nell'esempio 2.

In tabella 1 vengono riportate le quantità e le viscosità intrinseche dei polipropileni ottenute dalle prove ora descritte.

TABELLA 1

Moli Na n-C ₈ H ₁₇ / 0(i-C ₃ H ₇) ₂	Moli TiCl ₄ / g	polimero ottenuto g	[η]
1	0	0	-
2,5	46	46	6,0
3	54	54	6,1
4	76	76	5,9
6	110	110	5,4
8	96	96	5,8
11	59	59	6,5

Il frazionamento, mediante estrazione con solventi bollenti, dei polipropileni ottenuti a diversi rapporti Na / Ti, non ha presentato notevoli variazioni. Pertanto, a titolo di esempio, viene riportato il frazionamento del propilene ottenuto con il sistema catalitico Na n-C₈H₁₇ / TiCl₄.O(C₃H₇)₂, in cui il rapporto molare Na/Ti era di 4:

1) 24,8% di estratto etero, costituito da propilene amorfo.

2) 2% di estratto n-esanico, avente un'elevata cristallinità di tipo sindiotattico; quella di tipo isotattico risulta assente.

3) 7,5% di estratto n-eptanico, che mostra una cristallinità di tipo sia sindiotattico che isotattico, in quantità tra loro paragonabili. La percentuale di cristallinità sindiotattica, ricavata dal rapporto tra le densità ottiche delle due bande di assorbimento nell'infrarosso a 11,53 e a 3,65 è del 17%.

4) 65,7% di residuo all'estrazione eptanica, che mostra di possedere

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

una cristallinità di tipo isotattico. Tale cristallinità ammonta a circa il 40% dell'intera frazione. E' inoltre rilevabile una cristallinità di tipo sindiotattico la cui percentuale, determinata mediante spettrografia infrarossa nel modo già citato, risulta essere del 7%. La temperatura di fusione di questa frazione, determinata con microscopio polarizzatore, è di 162° C.

Esempio 6

In una autoclave oscillante, dalla capacità di 1 litro, si introducono, in atmosfera di azoto, g 2,48 di sodio n-ottile sospesi in 200 cm³ di n-eptano anidro e una sospensione benzenica del complesso TiCl₄/CH₃HC₆H₅ ottenuto da g 0,863 di TiCl₄ e g 0,62 di acetanilide in 50 cm³ di benzolo anidro. Si aggiungono infine g 200 di propilene e si mantiene in agitazione, alla temperatura di 20° C, per 15 ore. Il polimero, purificato nel modo già descritto nell'esempio 1, ammonta a g 50 ed ha una viscosità intrinseca di 5,6. Il frazionamento, mediante estrazione con solventi bollenti, ha dato i seguenti risultati:

- un estratto etero, corrispondente al 27,2% del polimero totale, costituito da polipropilene amorfo all'esame con i raggi X.
- un estratto esanico, corrispondente al 4,2% del polimero totale, che all'esame con i raggi X presenta una elevata cristallinità di tipo sindiotattico.
- un estratto eptanico, corrispondente all'8,5%, che presenta cristallinità sia di tipo sindiotattico che di tipo isotattico. Quella di tipo sindiotattico è tuttavia notevolmente superiore a quella di tipo isotattico.
- un residuo di polipropilene insolubile in eptano bollente, corrispondente al 60,1% del polimero totale. Tale frazione risulta cristallina per circa il 40% e la cristallinità è di tipo isotattico e sindiotattico, con prevalenza del tipo isotattico.

Esempio 7

Si procede come nell'esempio 6, ma in questo caso come complessante si impiegano g 0,33 di metiletiletone, e, come solvente per la preparazione della sospensione del complesso TiCl₄/CH₃COC₂H₅, cm³ 50 di n-epta

no. Si ottengono g 15 di polipropilene in 10 ore alla temperatura di 20° C. La viscosità intrinseca è di 6 e le frazioni, ottenute per estrazione con solventi bollenti, sono le seguenti:

- 1) estratto etero (18,3%), costituito da polipropilene amorfo all'esame con i raggi X;
- 2) estratto esanico (7,8%), avente una elevata cristallinità di tipo sindiotattico, mentre quella di tipo isotattico risulta assente;
- 3) estratto eptanico (5,1%), avente una cristallinità sia di tipo isotattico che di tipo sindiotattico, in quantità tra loro paragonabili;
- 4) residuo all'estrazione eptanica (68,8%), avente una cristallinità (di circa il 40%) di tipo isotattico ed una cristallinità, sebbene inferiore, di tipo sindiotattico.

Esempio 8

Si procede come nell'esempio 6, ma si impiegano come complessante g 0,49 di fenilidrazina (C₆H₅NH-NH). Si ottengono g 30 di polipropilene avente una viscosità intrinseca di 4,4. Il frazionamento ha dato il seguente risultato:

- 1) estratto etero (41,2%) costituito da polipropilene avente una struttura atattica;
- 2) estratto esanico (2,5%) che mostra un'elevata cristallinità soltanto di tipo sindiotattico;
- 3) estratto eptanico (16,0%) che mostra cristallinità sia di tipo isotattico che di tipo sindiotattico, in quantità tra loro paragonabili;
- 4) residuo all'estrazione eptanica (40,3%), che possiede una cristallinità di tipo isotattico (circa il 40% della frazione totale) ed una cristallinità, seppure inferiore, di tipo sindiotattico.

Esempio 9

Procedendo come nell'esempio 8, ma impiegando come complessante g 0,84 di (C₆H₅)₂NNH₂, si ottengono g 21 di polipropilene, che per frazionamento ha fornito:

- 26,7% di estratto etero, costituito da polipropilene amorfo;
- 12,0% di estratto esanico, contenente un'elevata cristallinità di tipo sindiotattico;
- 6% di estratto eptanico, che mostra una cristallinità sia di tipo isotattico

che di tipo sindiotattico, in quantità tra loro paragonabili;

55,3% di residuo all'estrazione eptanica, che mostra, allo esame con i raggi X, una cristallinità di tipo isotattico ed una, in quantità assai inferiore alla precedente, di tipo sindiotattico.

10 Esempio 10

Si procede come nell'esempio 3, ma si impiega come sodio alchile il sodio n-butile (0,0182 moli), anzichè il sodio n-ottile. Si ottengono g 21 di polipropilene, che per estrazione ha fornito:

18% di polipropilene amorfo;

7% di estratto esanico, che mostra, all'esame con i raggi X, una cristallinità soltanto di tipo sindiotattico;

10,2% di estratto eptanico che mostra cristallinità di tipo isotattico ed una, sia pur molto inferiore, cristallinità di tipo sindiotattico;

64,8% di residuo all'estrazione eptanica, che mostra una cristallinità di tipo isotattico ed una debole cristallinità di tipo sindiotattico.

30 RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di polimerizzazione delle alfa-olefine del tipo R-CH-CH₂, in cui R è un gruppo alchilico lineare o ramificato, contenente da 1 a 4 atomi di carbonio, a polimeri lineari ad alto peso molecolare che mostrano quando frazionati per estrazioni successive con etere, esano ed eptano alla temperatura di ebollizione, la presenza di struttura regolare sindiotattica in tutte le frazioni costituite da macromolecole cristallizzabili, procedimento caratterizzato dal fatto che viene effettuata a una temperatura compresa tra -100° C e +50° C in presenza di un sistema catalitico ottenuto da A) un composto metallorganico di un metallo alcalino e B) un composto del tipo TiX₄, in cui X rappresenta cloro o bromo, complessato con una base organica nel senso di Lewis scelta nel gruppo consistente da a) un composto del tipo R'YR'', in cui R' ed R'', uguali o diversi, rappresentano un radicale alchilico ramificato, arilico, arilico sostituito, alchilarilico o cicloarilico, ed Y un atomo di ossigeno o di zolfo.

60 b) un chetone

c) un'ammide o un'ammide mono- o bisostituita e

d) un'idrazina o un'idrazina mono o bisostituita.

2. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 1, in cui l'alfa-olefina è propilene. 65

3. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra i componenti A) e B) nel sistema catalitico, è compreso tra 2 e 8. 70

4. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 3, in cui detto rapporto molare nel sistema catalitico è compreso tra 6 e 8. 75

5. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra la base organica nel senso di Lewis e TiX₄ nel componente B), è compreso tra 0,25 e 30. 80

6. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 5, in cui detto rapporto è compreso tra 1 e 4. 85

7. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -80° e +20° C. 90

8. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 7, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente inerte rispetto al sistema catalitico. 95

9. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un idrocarburo. 100

10. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che quale idrocarburo viene impiegato n-eptano. 105

11. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato dal fatto che quale base organica nel senso di Lewis, complessata al composto TiX₄, viene impiegato l'anisolo. 110

12. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato dal fatto che quale base organica nel senso di Lewis, complessata al composto TiX₄, viene impiegato l'etere diisopropilico. 115

13. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato dal fatto che quale base organica nel senso di Lewis, complessata al composto TiX₄, viene imple- 120

- gato il metiletilchetone.
14. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato dal fatto che quale base organica nel senso di Lewis, complessata al composto TiX_4 , viene impiegata la fenilidrazina. 5
15. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato dal fatto che quale base organica nel senso di Lewis, complessata al composto TiX_4 , viene impiegata la fenil-acetammide. 10
16. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato dal fatto che quale base organica nel senso di Lewis, complessata al composto TiX , viene impiegata la difenilidrazina. 15
17. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 a 16, caratterizzato dal fatto che quale componente A) nel sistema catalitico viene impiegato un composto alchilico del sodio. 20
18. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che la catena alchilica contiene fino a 12 atomi di carbonio. 30
19. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che si impiega il sodio -n -ottile. 35
20. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che si impiega il sodio n - butile. 40
21. Sistema catalitico atto a promuovere la polimerizzazione delle alfa-olefine, costituito da A) un composto metallorganico di un metallo alcalino e B) un composto TiX_4 , in cui X ha il suddetto significato, complessato con una base organica nel senso di Lewis scelta nel gruppo consistente da:
- a) un composto del tipo $R'YR''$, in cui R' , R'' ed Y hanno il suddetto specificato 50
 - b) un chetone
 - c) un'ammide o un'ammide sostituita e
 - d) un'idrazina mono -o bisostituita. 55
22. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - ottile ed il composto ottenuto complessando $TiBr_4$ con anisolo. 60
23. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - ottile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con anisolo. 65
24. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - otile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con etere disopropilico. 70
25. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - otile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con metiletilchetone. 75
26. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - ottile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con fenilidrazina. 80
27. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - ottile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con fenil-acetammide. 85
28. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n-ottile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con difenilidrazina. 90
29. Sistema catalitico secondo rivendicazione 21, comprendente sodio n - butile ed il composto ottenuto complessando $TiCl_4$ con anisolo. 95
30. Polimeri lineari ad alto peso molecolare delle alfa-olefine del tipo $R-CH-CH_2$, in cui R ha il suddetto significato, caratterizzati dal fatto che mostrano, quando frazionati per estrazioni successive con etere, esano ed eptano alla temperatura di ebollizione, la presenza di struttura regolare sindiotattica in tutte le frazioni costituite da macromolecole cristallizzabili. 100
31. Polimeri secondo rivendicazione 30 del propilene. 105
32. Materiali termoplastici contenenti una polialfa-olefina secondo rivendicazione 30. 110
33. Materiali termoplastici contenenti polipropilene secondo rivendicazione 31. 115
34. Articoli ed altri manufatti contenenti un alfa-olefina secondo rivendicazione 30. 120
35. Articoli ed altri manufatti contenenti polipropilene secondo rivendicazione 31. 120
36. Fibre, film ed altri oggetti contenenti un alfa-olefina secondo rivendicazione 30. 120
37. Fobre, film ed altri oggetti contenenti polipropilene secondo rivendicazione 31. 120