

REPUBBLICA ITALIANA

MINISTERO
DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 648220

— classe U 369 C 08 f

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Adolfo Zambelli e Italo Pasquon

Data di deposito: 17 febbraio 1961
Data di concessione: 27 ottobre 1962

**Sistemi catalitici adatti a promuovere la polimerizzazione
delle alfa-olefine a polimeri isotattici ad elevata regolarità sterica**

Il presente trovato si riferisce a nuovi sistemi catalitici e ad un procedimento per la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine mediante detti sistemi catalitici ed alti polimeri isotattici aventi elevata regolarità sterica.

Più particolarmente il presente trovato ha per oggetto l'impiego nella polimerizzazione delle alfa-olefine a polimeri isotattici di sistemi catalitici contenenti certi composti metallorganici bimetallici alogenati.

Sono noti sistemi catalitici costituiti da alogenuri cristallini di metalli di transizione, quali ad esempio tricloruro di titanio violetto e composti metallorganici dell'alluminio, particolarmente alluminio trialchili o dialchilmonoalogenuri oppure del berillio, 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 tetraalchilammonio, o di tetraalchilfosfonio.

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 cri-

stallinità, impiegando sistemi catalitici costituiti di titanio tricloruro violetto e alluminio monoalchildialogenuro, purché l'alluminio monoalchildialogenuro venga fatto reagire in opportuni rapporti con particolari composti donatori di elettroni contenenti azoto quali le trialchilammine, la piridina, e le acilammidi.

L'interesse di poter impiegare alluminio monoalchildialogenuri è evidente data la minore pericolosità ed il minor costo di questi composti rispetto agli alluminio dialchilmonoalogenuri.

Ulteriori ricerche hanno dimostrato che è possibile ottenere sistemi catalitici altamente stereospecifici per la polimerizzazione delle alfa-olefine, aggiungendo al titanio tricloruro violetto [modificazioni δ , γ — vedi G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei (8), 26, 155 (1959) — od altre modificazioni cristalline [ad es. δ — vedi G. Natta, Chim. Ind. 42, 1207 (1960)], anche contenenti in una soluzione solida altri alogenuri metallici, quale ad esempio l'alluminio tricloruro], il prodotto di reazione ottenuto mettendo a contatto una mole di alluminio monoalchildialogenuro 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.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla richiedente che, quale componente metallorganico nel sistema catalitico, pos-

sono anche venire impiegati composti del tipo.



In cui:

5 *M* rappresenta un metallo alcalino;
R ed *R'*, uguali o diversi tra loro, rappresentano un radicale alchilico contenente fino a 5 atomi di carbonio;

10 *X* rappresenta un atomo di alogeno, preferibilmente fluoro, bromo, o cloro;

X' rappresenta un atomo di idrogeno un atomo di alogeno oppure gruppo -CN.

15 Tali composti, che secondo la presente invenzione vengono usati quale componente metallorganico nel sistema catalitico, presentano indubbi vantaggi rispetto agli altri finora noti.

La loro pericolosità è infatti estremamente ridotta, trattandosi di composti decomponibili all'aria solo lentamente.

20 Il loro costo è molto basso poichè le modalità di preparazione sono estremamente semplici e le sostanze che servono alla loro preparazione sono facilmente reperibili sul mercato.

25 Inoltre i polimeri ottenuti, impiegando catalizzatori costituiti di composti metallorganici oggetto della presente domanda, e da $TiCl_3$ violetto, sono caratterizzati da 30 indici di isotatticità molto elevati, almeno uguali a quelli ottenuti con i sistemi catalitici più stereospecifici fin qui noti. Infine i composti metallorganici oggetto della presente invenzione, data la loro relativamente 35 scarsa reattività, sono meno sensibili alle impurezze presenti nel mezzo di reazione, di quanto non lo siano i composti metallorganici dell'alluminio fino ad ora impiegati.

40 Un metodo di preparazione estremamente semplice per ottenere i composti metallorganici oggetto del presente ritrovato consiste nel mescolare due moli di un dialogenuro di alluminio alchile con un molo di un alogenuro o di un idruro di un metallo alcalino, riscaldando susseguentemente 45 la miscela ottenuta a $70 + 150^\circ C$, fino alla omogeneizzazione.

50 Altri metodi di preparazione, ovviamente deducibili, si hanno mescolando negli opportuni rapporti stechiometrici un alluminio trialogenuro ed un alogenuro o un alchile di un metallo alcalino con un alluminio trialchile oppure con un monoalogeno di un alluminio dialchile oppure 55 con un dialogenuro di un alluminioalchile e così via.

60 In tutti i casi è sufficiente mescolare i reagenti negli opportuni rapporti stechiometrici e riscaldare fino a omogeneizzazione.

L'esistenza dei composti da noi impiegati e l'originalità del presente ritrovato, risulta evidente dai seguenti fatti sperimentali:

1) I composti metallorganici oggetto del presente ritrovato sono generalmente sostanze cristalline, i cui spettri di polveri ai raggi X sono diversi da quelli dei ben noti composti aventi formula generale $MA 1RX_3$.

2) Le reazioni che consentono di ottenere i composti metallorganici oggetto del presente ritrovato devono essere eseguite solamente secondo rapporti stechiometrici definiti ad ottenere il composto desiderato.

3) E' possibile eseguire le preparazioni a partire da composti diversi ottenendo sempre gli stessi risultati nella polimerizzazione; per di più partendo ad esempio da di alogenuri di alluminio alchile e alogenuro di un metallo alcalino, si può osservare che 80 nessuno dei composti di partenza, qualora sia impiegato da solo o in coppia con il $TiCl_3$, è atto, anche in piccola misura, a promuovere la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine. 85

La preparazione del sistema catalitico può essere effettuata portando a contatto, secondo un qualsiasi ordine di introduzione, i diversi componenti: è anche possibile preparare il composto $MA 1_2 RR' X_4 X'$ in presenza dell'alogenuro di metallo di transizione che si intende impiegare come costituente del sistema catalitico. 90

Un ulteriore oggetto del presente trovato è un procedimento di polimerizzazione di un'alfa-olefina a polimeri ad alto indice di isotatticità caratterizzato dal fatto che viene effettuata in presenza di un sistema catalitico costituito da un alogenuro di un metallo di transizione ed un composto del tipo 100



in cui:

M, *R*, *R'*, *X* ed *X'* hanno il suddetto significato. 105

La polimerizzazione può essere condotta sia in presenza che in assenza di un diluente liquido. Quale diluente può essere utilizzato un idrocarburo alifatico o aromatico oppure lo stesso monomero allo stato liquido. 110

I limiti di temperatura entro cui si può fare avvenire convenientemente la polimerizzazione son assai ampi, da $0^\circ C$ a $+ 150^\circ C$, preferibilmente si opera tra $+ 20$ e $+ 110^\circ C$. 115

I polimeri ottenuti mediante il suddet- 120

to procedimento possono trovare impiego nella produzione di fibre, films, manufatti di vario genere etc.

Allo scopo di illustrare il presente ritrovato riportiamo alcuni esempi non limitativi.

ESEMPIO 1

In un reattore di acciaio inossidabile da 500 cm³ termostato a 70°C e munito di agitatore, si introducono:

0,5 g di $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_3$ (Preparato miscelando a secco 0,113 g KCl con 0,387 g Al $(C_2H_5)_2Cl_2$ e riscaldando per 15 minuti a 80-100°C)

0,2 g di $TiCl_3$ violetto [modificazione δ contenente 4,6% di Al come $AlCl_3$ in soluzione solida - vedi: G. Natta Chim. Ind. 42 1207 (1960)]

100 cm³ di toluolo
quindi si immette propilene fino a raggiungere una pressione di 4 atm.

Dopo 5 ore (durante le quali la polimerizzazione è decorsa in caduta di pressione) si ottengono 17 g di polipropilene altamente cristallino ai raggi X, avente viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C di 3,5.

Il prodotto ottenuto contiene 2% di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione, 1,5% di polimero estraibile con n-eptano all'ebollizione e 96,5% di polipropilene isotattico (insolubile in n-eptano all'ebollizione).

Operando nelle stesse condizioni ma preparando il composto $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_3$ miscelando a secco 0,113 g KCl, 0,203 g $AlCl_3$ e 0,184 g di Al $(C_2H_5)_2Cl$ per riscaldamento a 70-80°C protratto per 1 ora, si ottengono 16 g di polimero avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 3,6, contenente l'1,9% di estratto etereo, l'1,6% di estratto eptanico e 96,5% di prodotto insolubile in n-eptano bollente.

ESEMPIO 2

In un reattore da 500 cm³ termostato a 80°C munito di agitatore si introducono:

1,5 g di $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_3$
0,4 g di $TiCl_3$ violetto (modificazione δ)
toluene 100 cm³

si satura il solvente con propilene fino a raggiungere la pressione di 2 atm.

Dopo 3 ore e 30' si ottengono 15 g di polipropilene avente viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 1,98, costituito per il 1,8% da una frazione estraibile con etere, per il 7,5% da stereo-

blocchi estraibili con n-eptano bollente, per il 90,7% da polipropilene isotattico insolubile in n-eptano all'ebollizione.

ESEMPIO 3

65

Nel reattore descritto nell'esempio 1, mantenuto alla temperatura di 70°C si introducono.

0,4 di $TiCl_3$ violetto (modificazione γ contenente circa 1% di Al sotto forma di $AlCl_3$ in soluzione solida)

1,5 g di $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_3$

100 cm³ di toluolo anidro

quindi si introduce propilene fino a raggiungere la pressione di 2 atm.

Dopo 4 ore si ottengono 12 g polimero avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 2,1 contenente 2% di prodotto estraibile con etere etilico alla ebollizione, 7,3% di stereoblocchi estraibili con n-eptano alla ebollizione e 90,7% di polimero insolubile in n-eptano all'ebollizione.

ESEMPIO 4

85

Nel reattore descritto nell'esempio 1, mantenuto ad una temperatura di 70°C, si introducono

0,7 g di $NaAl_2(C_2H_5)_2Cl_3$

0,2 g di $TiCl_3$ violetto (modificazione δ)

200 cm³ di toluolo.

Quindi si introduce propilene fino a raggiungere una pressione di 2 atm.

Dopo 15 h (durante le quali la pressione viene mantenuta costante) si ottengono 5 g di polimero cristallino ai raggi X, avente una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 2,9.

Il prodotto contiene 84% di polimeri isotattico insolubile in n-eptano all'ebollizione, 10% di polimero estraibile con n-eptano all'ebollizione, 6% di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione.

ESEMPIO 5

Nel reattore descritto nell'esempio 1, termostato a 70°C s'introducono:

0,9 g di $TiCl_3$ violetto (modificazione δ)

1,5 g di $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_3$

250 cm³ di n-eptano

82 g di butene-1

Dopo 24 h si ottengono 60 g di polibutene isotattico avente viscosità intrinseca di 3,7 (misurata in tetralina a 135°C) costituito per il 95% di prodotto insolubile in etere etilico all'ebollizione.

ESEMPIO 6

Nel reattore descritto nell'esempio 1, termostato a 50°C, si introducono:

- 5 100 g di propilene
- 0,4 di $TiCl_3$ violetto (modificazione δ)
- 1,5 g di $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_5$

10 Dopo 5 h si ottengono 50 g di polimero avente viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, di 4,3, costituito per 1,5% di estratto etero, 2% di estratto eptanico, 96,5% di residuo all'estrazione eptanica.

ESEMPIO 7

20 Si sono eseguite polimerizzazione del propilene in svariate condizioni e impiegando $TiCl_3$ violetto (modificazione δ) con i seguenti composti metallorganici:

- 25 $NaAl_2(C_2H_5)_2Cl_4F$
- $NaAl_2(C_2H_5)_2Br_4Cl$
- $KAl_2(C_2H_5)_2Br_4Cl$
- $KAl_2(C_2H_5)_2Cl_4Br$

I risultati ottenuti in queste prove sono riportati in tabella 1.

TABELLA 1

$TiCl_3 \delta$ g	Metallorganico	t°C	Solvente cm ³ 150	P. atm.	Estr. etero %	Estr. eptanico %	Res. eptanico %
0,2	$NaAl_2(C_2H_5)_2Cl_4F$: 1,2 g	60	clorobenzolo	4	8	10	82
0,3	$NaAl_2(C_2H_5)_2Br_4Cl$: 3 g	70	benzolo	4	2	10	97
0,5	$KAl_2(C_2H_5)_2Br_4Cl$: 5 g	70	toluolo	4	1	1	98
0,2	$KAl_2(C_2H_5)_2Cl_4Br$: 1,5 g	40	clorobenzolo	4	—	—	100

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

RIVENDICAZIONI

1) Sistema catalitico, atto a promuovere la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine a polimeri isotattici ad elevata regolarità sterica, caratterizzato dal fatto di essere costituito da un alogenuro di un metallo di transizione od un composto metallorganico del tipo

10



in cui:

M rappresenta un metallo alcalino;

R e R' uguali o diversi tra loro, rappresentano un radicale alchilico contenente fino a 5 atomi di carbonio;

X rappresenta un atomo di alogeno

X' rappresenta un atomo di idrogeno, un alogeno oppure -CN.

2) Sistema catalitico secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'alogenuro del metallo di transizione è tricloruro di titanio violetto cristallino.

3) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il metallo alcalino è scelto nel gruppo consistente da potassio e sodio.

4) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 3, caratterizzato dal fatto che R e/o R' rappresenta un radicale etilico.

5) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che X è scelto nel gruppo consistente da F, Cl e Br.

6) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 5, caratterizzato dal fatto che X' è scelto nel gruppo consistente da H, F, Cl, Br e gruppo -CN.

7) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui il componente metallorganico è un composto avente la formula $K Al_2 (C_2H_5)_2 Cl_5$

8) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui il componente metallorganico è un composto avente la formula $Na Al_2 (C_2H_5)_2 Cl_5$

9) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui il componente metallorganico è un composto avente la formula $Na Al_2 (C_2H_5)_2 Cl_4 F$

10) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui il componente metallorganico è un composto avente la formula $Na Al_2 (C_2H_5)_2 Br_4 Cl$

11) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui il componente metallorganico è un composto avente la formula $K Al_2 (C_2H_5)_2 Br_4 Cl$

12) Sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui il componente metal-

lorganico è un composto avente la formula $K Al_2 (C_2H_5)_2 Cl_4 Br$

13) Procedimento di preparazione di un sistema catalitico del tipo rivendicato da 1 a 12, caratterizzato dal fatto che si aggiunge all'alogenuro del metallo di transizione il componente metallorganico ottenuto mescolando nei rapporti stechiometrici per ottenere il composto desiderato, almeno un composto metallorganico di alluminio con un composto di un metallo alcalino, o riscaldando susseguentemente la miscela ottenuta ad una temperatura compresa tra 70° e 150°C fino all'omogeneizzazione.

14) Procedimento secondo rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico di alluminio è scelto nel gruppo consistente da monoalogenuro di alluminio dialchile, dialogenuro di alluminioalchile e alluminiotrialchile.

15) Procedimento secondo rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico dell'alluminio è scelto nel gruppo consistente da dicloruro di alluminio monoetile, di bromuro di alluminio monoetile, monocloruro di alluminio dietile, monobromuro di alluminio dietile e alluminio-trietile.

16) Procedimento secondo rivendicazioni 13 a 15, caratterizzato dal fatto che il composto del metallo alcalino è scelto nel gruppo consistente da un alogenuro ed un alchile di un metallo alcalino.

17) Procedimento secondo rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il composto del metallo alcalino viene scelto nel gruppo consistente da bromuro di potassio, cloruro di sodio e fluoruro di sodio.

18) Procedimento di polimerizzazione stereospecifica di una alfa-olefina a polimeri isotattici ad elevata regolarità sterica, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra 0° e 150°C, preferibilmente tra +20° e +110°C, in presenza di un sistema catalitico secondo rivendicazioni 1 a 12.

19) Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un diluente.

20) Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che il diluente è scelto nel gruppo consistente da idrocarburo alifatico e idrocarburo aromatico.

21) Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato toluolo.

120

- 22) Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 19, caratterizzato dal fatto che quale diluente viene impiegato lo stesso monomero allo stato liquido.
- 5 23) Polimeri delle alfa-olefine ottenuti secondo il procedimento rivendicato in 18.
- 24) Polipropilene secondo rivendicazione 23.
- 10 25) Polibutene secondo rivendicazione 23.
- 26) Articoli contenenti poliolefine secondo rivendicazione 23.
- 27) Articoli contenenti polipropilene secondo rivendicazione 24.
- 28) Articoli contenenti polibutene secondo rivendicazione 25. 15
- 29) Fibre, film ed altri manufatti di poliolefine secondo rivendicazione 26.
- 30) Fibre, film ed altri manufatti di polipropilene secondo rivendicazione 27.
- 31) Fibre, film ed altri manufatti di polibutene secondo rivendicazione 28. 20

Prezzo L. 200