

fa-olefine. Uno di questi metodi consiste nell'effettuare la polimerizzazione in presenza di idrogeno. Questo metodo, pur fornendo interessanti risultati, presenta l'inconveniente che, operando con alcuni catalizzatori appartenenti alle classi sopra indicate, si provoca, oltre alla riduzione di peso molecolare, una sensibile diminuzione della velocità di polimerizzazione e della stereospecificità del processo.

Un altro metodo per la regolazione del peso molecolare si basa sull'impiego di composti metallorganici dello zinco. Questo metodo consente di ottenere ottimi risultati qualora la polimerizzazione venga effettuata in presenza di sistemi catalitici preparati, ad esempio, da $\alpha\text{-TiCl}_3$ e alluminio trietile. Se si impiegano catalizzatori preparati da alluminio dietilmonoclogenuri e tricloruri di titanio, ottenuti per riduzione del tetracloruro di titanio con alluminio o con composti metallorganici di alluminio, l'uso di zinco dialchili causa una notevole riduzione della stereospecificità.

Altri metodi si basano sull'impiego di alogenuri di alchile o di acidi alogenidrici impiegati in condizioni anidre. L'uso di questi composti provoca però riduzioni molto sensibili della velocità di polimerizzazione e delle rese di polimero ottenibili rispetto alla quantità di catalizzatore impiegato.

È stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che è possibile regolare il peso molecolare nelle polimerizzazioni delle alfa-olefine, in presenza di sistemi catalitici ste-

reospecifici preparati da composti metallorganici di metalli appartenenti ai gruppi II A e III A e da composti di metalli di transizione dei gruppi IV e V del sistema periodico secondo Mendoleeff, effettuando la polimerizzazione in presenza di idruri o idruri complessi di metalli alcalini. Il peso molecolare del polimero ottenuto é dipendente alla quantità dell'idruro del metallo alcalino, e particolarmente aumentando la quantità di idruro si abbassa il peso molecolare del polimero ottenuto.

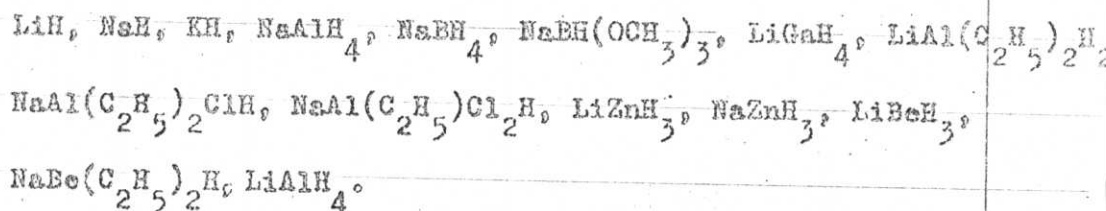
E' stato inoltre trovato che, allo scopo di mantenere un'elevata stereospecificità nelle polimerizzazioni sopra indicate, é conveniente aggiungere, all'idruro o all'idruro complesso del metallo alcalino, un alogenuro di un elemento appartenente al III gruppo A, al IV gruppo A o al V gruppo A del sistema periodico suddetto.

In particolare é stato trovato che é possibile regolare il peso molecolare nelle polimerizzazioni altamente stereospecifiche del propilene o del butene-1, effettuate in presenza di catalizzatori preparati da triclorigeni di titanio o di vanadio violetti e da composti metallorganici di alluminio, aggiungendo al sistema catalitico una miscela di idruri o idruri complessi di metalli alcalini e di composti alogenati di elementi appartenenti al III gruppo A, al IV gruppo A o al V gruppo A del sistema periodico.

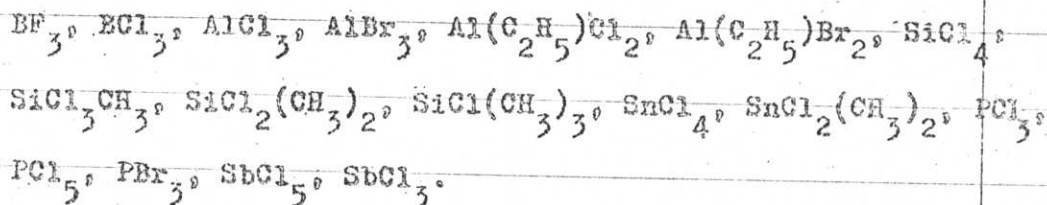
L'idruro del metallo alcalino e il composto alogenato possono

essere aggiunti separatamente al sistema catalitico, oppure possono essere fatti reagire previamente tra di loro e la miscela ottenuta può essere poi aggiunta al sistema catalitico che promuove la polimerizzazione.

Tra gli idruri di metalli alcalini che possono essere impiegati nel processo oggetto di questo trovato, citiamo, ad esempio, i composti corrispondenti alle formule:



Tra i composti alogenati che vengono impiegati allo scopo di mantenere un'elevata stereospecificità, citiamo, ad esempio, quelli corrispondenti alle formule:



Preferibilmente vengono impiegate le miscele di sodio idruro e cloruro di alluminio, oppure LiAlH_4 e dimetildiclorosilano. I primi due composti possono essere aggiunti separatamente nell'apparecchiatura in cui si effettua la polimerizzazione, oppure si può far reagire previamente, con il sodio idruro, il cloruro di alluminio; ad esempio macinando insieme, in sospensione idrocarburica, i due composti. La sospensione così ottenuta può essere poi aggiunta al sistema catalitico costituito, ad esempio, da triclorigerato di titanio

Mario Capasso
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
MONTecatini
Mario Capasso



violetto e composti metallorganici di alluminio.

Nel caso che si voglia effettuare la polimerizzazione del propilene in presenza di catalizzatori preparati da alluminio dialchilmonoslogenuri e tricloruro di titanio violetto, preparato per riduzione del $TiCl_4$ con alluminio o composti alluminio alchilici, si ottengono notevoli riduzioni del peso molecolare, impiegando miscele di sodio idruro e cloruro di alluminio in quantità pressoché paragonabili al peso di tricloruro di titanio impiegato.

I migliori risultati, come si può rilevare dagli esempi, si ottengono impiegando l'idruro o l'idruro complesso di metalli alcalini, in rapporti molari compresi tra 1 e 10 rispetto alla quantità di alogenuro.

L'aggiunta dell'alogenuro dell'elemento appartenente al gruppo III A, IV A o V A, non soltanto impedisce una diminuzione di stereospecificità del sistema catalitico, ma in alcuni casi (vedi tabelle 1 e 2), aumenta sensibilmente la stereospecificità rendendo possibile la preparazione di polipropileni ad elevatissima cristallinità ed aventi oltre il 90% di polimero non estraibile con n-eptano bollente. Dagli esempi e particolarmente dalle tabelle 1, 2 e 3 si può inoltre constatare come sia possibile, variando opportunamente la quantità di idruro metallico ed il rapporto molare tra questo e l'alogenuro metallico, variare, entro limiti molto ampi, l'attività del catalizzatore impiegato nella polimerizzazione del-

l'alfa-olefina ed il peso molecolare del polimero ottenuto.

I polimeri prodotti secondo il presente trovato hanno proprietà termoplastiche e possono servire alla preparazione di fibre, film ed altri manufatti ottenibili da materiali termoplastici.

I seguenti esempi sono illustrativi e non limitativi.

Esempio 1

In un'autoclave oscillante della capacità di circa 1 litro, preriscaldata alla temperatura di 75°C, viene introdotta, in atmosfera di azoto, una sospensione contenete in 300 cm³ di n-eptano anidro, g 1,1 di $Al(C_2H_5)_2Cl$, g 0,33 di tricloruro di titanio (ottenuto per riduzione di $TiCl_4$ con polvere di alluminio e contenete circa il 25% in moli di $AlCl_3$ coeristallizzato), g 0,35 di $LiAlH_4$ e g 1,6 di $(CH_3)_2SiCl_2$. Si aggiunge, agitando, propilene gassoso sino ad una pressione di 5 atm e si mantiene costante questa pressione per 5 ore. Al termine si allontana il propilene gassoso non polimerizzato, si aggiungono 400 cm³ di miscela metanoloacetone (1:1) e si filtra il polimero ottenuto. Dopo essiccamento si ottengono g 144 di una polvere bianca molto suddivisa. La viscosità intrinseca, determinata in tetraidronaftalina a 135°C, risulta essere di 1,7. Il 91% del polimero non è estraibile con n-eptano bollente e presenta, all'esame con i raggi X, una cristallinità molto elevata.

Se la prova viene ripetuta nelle medesime condizioni, ma sen-

za l'aggiunta (alla sospensione contenente l'alluminio dietilmonocloruro ed il tricloruro di titanio) del LiAlH_4 e $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, si ottengono g 140 di polipropilene avente una viscosità intrinseca, determinata in tetraidronaftalina, a 135° , di 4,4. L'88% del polimero non è estraibile con n-eptano bollente.

Esempio 2

L'esempio 1 viene ripetuto, ma alla sospensione, contenente l'alluminio dietilmonocloruro ed il tricloruro di titanio, vien aggiunto soltanto il LiAlH_4 (g 0,35). Dopo 5 ore di polimerizzazione a 75°C e 5 atm di propilene, si ottengono g 201 di polipropilene avente una viscosità intrinseca di 1,6 ed una frazione di polimero non estraibile con n-eptano bollente pari al 71% in peso.

Esempio 3

g 14,4 di NaH dispersi in 150 cm^3 di n-eptano anidro e g 15,3 di AlCl_3 anidro vengono macinati a 20°C per circa 50 ore in un mulino a palle costruito in acciaio inossidabile e della capacità di 1 litro.

Dalla fine sospensione di colore grigio, così ottenuta, vengono prelevati $7,5\text{ cm}^3$ ed aggiunti ad una sospensione contenente g 0,33 di tricloruro di titanio (del tipo specificato nell'esempio 1) e g 1,1 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in 300 cm^3 di n-eptano.

Il catalizzatore è stato quindi introdotto, in atmosfera di azoto, in un'autoclave oscillante di acciaio inossidabile

della capacità di 1 litro e preriscaldato alla temperatura di 75°C. Si aggiunge poi, agitando, propilene gassoso sino ad una pressione di 5 atm e si mantiene costante questa pressione per 5 ore. Al termine, si allontana tutto il propilene non polimerizzato, si aggiungono circa 400 cm³ di miscela metanolo-acetone (1:1) e si filtra il polimero ottenuto. Dopo essiccamento si pesano g 20 di polipropilene altamente cristallino all'esame con i raggi X. Il polimero risulta per oltre il 95% non estraibile con n-eptano bollente e possiede una viscosità intrinseca (determinata in tetraidronaftalina a 135°) di 1,4.

Esempio 4

Si procede secondo quanto descritto nell'esempio precedente impiegando, come regolatore di peso molecolare, una sospensione ottenuta macinando g 17,2 di NaH (titolo gas volumetrico= 80% circa) e g 15,3 di AlCl₃ in 150 cm³ di n-eptano anidro a temperatura ambiente per 30 ore circa.

E' stata effettuata una serie di prove variando la quantità della sospensione macinata di NaH e AlCl₃ aggiunta al sistema catalitico Al(C₂H₅)₂Cl/TiCl₃ e determinando le corrispondenti variazioni sulla velocità, stereospecificità della polimerizzazione e sulla viscosità intrinseca del polipropilene ottenuto.

In tabella 1 la velocità di polimerizzazione è espressa in grammi di polimero ottenuto in un'ora impiegando un grammo

Montecatini
Montecatini
Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
viale Scipione
Manico Scipione



di triclorigerato di titanio (del tipo già specificato nell'esempio 1). Come misura della stereospecificità del processo di polimerizzazione è stata considerata la percentuale in peso di polimero insolubile in eptano bollente. La viscosità intrinseca è stata determinata in tetralina a 135°C. Tutte le prove della durata di 5 ore ciascuna sono state effettuate ad una pressione costante di propilene di 5 atm; alla temperatura di 75°C ed impiegando, come catalizzatore, g 1,1 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e g 0,33 di triclorigerato di titanio in cm^3 300 di n-eptano.

TABELLA 1

Na H moli	AlCl_3 moli	g polimero g titanio-ora	(%)	% in peso (sul polipropilene totale) di polimero non estraibile con n-eptano bollente.
0	0	80	4,4	91,0
0,005	0,001	43	2,8	93,5
0,01	0,002	36	2,3	94,2
0,015	0,003	15	1,9	94,8
0,02	0,004	12	1,8	96,2
0,03	0,006	8,5	1,4	95,5
0,06	0,012	7,5	1,2	92,5

Esempio 5

In questo caso, come regolatore di peso molecolare, si impiega una sospensione eptanica, ottenuta macinando g 24,1 di NaH

(titolo 80%) e g 15,3 di AlCl_3 anidro, in 200 cm^3 di n-eptano, per 30 ore a temperatura ambiente in mulino a palle di acciaio inossidabile. Le condizioni adottate nelle varie prove di polimerizzazione, elencate in tabella 2, sono le medesime di quelle specificate nell'esempio 4.

TABELLA 2

NaH- moli	AlCl_3 moli	g polimero g titanio tricloru- ro-ora	(η)	% in peso (sul polipropi- lene totale) di polimero non estraibile con n-ep- tano bollente
0,0077	0,0011	42	3	95,2
0,01	0,0014	40	2,6	93,4
0,015	0,0021	29	2,2	93,5
0,02	0,0029	28	1,9	93,1
0,03	0,0043	25	1,7	92,2
0,05	0,0071	20	1,6	91,0

Esempio 6

Si prepara una sospensione macinando, per 30 ore circa a temperatura ambiente, g 30,9 di NaH (titolo 80% circa) e g 15,3 di AlCl_3 in 250 cm^3 di n-eptano anidro. Le prove effettuate con questa sospensione, impiegando le condizioni di polimerizzazione ed il sistema catalitico già descritti negli esempi precedenti, sono riportate in tabella 3.

TABELLA 3

NaH- moli	AlCl ₃ moli ³	g polimero g titanio tricloruro ora	(%)	% in peso (sul polipropilene totale) di polimero non estraibile con n-eptano bollente.
0,01	0,0011	50	2,5	91
0,02	0,0022	38	2,0	90,8
0,025	0,0028	33	1,8	90,5
0,03	0,0033	30	1,5	90,2
0,04	0,0044	28	1,3	89,2

Esempio 7

g 0,25 di LiH e g 2,1 di AlCl₃ vengono mantenuti a ricadere in etere etilico anidro per circa 2 ore. Si allontana poi tutto l'etere a pressione ridotta di 0,02 mmHg e si riprende il prodotto grigio pulverulento con 50 cm³ di benzolo anidro. Questa sospensione, insieme con una sospensione contenete, in 250 cm³ di n-eptano, g 1,1 di Al(C₂H₅)₂Cl e g 0,33 di tricloruro di titanio (del tipo già precisato nell'esempio 1), viene introdotta in autoclave della capacità di 1 litro, in atmosfera di azoto. La polimerizzazione del propilene viene, come già descritto, effettuata alla temperatura di 75°C e ad una pressione costante di 5 atm. Dopo 5 ore si sono ottenuti g 19 di polipropilene altamente cristallino, contenente il 78% di polimero insolubile in eptano bollente. La viscosità intrinseca risulta essere di 1,2.

Esempio 8

L'esempio 1 viene ripetuto, ma, in questo caso, anziché il dimetildiclorosilano, si impiega una soluzione contenente g 0,8 di BCl_3 in 20 cm^3 di toluolo anidro. Si ottengono g 8,5 di polipropilene avente una viscosità intrinseca di 2,8 ed un contenuto di polimero non estraibile con n-eptano bollente, pari all'85,2% in peso del polimero totale.

Esempio 9

Si procede come nell'esempio precedente, impiegando anziché il BCl_3 , g 0,15 di PCl_5 . Si sono ottenuti g 35,3 di polipropilene avente una viscosità intrinseca di 1,9 ed un contenuto di polimero non estraibile con n-eptano bollente, corrispondente all'82% in peso del polimero totale.

Esempio 10

Si procede come nell'esempio 1, ma si impiegano, anziché il dimetildiclorosilano, g 0,2 di SbCl_5 . Si ottengono g 50 di polipropilene avente una viscosità intrinseca di 1,75. La frazione di polimero non estraibile con n-eptano bollente corrisponde all'86,5% del polimero totale.

RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento di polimerizzazione delle alfaolefine in presenza di catalizzatori stereospecifici, preparati da composti metallorganici di metalli appartenenti al II gruppo A o al III gruppo A del sistema periodico e composti di metalli di transizione del IV o V gruppo del sistema periodico,

Walter R. Miller
MONTEDISON
Società per la ricerca e lo sviluppo chimico
Mario Lepori

caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un idruro e idruro complesso di un metallo alcalino e che il peso molecolare dei polimeri ottenuti viene regolato con la quantità introdotta di detto idruro.

- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che all'idruro o all'idruro complesso del metallo alcalino viene aggiunto un alogenuro di un elemento appartenente al III gruppo A, al IV gruppo A oppure al V gruppo A del sistema periodico.
- 3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che quale alfa-olefina viene impiegato il propilene.
- 4) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 3, caratterizzato dal fatto che quale idruro di metallo alcalino viene impiegato l'idruro di sodio.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 3, caratterizzato dal fatto che quale idruro alcalino viene impiegato l'idruro di litio.
- 6) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 3, caratterizzato dal fatto che quale idruro complesso di un metallo alcalino viene impiegato l'idruro di litio-alluminio.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che quale alogenuro viene impiegato un cloruro.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato

- dal fatto che viene impiegato il dimetildiclorosilano.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il cloruro di alluminio.
 - 10) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tricloruro di boro.
 - 11) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il pentacloruro di fosforo.
 - 12) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il pentacloruro di antimonio.
 - 13) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico viene impiegato il monocloruro di alluminio dietile.
 - 14) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che quale composto di metallo di transizione viene impiegato il tricloruro di titanio.
 - 15) Procedimento secondo rivendicazione 3 effettuato in presenza di un catalizzatore preparato da $TiCl_3$ violetto e $Al(C_2H_5)_2Cl$, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di NaH e $AlCl_3$.
 - 16) Polimeri di alfa olefine ottenuti secondo il procedimento soprarivendicato.
 - 17) Polimeri stericamente ordinati di alfa-olefine secondo

la rivendicazione 16.

18) Polipropilene secondo la rivendicazione 16.

19) Materiali termoplastici contenenti polimeri secondo rivendicazione 17.

20) Materiali termoplastici contenenti polipropilene secondo rivendicazione 18.

21) Fibre, film ed altri manufatti secondo rivendicazione 19

22) Fibre, film ed altri manufatti secondo rivendicazione 20.

Milano, il 18 MAG. 1961

GC/spi



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Valentino Pirelli *Mario Scapellato*



l'Ufficiale Rogante

[Handwritten signature]