

20994-081

Examiner	Examiner	
Scant	Vo	C
228	A	Class
u 406		08 f

15 GEN 1963

~~CONFIDENTIAL~~

61

1 Z Z O

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
DI POLIPROPILENE SINDIOATTATTICO

John Fong - Matta finis, Zambelli, Rodolfo
e Pasquon d'Italia

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

MICRO - FILM

1 OTT. 1964

K

Annotazioni speciali

Data di concessione

29 GEN. 1964

IL DIRETTORE
F. M. ANSELMI

✓ ✓ C



20994-611
6500047 U.406

Descrizione del trovato avente per titolo :

"Procedimento per la preparazione di polipropilene sindiotattico"

a nome : MONTICASSINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione, mediante polimerizzazione anionica coordinata del propilene, di polipropilene mostrante cristallinità dovuta soltanto a struttura sindiotattica.

In un precedente brevetto a nome della richiedente si è descritto un procedimento cromatografico di separazione mediante il quale è possibile isolare e separare da un polimero grezzo di propilene una frazione costituita da macromolecole contenenti struttura sindiotattica.

Per "sindiotattico" si intende una struttura regolare testa coda, in cui unità monomeriche con configurazioni stereiche enantiomorfe degli atomi di carbonio asimmetrici si succedono regolarmente in modo alternato.

Si è ora, secondo la presente invenzione, constatato che è possibile ottenere selettivamente, mediante l'impiego di catalizzatori ottenuti a partire da particolari composti di vanadio, alogenati o meno, e composti metallorganici dell'aluminio, contenenti almeno un atomo di alogeno, polimeri del propilene mostranti cristallinità dovuta alla presenza di so-

le molecole contenenti struttura sindiotattica, cioè polimeri sostanzialmente non rivelanti cristallinità dovuta a micromolecole a struttura isotattica.

Si è, in particolare, constatato che i migliori risultati si ottengono con sistemi catalitici costituiti dal prodotto di reazione, ottenute a temperature inferiori a 0°C e solubile in idrocarburi, tra : a) un composto di vanadio privo di alogeni, particolarmente triacetilacetato di vanadio e un composto metallorganico di alluminio contenente alogeni, avente formula generale AlRX_2 o $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$, in cui R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o cicloalchilico avente fino a 10 atomi di carbonio e X è un alogeno scelto tra fluoro e cloro; oppure tra : b) un composto di vanadio alogenato, scelto preferibilmente tra tetracloruro e pentafluoruro di vanadio e un composto metallorganico di alluminio della formula generale $\text{AlR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{X}$ o $\text{Al}_2\text{R}_2^{\text{I}}\text{R}_3^{\text{II}}\text{X}$ dove R^{I} ed R^{II} sono gruppi alchilici, arilici, alchilarilici e cicloalchilici aventi fino a 10 atomi di carbonio e X è lo stesso alogeno, scelto tra cloro e fluoro, che è legato al composto di vanadio.

Quando il catalizzatore è ottenuto a partire da triacetilacetato di vanadio e un composto metallorganico di alluminio della formula AlRX_2 è particolarmente vantaggioso effettuare la preparazione del catalizzatore stesso in presenza di una base forte di Lewis scelta preferibilmente dal gruppo

costituito da : piridina, tetraidrofurano, esametilfosforamide, fonfine di- o tri-sostituite, ammine di- o tri-sostituite.

La quantità di complessante aggiunta può variare tra 0,25 e 0,5 moli per mole di composto metallorganico, mentre il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di vanadio può variare tra 8 e 20; preferibilmente esso viene tenuto uguale a 10.

Quando invece il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra triacetilacetato di vanadio e alluminioalchil-sesquialogenuro il rapporto atomico Al/V deve essere uguale almeno a 5.

La presenza di una base di Lewis in funzione di complessante è molto utile, anche se non indispensabile, anche quando il catalizzatore è ottenuto a partire da alogenuri di vanadio.

In questo caso tuttavia è opportuno scegliere il complessante tra le basi deboli di Lewis, cioè tra quelle basi che presentano un calore di complessazione con il composto metallorganico inferiore a 12.000 calorie per mole di composto metallorganico. Si può, ad esempio, impiegare uno dei composti appartenenti alla classe costituita da : anisolo, diisopropil-tere, diisobutiltere, difenilsolfuro, difenilettere, tiofene, N N dietilanilina, benzofenone.

Il rapporto molare tra composto di vanadio e complessante è, in questo caso, preferibilmente tenuto uguale ad 1 mentre il

rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio può variare tra 2 e 20. I migliori risultati si ottengono, tuttavia, quando questo rapporto vale 5.

Per ottenere un polipropilene grezzo rivelante cristallinità dovuta alla sola struttura sindiotattica è opportuno effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a bassa temperatura, cioè al di sotto di 0°C, preferibilmente a temperature comprese tra -30 e -100°C.

La polimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente inerte come mezzo di polimerizzazione, p.es. in presenza di idrocarburi alifatici o aromatici o loro miscele oppure anche in assenza di solventi inerti impiegando come solvente il monomero stesso allo stato liquido.

Operando secondo il procedimento sopra descritto si ottengono polimeri di propilene rivelanti ad una analisi all'infrarosso le bande di assorbimento caratteristiche del polipropilene sindiotattico, mentre risultano assenti le bande caratteristiche delle eliche isotattiche ternarie.

Oltre alla banda di assorbimento caratteristica a $11,53 \mu$ risultano infatti presenti altre bande caratteristiche fra cui quella a 7,62, 7,91, 9,95 e $12,30 \mu$.

Negli spettri di diffrazione ai raggi X degli stessi polimeri sono presenti numerose righe caratteristiche della struttura sindiotattica tra cui particolarmente quelle corrispondenti a distanze reticolari di circa $7,25 \text{ \AA}$ (intensità medio-



forte) 5,3 Å (intensità forte) 4,3 Å (intensità forte). Risultava invece assente la riga corrispondente alla distanza reticolare di 6,3 Å, caratteristica del polipropilene isotattico.

L'indice di cristallinità dovuta a struttura sindiotattica presentato dal polimero grezzo viene definito dal cosiddetto "indice all'infrarosso di cristallinità" o "indice IR di cristallinità".

Questo indice viene arbitrariamente definito dal seguente rapporto

$$IR = \frac{A_{11,53} \cdot 100}{(A_{2,32} + A_{2,35})/2}$$

dove $A_{11,53}$ è l'assorbenza letta su una linea di base tracciata sulle due finestre vicine a circa 11,4 e 11,7 μ e $A_{2,32}$ e $A_{2,35}$ sono le assorbenze di due bande vicine prese come riferimento perché la loro intensità è pressoché indipendente dalla struttura e dallo stato fisico del polipropilene.

Si è in pratica constatato che i polimeri di propilene ottenuti secondo il processo della presente invenzione mostrano un indice IR di cristallinità per polimero sindiotattico superiore, e almeno uguale a 85.

Il polipropilene presentante struttura sindiotattica, ottenuto secondo la presente invenzione, può essere impiegato come materiale termoplastico e particolarmente in quei casi nei

quali interessi un'elevata elasticità.

Esso può essere impiegato anche per la produzione di fibre e pellicole aventi elevata elasticità ed elevati carichi di rottura.

Analogamente al polipropilene statico e ai copolimeri etilene-propilene può essere vulcanizzato, fornendo elastomeri dalle caratteristiche meccaniche migliori di quelle delle gomme non sature o degli elastomeri ottenuti da polisobutilene.

Gli esempi seguenti sono dati a solo titolo illustrativo e non limitativo dell'ambito della presente invenzione.

ESEMPIO 1

In un reattore di vetro termostato a -78°C , si introduce nell'ordine :

- 1) 150 cm^3 di toluolo
- 2) $0,00216$ moli di triacetilacetato di vanadio
- 3) $0,0054$ moli di $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ (rapporto $\text{Al/V} = 5$)
- 4) 130 cm^3 di propilene liquido

Dopo 15 ore, durante le quali si mantiene la temperatura a -78°C , si coagula con metanolo il contenuto del reattore ottenendo 4 g di polimero.

Questo prodotto, esaminato ai raggi X, risulta cristallino per la presenza di polipropilene sindiotattico. Il polimero non presenta cristallinità attribuibile a polipropilene isotattico. L'indice di cristallinità IR risulta uguale a 90.

ESSEMPI 2-3

Sono state eseguite prove di polimerizzazione nelle stesse condizioni dell'esempio 1 operando con gli stessi reagenti ivi indicati, ma impiegando come composti metallorganici anziché Alluminio etilsesquicloruro, Alluminio isobutil e Alluminio neopentilsesquicloruro con un tempo di polimerizzazione di 12 ore. Si sono ottenuti polimeri aventi indici IR di cristallinità per catene a struttura sindiotattica di 180 e 200, rispettivamente.

I polimeri ottenuti non presentano ai raggi X massimi di intensità attribuibili a cristallinità da polipropilene isotattico.

ESSEMPIO 4

In un reattore di vetro tarantato a -78°C si introducono nell'ordine :

- 1) 100 cm^3 di toluolo
- 2) 0,015 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ fatte reagire precedentemente con 0,007 moli di piridina
- 3) 130 cm^3 di propilene liquido.

Dopo aver lasciato che i reagenti si portino alla temperatura voluta (-78°C) si introducono 0,0015 moli di triacetilacetato di vanadio sciolto in 5 cm^3 di toluolo (rapporto Al/V = 10).

Dopo 23 ore, durante le quali si mantiene la temperatura a -78°C si coagula con metanolo il contenuto del reattore otto-

nondo 3,6 g di polimero.

Il polimero esaminato ai raggi X risulta cristallino per la presenza di polipropilene sindiotattico. Il prodotto non presenta cristallinità attribuibile al polipropilene isotattico. L'indice IR di cristallinità risulta uguale a 95.

ESEMPIO 5

Operando nelle stesse condizioni dell'esempio 4, si sono eseguite prove di polimerizzazione impiegando al posto della piridina 0,007moli rispettivamente di tetraidrofuro, di trimetilamina.

I polimeri ottenuti presentano unicamente cristallinità dovuta a struttura sindiotattica.

ESEMPIO 6

Sono state eseguite prove di polimerizzazione nelle stesse condizioni dell'esempio 4 operando con gli stessi reagenti ivi indicati, ma impiegando come composti metallorganici anziché Alluminio etildicloruro, Alluminio isobutil- e Alluminio neopentildicloruro con un tempo di polimerizzazione di 22 ore. Si sono ottenuti polimeri cristallini ai Raggi X solo per la presenza di polipropilene sindiotattico aventi indici di cristallinità IR di 185 e 200 rispettivamente.

ESEMPIO 7

In un reattore di vetro si introducono nell'ordine :

- 100 cm³ di toluolo

- 1×10^{-3} moli di tetracloruro di vanadio



1×10^{-3} moli di anisolo

Dopo aver raffreddato a -78°C , si introducono 5×10^{-3} moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (rapporto $\text{Al/V} = 5$).

Si introduce infine propilene liquido fino ad avere un aumento di volume di 100 cm^3 .

Dopo 20 ore, durante le quali si mantiene la temperatura a -78°C , si coagula con metanolo il contenuto del reattore, ottenendo 7 g di polimero.

Questo prodotto, esaminato ai raggi X, risulta cristallino per la presenza di polipropilene sindiotattico. Il polimero non presenta cristallinità attribuibile a polipropilene isotattico.

Operando nelle stesse condizioni indicate in questo esempio, ma a temperatura ambiente si ottiene un polimero totalmente amorfo.

ESEMPIO 8

Operando come nell'esempio precedente a -78°C , ma impiegando $0,00232$ moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (rapporto $\text{Al/V} = 3$) si ottengono dei polimeri sostanzialmente simili a quelli ottenuti nell'esempio 7.

ESEMPIO 9

In un recipiente di vetro da 250 cm^3 termostato a -78°C si introducono 10^{-3} moli di VOCl_4 o 10^{-3} moli di anisolo, sciolti in 100 cm^3 di toluolo.

Dopo 10 minuti di termostatazione si introducono $5 \cdot 10^{-3}$

noli di $Al(10\text{H}_9)_2Cl$ e quindi si condensa nel recipiente di polimerizzazione propilene fino ad un incremento di volume di 100 cm^3 . Dopo 14 ore si ottengono 2,5 g di polimero avente viscosità intrinseca in tetralina a $135^\circ C$ di 0,99.

Il polimero, esaminato ai raggi infrarossi presenta le bande di assorbimento caratteristiche del polipropilene sindiotattico mentre non sono visibili quelle del polipropilene isotattico. Analogamente, ai raggi X si notano soltanto i massimi di intensità caratteristici del polipropilene sindiotattico. L'indice IR di cristallinità per polimero sindiotattico è uguale a 150.

ESEMPIO 10

Operando come nell'esempio 9, ma impiegando $Al(\text{neopentile})_2Cl$ invece di $Al(10\text{H}_9)_2Cl$ si ottengono 2,5 g di polimero (avente una viscosità intrinseca di 0,78) che analizzato all'infrarosso presenta solo le bande di assorbimento caratteristiche del polipropilene sindiotattico, analizzato ai raggi X presenta i soli massimi di intensità caratteristici del polipropilene sindiotattico.

L'indice IR di cristallinità per polimero sindiotattico è uguale a 175.

ESEMPIO 11

In un recipiente di vetro da 250 cm^3 termoisolato a $-78^\circ C$ vengono introdotti :

- 100 cm^3 di n-oetano

10^{-3} moli di tetracloruro di vanadio

10^{-3} moli di anisolo

e $5 \cdot 10^{-3}$ moli di $\text{Al}(\text{is-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$.

Si introducono successivamente 120 cm³ di propilene liquido.

Dopo 19 ore durante le quali la temperatura viene mantenuta

a -78°C si ottengono 3 g di polimero.

Questo polimero rivela ai raggi X cristallinità dovuta alla

sola struttura sindiotattica. L'indice IR risulta uguale a

195, mentre la viscosità intrinseca, misurata in tetralina

a 135°C , è di 0,606.

ESEMPIO 12

Operando come nell'esempio precedente, ma impiegando $\text{Al}(\text{neo-}$

$\text{pentile})_2\text{Cl}$ in luogo di $\text{Al}(\text{is-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ si ottiene un polimero

avente una viscosità di 0,65 e un indice IR di cristallinità

di 195.

ESEMPIO 13

Operando come nell'esempio 11 si sono eseguite prove di po-

lipersolubilità mantenendo costanti tutti i reagenti eccettua-

to l'anisolo che viene volta a volta sostituito con 10^{-3} mo-

li di toluene, 10^{-3} moli di diisopropilotere, 10^{-3} moli di

di clorobenzene, 10^{-3} moli di benzofenone.

In tutti i casi si sono ottenuti polimeri la cui cristalli-

rità è dovuta unicamente a struttura sindiotattica.

ESEMPIO 14

Operando come nell'esempio 11 si sono eseguite prove di poli-

morizzazione ma impiegando al posto dell'anisole 10^{-3} moli
rispettivamente di piridina, trimetilamina, isochinolina, te-
traidrofurano, dimetilfosforamide.

Si sono ottenute solo tracce di polimeri completamente sac-
fi.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di polipropilene mostren-
te cristallinità dovuta sostanzialmente a macromolecole
contenenti struttura sindiotattica, caratterizzato dal
fatto che si polimerizza il propilene in presenza di un
sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione so-
lubile in idrocarburi, ottenuto a temperatura inferiore a
 0°C tra composti di vanadio alogenati e mono e composti
metallorganici di alluminio contenenti almeno un atomo di
alogeno.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato
dal fatto che si polimerizza il propilene in presenza di
un sistema catalitico ^(*) dal prodotto di reazione tra un com-
posto di vanadio privo di alogeni e un composto metallo-
ganico di alluminio avente formula generale AlR_2 e AlR_2X_3
in cui R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o
cicloalchilico avente fino a 10 atomi di carbonio e X è
un alogeno scelto tra cloro e fluoro.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 2 caratterizzato
dal fatto che si polimerizza propilene in presenza di un



sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra acetilacetato di vanadio e un composto metallorganico di alluminio avente formula generale $Al_2R_3Cl_3$ in cui R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o cicloalchilico avente fino a 10 atomi di carbonio.

- 4) Procedimento secondo le rivendicazioni 2 e 3 caratterizzato dal fatto che si polimerizza propilene in presenza di un sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra acetilacetato di vanadio e un composto metallorganico di alluminio avente formula generale $Al_2R_3Cl_3$ in cui R è un radicale etilico, isobutilico o neopentilico.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4 caratterizzato dal fatto che il rapporto atomico Al/V è almeno uguale a 5.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si polimerizza propilene in presenza di un sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra acetilacetato di vanadio e un composto metallorganico di alluminio avente formula generale $AlRX_2$ in cui R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o cicloalchilico avente fino a 10 atomi di carbonio e X è un alogeno scelto tra fluoro e cloro.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in presenza di una base forte di Lewis.

- 8) Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 7 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in presenza di una base forte di Lewis scelta dal gruppo costituito da :
piridina, tetraidrofurano, esametilfosforamide, fosfine di- e tri-sostituite, ammine di- e tri-sostituite.
- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni 6-8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in presenza di piridina.
- 10) Procedimento secondo le rivendicazioni 6-9 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra base di Lewis e composto metallorganico varia tra 0,25 e 0,5.
- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di vanadio varia tra 8 e 20.
- 12) Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 11 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di vanadio è uguale a 10.
- 13) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si polimerizza propilene in presenza di un sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra un composto alogenato di vanadio scelto tra tetracloruro e pentafluoruro e un composto metallorganico di alluminio dalla formula generale AlR^1R^2X o $Al_2R^1_2R^2_2X_3$ dove R^1 e R^2 sono un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico.

o cicloalchilico avente fino a 10 atomi di carbonio e X è lo stesso alogeno scelto tra cloro e fluoro, che è legato al composto di vanadio.

14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che si polimerizza propilene in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra tetracloruro di vanadio e un composto metallorganico di alluminio della formula generale $AlR'R''Cl$ dove R' e R'' sono un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o cicloalchilico avente fino a 10 atomi di carbonio.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 13 e 14 caratterizzato dal fatto che si polimerizza propilene in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra tetracloruro di vanadio e un composto metallorganico di alluminio della formula generale $AlR'R''Cl$ dove R' e R'' sono un gruppo etilico, isobutilico o neopentilico, R' o R'' essendo tra loro uguali.

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 13-15 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in presenza di una base debole di Lewis, il cui calore di complessazione con il composto metallorganico di alluminio è inferiore a 12000 calorie per mole di composto metallorganico.

17) Procedimento secondo le rivendicazioni 13-16 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in

presenza di una base debole di Lewis scelta dal gruppo costituito da : anisolo, diisopropilotere, difenilsolfuro, difenilotere, tiofene, NN dietilanilina, benzofenone.

18) Procedimento secondo le rivendicazioni 13-17 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene preparato in presenza di anisolo.

19) Procedimento secondo le rivendicazioni 16-18 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di vanadio e base di Lewis è uguale a 1.

20) Procedimento secondo le rivendicazioni 13-15 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metalorganico di alluminio e composto di vanadio è compreso tra 2 e 20.

21) Procedimento secondo la rivendicazione 20 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto metalloorganico di alluminio e composto di vanadio è uguale a 5.

22) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la preparazione del catalizzatore avviene a temperature comprese tra -30 e -100°C .

23) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature al di sotto di 0°C .

24) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 23 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -30 e -100°C .

- 25) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente scelto tra gli idrocarburi alifatici, aromatici o loro miscelo.
- 26) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 25 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di n-pentano.
- 27) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 25 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di toluolo.
- 28) Procedimento secondo la rivendicazione 25 caratterizzato dal fatto che come solvente si impiega il monomero stesso allo stato liquido.
- 29) Polipropilene mostrando cristallinità dovuta sostanzialmente a sole macromolecole contenenti struttura sindiotattica ottenuto secondo le rivendicazioni precedenti.
- 30) Pellicole, fibre e oggetti sagomati ottenuti dal polipropilene secondo la rivendicazione 30.
- 31) Prodotti vulcanizzati ottenuti dal polipropilene secondo la rivendicazione 30.
- (*) a pagina 12, riga 18, dopo la parola "catalitico" inserire: "costituito"

FC/pma - Milano, 22 NOV. 1961



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica