



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900128122
Data Deposito	27/06/1990
Data Pubblicazione	27/12/1991

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COPOLIMERI CRISTALLINI SINDIOTATTICI DEL PROPYLENE
--

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

"COPOLIMERI CRISTALLINI SINDIOTATTICI DEL PROPYLENE"

a nome HIMONT INCORPORATED di nazionalità americana, con sede
in 2801 Centerville Road - New Castle County - Delaware,
U.S.A..

27 GIU. 1990

* * * * *

2077 SA/90

La presente invenzione si riferisce a nuovi copolimeri cristallini del propilene a struttura essenzialmente sindiotattica ed al procedimento per la loro preparazione.

E' noto modificare il polipropilene isotattico introducendo durante la reazione di polimerizzazione piccole quantità di comonomeri, principalmente etilene ed 1-butene al fine di ottenere un polimero con punto di fusione abbassato adatto a formare film con migliorate caratteristiche di saldabilità.

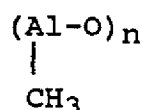
Da J.A.C.S. 1988, 110, 6255 è noto polimerizzare il propilene con un sistema catalitico ottenuto da un metallocene stereorigido di zirconio o hafnio, quale i dicloruri di isopropil(ciclopentadienil-1-fluorenil) Zr o Hf e da polimetilalluminossano, ottenendo polipropilene sindiotattico.

Nella domanda europea No. 88 119 801.4 viene descritta la preparazione di copolimeri cristallini a struttura isotattica del propilene con proporzioni minori di etilene, butene-1, 4-metilpentene-1, dotati di buone caratteristiche meccaniche.

che e bassa solubilità in xilene a 25°C, effettuata polimerizzando le olefine con catalizzatori ottenuti da composti stereorigidi e chirali dello zirconio quali etilene-bis-(4,5,6-tetraidroindenil)zirconio dicloruro e da composti polimetilallumossanici.

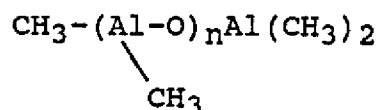
Si è ora inaspettatamente trovato che impiegando sistemi catalitici ottenuti da:

- a) un dicloruro di isopropil(ciclopentadienil-1-fluorenil)-zirconio o hafnio;
- b) un composto allumossanico di formula:



con n compreso fra 2 e 25

oppure



con n compreso fra 1 e 25

è possibile ottenere copolimeri essenzialmente sindiotattici del propilene con proporzioni minori di 1-butene, dotati di elevata cristallinità e buone proprietà meccaniche (molto simili all'omopolimero sindiotattico del propilene), aventi punto di fusione compreso fra 110°C e 140°C e limitata solubilità in xilene a freddo (frazione di polimero solubile in xilene a 25°C minore del 10%), effettuando la polimerizzazione dei monomeri in condizioni in cui il copolimero che si

forma ha composizione simile a quella della miscela dei monomeri presenti nella fase gas.

Si è trovato, e ciò costituisce un aspetto del tutto inatteso della presente invenzione, che la composizione dei copolimeri è simile a quella della miscela dei monomeri presenti nella fase gas quanto il contenuto di butene-1 di detta miscela è compreso nell'intervallo dal 2 al 10% in moli.

Operando nelle condizioni sopra indicate, si ottengono copolimeri con una distribuzione dei comonomeri omogenea. Ciò è dimostrato mediante ^{13}C -NMR: non si nota presenza dei segnali caratteristici delle sequenze di più unità buteniche. Per copolimeri essenzialmente sindiotattici si intendono i copolimeri aventi un contenuto in pentadi rrrr superiore a 85%.

La possibilità di ottenere i copolimeri dell'invenzione rappresenta un risultato del tutto inatteso in quanto polimerizzando comonomeri differenti da butene-1 quali etilene e 4-metilpentene-1 si ottengono copolimeri largamente solubili in xilene a 25°C .

La preparazione dei copolimeri impiegando i catalizzatori sopra indicati viene effettuata operando in fase liquida (in presenza di un solvente idrocarburico inerte oppure in propilene liquido), alimentando una miscela gassosa dei monomeri di composizione costante. La polimerizzazione viene

effettuata a temperature comprese fra -30 e 70°C , preferibilmente fra 20 e 30°C .

I copolimeri ottenuti operando nelle condizioni sopra indicate hanno viscosità intrinseca in tetralina a 135°C superiore a $0,2$ dl/g. Come già indicato, i copolimeri trovano applicazione principalmente nel campo dei film: ciò grazie alle elevate caratteristiche di saldabilità dei film da essi ottenuti.

I seguenti esempi sono riportati a titolo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

ESEMPI

Esempio 1

Sintesi del polimetilallumossano

In un pallone da 500 ml fornito di termometro, condensatore a bolle collegato al misuratore di gas, imbuto gocciolatore da 100 ml, rubinetto per l'azoto e agitatore magnetico si caricano in atmosfera di azoto $39,4$ g di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 250 ml di toluene e, nell'imbuto gocciolatore, 50 ml di AlMe_3 .

Si esclude il collegamento dell'azoto, si apre il collegamento col misuratore di gas e, a temperatura ambiente, si gocciola Al-trimetile in un tempo compreso fra 5 e 10 minuti nella sospensione di alluminiosolfato, mantenuta sotto vivace agitazione.

La temperatura sale fino a 55°C ; viene portata e mante-

nuta a 70°C tramite bagno riscaldante. La reazione è completa in 4 ore. La sospensione viene filtrata e la soluzione essiccata: si ottengono 15,8 g di prodotto, corrispondente ad una resa pari al 44%.

Peso molecolare medio crioscopico 1200, grado di oligomerizzazione medio 21.

Sintesi del composto di zirconio

La sintesi di isopropil(ciclopentadienil-1-fluorenil)-zirconio dicloruro è stata effettuata secondo J.A.C.S. 1988, 110, 6255, come qui sotto indicato.

Tutte le operazioni vengono effettuate in atmosfera inerte.

4,93 g di legante, isopropil(ciclopentadiene-1-fluorene), sono sciolti in circa 150 ml di tetraidrofurano. A questa soluzione vengono aggiunti, gocciolando sotto agitazione, 23 ml di n-butililitio (1,6 M in esano pari a 36,8 mmoli). Il sale del dianione viene isolato come solido rosso evaporando il solvente sotto vuoto e quindi purificato lavandolo alcune volte con pentano. 4,62 g di $ZrCl_4$ vengono sospesi in 200 ml di CH_2Cl_2 e portati a -78°C; anche il recipiente contenente il dianione viene raffreddato a -78°C. La sospensione di $ZrCl_4$ viene rapidamente cannulata sul dianione solido; si tiene sotto agitazione per circa 2 ore a -78°C, quindi si permette che la temperatura raggiunga quella ambiente e si lascia sotto agitazione per una notte. Si

elimina LiCl per filtrazione e lo si lava più volte con CH_2Cl_2 . Il prodotto viene ottenuto per cristallizzazione a -78°C .

Polimerizzazione

In un'autoclave in vetro da 100 ml, fornita di valvola collegata alle linee vuoto/azoto, agitatore magnetico, termostato a 25°C , si introduce in flusso di azoto una soluzione contenente 77,1 mg di polimetilallumossano in 50 ml di toluene. Evacuato l'azoto, si alimenta in continuo una miscela propilene/1-butene (velocità di flusso 30 litri/ora) ad una pressione pari a 2 atmosfere. Si inietta quindi una soluzione contenente 0,7 mg di composto di zirconio e 21,2 mg di polimetilallumossano in 10 ml di toluene. La pressione della miscela gassosa viene portata a 3 atmosfere. La polimerizzazione viene fermata dopo 90 minuti iniettando 1 ml di metanolo. Si ottengono 3 g di polimero.

Nell'esempio 2 e negli esempi comparativi 1, 2, 3 i componenti catalitici utilizzati sono i medesimi dell'esempio 1.

Esempio 2

La copolimerizzazione propilene/1-butene viene condotta secondo la medesima procedura dell'esempio 1 e con le seguenti quantità: 0,2 mg di composto di zirconio, 26,0 mg di polimetilallumossano, 55 ml di toluene, 3 atmosfere di pressione di una miscela contenente 1.65 in moli di butene e

30 litri/ora di flusso. Dopo 30 minuti a 25°C si ottengono 0.8 g di polimero.

Esempio comparativo 1

In un'autoclave in vetro da 1 l fornita di camicia esterna per la termostatazione, valvole collegate alle linee vuoto/azoto, agitatore meccanico, si caricano in flusso di propilene 350 ml di toluene e si satura con propilene a 15°C. Si termostata quindi a 25°C e si inietta una soluzione contenente 1,85 mg di composto di zirconio e 0,87 g di polimetilallumossano in 10 ml di toluene. Si pressurizza a 4 atmosfere e si polimerizza per 80 minuti a 25°C. Si ferma la polimerizzazione degasando e iniettando 1 ml di metanolo. Si ottengono 100 g di polimero.

Esempio comparativo 2

La copolimerizzazione propilene/etilene viene condotta secondo le medesime modalità dell'esempio 1 e con le seguenti quantità: 0,9 mg di composto di zirconio, 183 mg di polimetilallumossano, 45 ml di toluene, 3 atmosfere di pressione di una miscela contenente 2,5% in moli di etilene a 30 litri/ora di flusso. Dopo 20 minuti a 26°C si ottengono 6,3 g di polimero.

Esempio comparativo 3

La copolimerizzazione propilene/4-metil-1-pentene viene realizzata nell'autoclave da 100 ml già descritta nell'esempio 1.

Si caricano in autoclave termostata a 25°C 69,4 mg di polimetilallumossano e 60 ml di toluene in flusso di azoto. Evacuato l'azoto si inietta 1 ml di 4-metil-1-pentene in atmosfera di azoto e si inietta poi una soluzione contenente 114,1 mg di polimetilallumossano e 1,8 mg di composto di zirconio in 5 ml di toluene. Si porta la pressione a 3 atmosfere. Si ferma la polimerizzazione dopo 1 ora iniettando 1 ml di metanolo. Si ottengono 7,3 g di polimero.

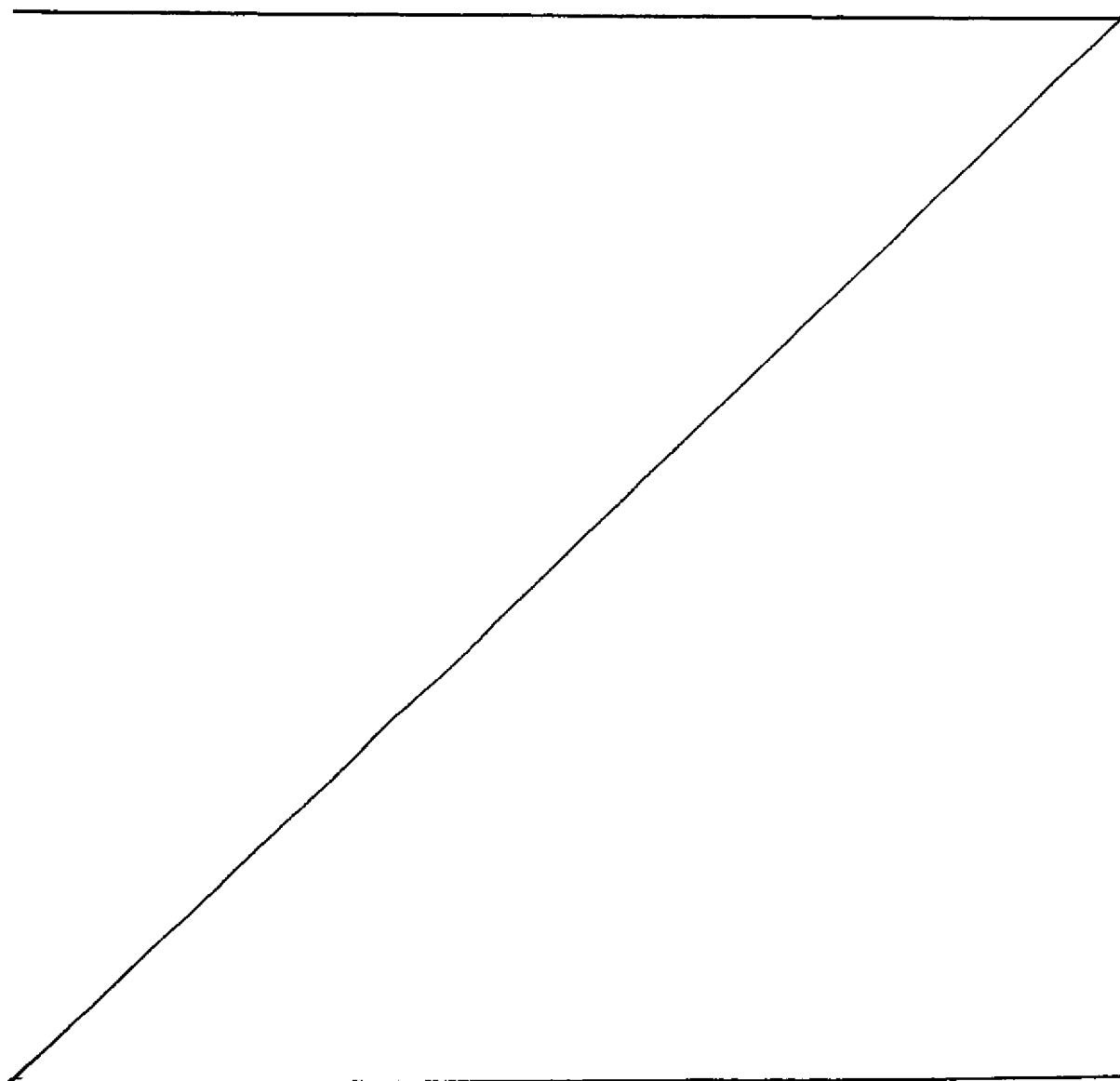
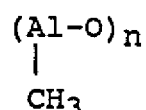


Tabella 1

Esempio No.	Comonomero	Composizione gas		Tempo (min)	Resa (g)	Composizione copolimero		η_{inh} (dl/g)	p.f. (°C)	fraz. solubile xylene (25°C) % peso
		C ₃	% molare Comonomero			C ₃	Comonomero			
1	1-butene	98,5	1,5	30	0,8	98,7	1,3	1,10	131,0	4,2
2	1-butene	97,0	3,0	90	3	97,7	2,3	0,95	120,4	5,7
cfr.1	=	100,0	0	80	100	100,0	0	1,30	138,8	0,8
cfr.2	etilene	97,5	2,5	45	6,3	98,7	1,3	0,91	118,7	43,4
cfr.3	4-Me-1-pentene	P(atm) 3	ml 1	60	7,3	97,9	2,1	0,94	110,3	27,6

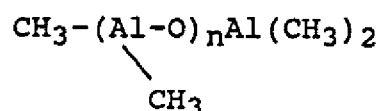
RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri cristallini del propilene con 1-butene a struttura essenzialmente sindiotattica, contenenti da 2 a 10% in moli di unità da 1-butene, aventi punto di fusione compreso fra 120° e 140°C e frazione solubile in xilene a 25°C inferiore a 10%.
2. Procedimento per la preparazione dei copolimeri di cui alla rivendicazione (1) comprendente il polimerizzare miscele di propilene con 1-butene con catalizzatori ottenuti da dicloruro di isopropil(ciclopentadienil-1-fluorenil)afnio o zirconio dicloruro e da composti polimetilallumossanici ciclici o lineari di formula



in cui n è un numero compreso fra 2 e 25

e



in cui n è un numero compreso fra 1 e 25, operando in condizioni in cui il contenuto di butene-1 presente nella miscela gassosa di alimentazione è compreso fra 2 e 10%

molare e la temperatura di polimerizzazione è inferiore a
20°C.

Milano, 27/06/1990

p. HIMONT INCORPORATED

Il Mandatario

Licio Zambon

Dr. Licio Zambon

