

C.C.I.A.
MILANO

61

REPUBBLICA ITALIANA
Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 536631

— classe

XXIV

u 78

MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Lido Porri e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 12 marzo 1955
Data di concessione: 7 dicembre 1955

Alti polimeri lineari cristallini delle diolefine e procedimento per la
loro preparazione

E' noto che le diolefine coniugate possono essere polimerizzate con procedimenti diversi, usando iniziatori di tipo radicalico, o di tipo ionico.

5 La massima parte dei procedimenti noti porta alla formazione di polimeri aventi una struttura irregolare, poichè la polimerizzazione delle diolefine coniugate avviene in generale secondo schemi diversi, che possono verificarsi contemporaneamente in diverso grado, ad esempio
10 per le diolefine 1-3 con apertura del doppio legame in posizione 1-2 oppure 3-4, oppure con spostamento di un doppio legame in posizione 2-3 e concatenamento 1-4. In quest'ultimo caso
15 sono possibili due diverse configurazioni dei gruppi contenenti il doppio legame, una tipo cis, l'altra tipo trans.

Nel caso dell'isoprene sono ad esempio possibili 4 diversi tipi di struttura delle unità monomeriche contenute nelle catene principali; inoltre possono formarsi catene con lunghe ramificazioni, dovute a fenomeni di trasferimento di catena durante la polimerizzazione, oppure legami a ponte tra catene diverse che portano
20 spesso a formazione di geli.

25 Ciò spiega come non sia stato possibile ottenere prima d'ora per via sintetica polimeri cristallini dell'isoprene nè, per motivi analoghi, del pantadiene 1-3, nè di altre diolefine coniugate in quanto la cristallinità presuppone un
30 grado elevato di regolarità nella struttura delle catene, non raggiungibile, come abbiamo accennato, con i procedimenti sin qui usati per la polimerizzazione delle diolefine coniugate.

35 Solo nel caso del butadiene sono stati descritti

dei polimeri che, allo stato stirato, presentano una parziale cristallinità a bassa temperatura essi sono stati ottenuti per polimerizzazione a bassa temperatura, condizioni nelle quali la
40 proporzione di legami 1-4 tipo trans aumenta sensibilmente rispetto alle altre configurazioni strutturali possibili.

E' stato ora trovato che è possibile polimerizzare le diolefine coniugate, aventi almeno un doppio legame vinilico, con ottenimento di alti
45 polimeri sostanzialmente lineari aventi una eccezionale regolarità di struttura ed elevata cristallinità, qualora si operi in presenza di un catalizzatore solido costituito prevalentemente da un alogenuro di titanio solido, corrispondente
50 ad una valenza del titanio inferiore a 4, e contenente, almeno in superficie, dei legami metallo-alchilici, oppure dei legami, quali quelli metallo-idrogeno, capaci di formare legami metallo
55 alchilici per reazione con un doppio legame vinilico.

Ad esempio un tale catalizzatore può essere ottenuto partendo da tricloruro di titanio solido, per trattamento con alluminio trietile.

Un fatto sorprendente che si osserva con l'impiego di tali catalizzatori è che si ottengono dei
60 polimeri aventi struttura eccezionalmente regolare, anche operando a temperatura ambiente o superiore a quella ambiente, compresa ad esempio tra 20° e 100°.

65 Mentre operando con i catalizzatori sin qui noti, i doppi legami contenuti nelle catene principali dei polimeri formati hanno configurazione trans per una percentuale che nel migliore dei casi non supera il 70-75%, (anche quando si
70

opera a temperature molto basse), è stato ora trovato che, impiegando come catalizzatori gli alogenuri solidi del titanio (a valenza minore di 4), il prodotto ottenuto contiene dei polimeri i cui doppi legami sono tutti o quasi tutti contenuti nelle catene principali e risultano esclusivamente o quasi esclusivamente di tipo trans.

Con tali catalizzatori è possibile ottenere polimeri che risultano cristallini all'asame coi raggi X non soltanto dal butadiene, ma anche da altre diolefine coniugate quale l'isoprene, il potadiene 1-3, ecc. dalle quali non erano sinora mai stati preparati per via sintetica polimeri cristallini. Ad esempio per polimerizzazione dello isopropene è stato ottenuto un polimero che presenta la struttura cristallina della guttaperca. Per polimerizzazione del pentadiene 1-3 è stato ottenuto un prodotto solido cristallino avente un periodo di identità lungo la catena di 4,82 Å. Esso corrisponde ad un tratto di catena contenente 3 legami semplici ed un doppio legame a configurazione trans, facenti parte di una catena zig-zag planare. (-3-)

Tale polimero, secondo l'uso corrente di indicare i polimeri col nome del monomero preceduto del prefisso poli, è da noi indicato in seguito come polipentadiene 1-3".

Il procedimento qui descritto consente perciò di ottenere dei prodotti completamente nuovi, aventi caratteristiche sinora non prevedibili.

Il polimero del pentadiene 1-3 è particolarmente interessante perchè, a differenza dei più noti polimeri delle diolefine, presenta una notevole resistenza all'ossidazione. Essa può essere facilmente estrusa in fili che hanno un'elevata resistenza meccanica a trazione.

I prodotti di polimerizzazione delle diolefine coniugate ottenuti impiegando i catalizzatori indicati contengono in molti casi, accanto ai polimeri cristallini, quantità più o meno rilevanti di polimeri non cristallizzabili, che possono essere facilmente eliminati, grazie alla loro maggiore solubilità in certi solventi organici, mediante i procedimenti applicabili in casi consimili, preferibilmente per estrazione con detti solventi.

ESEMPIO 1

In un'autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 2 l 50 cm³ si introducono 3 sfere di acciaio e una fiala contenente g 6,1 di TiCl₃. Nell'autoclave chiusa contenente una atmosfera di azoto si introduce poi una soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 500 cm³ di n-eptano anidro. Si scalda l'autoclave, mantenendola ferma, sino a 65°C.

A questa temperatura si introducono g 310 di butadiene e subito dopo si mette in agitazione l'autoclave, provocando in tal modo la rottura

della fiala. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 20 ore a temperatura compresa tra 60 e 65°C. Dopo il tempo suddetto si scaricano i gas non reagiti e si pompa alcool metilico nell'autoclave per decomporre i composti metalorganici presenti.

Dall'autoclave aperta si scarica una massa semisolido colorata in bruno-viola, che viene depurata per trattamento a caldo, sotto atmosfera di azoto, con etere e acido cloridrico e successiva coagulazione con metanolo. Per filtrazione e lavaggio con metanolo, si isola un polimero solido, di cui le frazioni insolubili in etere, ma estraibili a caldo con neptano e successivamente con benzolo, risultano altamente cristallini all'esame con i raggi x. Lo spettro di assorbimento nell'infrarosso dimostra che i doppi legami contenuti nel prodotto ottenuto per estrazione con benzolo non sono vinilici, e sono per la massima parte (oltre 90%) del tipo trans.

ESEMPIO 2

In un'autoclave a scosse della capacità di 1,045 vengono posti g 1,8 di TiCl₃, contenuti in una fiala di vetro o 2 sfere di acciaio. Successivamente nell'autoclave chiusa e contenente una atmosfera di N₂ vengono introdotti cm³ 5 di Al (Et)₃, sciolti in cm³ 100 di benzolo e g 60 di isoprene tecnico (80%). Si inizia il riscaldamento e quando la temperatura ha raggiunto 40° circa, si pone l'autoclave in agitazione, il che provoca la rottura della fiala contenente il TiCl₃.

L'agitazione viene continuata per 20 ore mentre la temperatura viene mantenuta tra 40° e 80°, dopo di che si introducono nell'autoclave 10-20 cm³ di CH₃OH per distruggere il catalizzatore e si degasa a caldo per ricuperare la maggior parte dell'isoprene non reagito.

Dopo raffreddamento, si scarica una poltiglia densa, che dopo essere stata coagulata con CH₃OH acido per HCl, viene filtrata e lavata sul filtro ancora con CH₃OH.

Il polimero ottenuto è parzialmente solubile in etere. La parte insolubile in etere ma solubile in benzolo a caldo risulta cristallina all'esame con i raggi x, e mostra lo spettro caratteristico della guttaperca naturale purificata, nelle forme alfa e beta. A temperatura superiore a 50° presenta la struttura cristallina della guttaperca beta.

ESEMPIO 3

In un'autoclave a scosse della capacità di 0,45 l riempita di N₂ viene introdotta una sospensione di g 1,4 di TiCl₃ in cm³ 50 di benzolo e, successivamente, una soluzione di 5 cm³ di Al (Et)₃ in cm³ 50 dello stesso solvente. Si porta la temperatura a 40° circa e quindi si introducono da

una bombola g. 49 di pentadiene 1-3. Si continua l'agitazione per 20 ore, mentre la temperatura viene mantenuta a 40-80°, dopo il che si introducono nell'autoclave 10-30 cm³ di metanolo, si degasa per recuperare parte del pentaedine non reagito e si raffredda.

La massa scaricata dall'autoclave, viene trattata come descritto negli esempi precedenti. Del polimero ottenuto la parte solubile in benzolo a caldo, ma insolubile in etere, presenta all'esame con i raggi x una certa cristallinità.

Il polimero fornisce per estrusione a caldo dei fili flessibili, che presentano una buona resistenza meccanica a trazione, e che per stiramento e bionda ricottura forniscono fotogrammi di fibra all'esame coi raggi x. Da essi risulta che le micromelecole del polimero sono disposte parallelamente all'asse del filo, e presentano un periodo di indensità lungo l'asse della catena di 4,82A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per ottenere delle diolefine coniugate, aventi almeno un doppio legame vinilico, alti polimeri lineari di elevato grado di cristallinità, i cui doppi legami hanno per la quasi totalità struttura trans, consistente nel far reagire dette diolefine in presenza di un catalizzatore solido, costituito prevalentemente da un alogenuro di titanio solido corrispondente nel far una valenza del titanio inferiore a 4, e contenente, almeno in superficie, legami metallo-alcilici o centri attivi capaci di formare legami metallo-organici mediante reazioni cui partecipano le diolefine, e nell'eliminare dai prodotti di polimerizzazione così ottenuti i polimeri non cristallizzabili, mediante estrazione con un adatto solvente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore preparato da un alogenuro solido del titanio trivalente e da un composto alluminio alcilico.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore preparato da tricloruro di titanio e alluminio trietile.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui da diolefine da polimerizzare è scelta fra butadiene-1,3, isoprene e pentadiene-1,3.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese fra 0 e 100°C, preferibilmente fra 40 e 80°C.

6. Idrocarburi sintetici ad alto peso molecolare, aventi strutture sostanzialmente lineare, doppi legami non coniugati regolarmente distribuiti nelle catene principali e configurazioni trans delle unità monomeriche ricorrenti contenenti i doppi legami, e che presentano elevata cristallinità all'esame con i raggi x, hanno una temperatura di fusione più alta di quella dei polimeri sintetici delle diolefine coniugate sinora note e un elevato modulo elastico a temperatura ordinaria.

7. Polibutadieni sintetici, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare come da rivendicazione 6.

8. Idrocarburi sintetici ad alto peso molecolare come da rivendicazione 6, aventi la struttura cristallina della guttaperca.

9. Polipentadieni -1,3 sintetici, sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, come rivendicazione 6.

Stampato nel giugno 1958

Prezzo L. 200