

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

Inventori designati: Natta Giulio, Pino Piero e Mazzanti Giorgio

Data di deposito: 18 marzo 1955
Data di concessione: 15 luglio 1955

**Polimeri ad elevato peso molecolare degli idrocarburi acetilenici
e procedimento per la loro preparazione**

La polimerizzazione dell'acetilene e degli idrocarburi acetilenici in genere è stata largamente studiata per quanto riguarda la produzione di bassi polimeri ad es. quella del vinilacetilene, del benzolo e del cicloottotetraene da acetilene. E' noto inoltre che l'acetilene può polimerizzare in presenza di rame per fornire alti polimeri tridimensionali insolubili (cuprene).

Il presente ritrovato consente di polimerizzare l'acetilene ed altri idrocarburi acetilenici, corrispondenti alla formula $CH=CR$, dove R è un gruppo sostituyente quale il gruppo alchilico od arilico, con formazione di alti polimeri contenenti catene lineari o lunghi tratti lineari di catene di atomi di carbonio, che ad eccezione del poliacetilene sono completamente solubili in adatti solventi organici.

La polimerizzazione particolare che forma oggetto del presente trovato, è stata realizzata con l'impiego di catalizzatori di tipo ben diverso da quelli normalmente usati in passato per la polimerizzazione cationica (tipo Friedel o Crafts) e da quelli usati per i processi di polimerizzazione che procedono attraverso la formazione di radicali liberi.

E' stato infatti trovato che il tipo particolare di polimerizzazione che porta a formazione di alti polimeri solubili si ha soltanto qualora si impieghi come agente di polimerizzazione un composto di un metallo di transizione appartenente ai gruppi dal 4° all'8° del sistema periodico, e qualora tale composto contenga dei gruppi alchilici legati diret-

tamente al metallo, oppure sia capace per reazione con gli idrocarburi non saturi di fornire dei prodotti contenenti almeno in superficie dei legami metallo-organici.

Tali catalizzatori possono essere ottenuti per reazione di composti di metalli di transizione con composti metallorganici.

Come composti metallo-organici possono essere usati vantaggiosamente composti alluminio-alchilici, zinco-alchilici, litio-alchilici, ecc.; come composti del metallo di transizione, preferibilmente alogenuri, oppure composti facilmente reattivi quali gli alcoolati, eccetera.

Un efficiente catalizzatore può essere preparato ad esempio facendo reagire il tricloruro di titanio con alluminio-trietile, oppure alluminio dietilemonocloruro. Invece del tricloruro si può usare il tetracloruro di titanio oppure un tetraalcoolato, quale il tetraisopropilato di titanio.

Catalizzatori molto attivi si ottengono anche partendo da alogenuri di ferro, di vanadio, di molibdeno, ecc.

Sia per la preparazione del catalizzatore come per il suo impiego si può operare in soluzione in un solvente inerte, rispetto al catalizzatore, quale un idrocarburo paraffinico od aromatico.

Catalizzatori così preparati polimerizzano gli idrocarburi acetilenici a temperature inferiori a quella ambiente, ad esempio a 0°, o superiori, sino a 150°; è preferibile operare a temperature comprese fra 20 e 80°.

62

u 81

40

45

50

55

60

65

70

Nel caso che si impieghi un idrocarburo acetilenico gassoso, può convenire operare a pressioni superiori a quella ambiente, diluendo tale idrocarburo con un gas inerte, per evitare pericolo di esplosione.

Così ad es. nel caso dell'acetilene si può impiegare una miscela di acetilene ed azoto. E' possibile anche usare acetilene diluita con altri gas (ad es. H_2 ; CH_4) che non reagiscono con i catalizzatori impiegati. Tale fatto consente di impiegare l'acetilene che proviene dai processi di piroschissione di idrocarburi, ad esempio del metano.

Gli alti polimeri così ottenuti risultano in generale fortemente colorati.

Ad esempio l'acetilene fornisce un polimero nero, il fenilacetilene un polimero rosso, l'etilacetilene un polimero bruno scuro. Mentre solo una parte del polimero dell'acetilene risulta solubile nei solventi organici, i polimeri degli idrocarburi acetilenici superiori risultano in generale totalmente solubili in benzolo. Il polimero dell'acetilene contiene un elevato numero di doppi legami (determinabile p. es. per addizione di alogeni), che non può essere giustificato se non ammettendo che la molecola sia costituita prevalentemente da catene lineari di gruppi metinici. Per i polimeri degli acetilenici superiori, che sono solubili in solventi organici, si calcola, dall'assorbimento di idrogeno nella idrogenazione catalitica, un numero di doppi legami che corrisponde approssimativamente a quello prevedibile per dei polimeri lineari di detti idrocarburi acetilenici. Si deve perciò ritenere che il polimero dell'acetilene sia costituito prevalentemente da gruppi metinici, ed i polimeri degli acetilenici superiori da gruppi metinici alternati con gruppi del tipo CR. Nel caso dell'acetilene l'impiego di catalizzatori molto dispersi o disciolti in un solvente, modifica sensibilmente le proprietà del polimero ottenuto. Infatti in tali casi si forma un polimero nero che può presentare in superficie maggior lucentezza, analoga a quella dei metalli, e che all'esame con i raggi X presenta delle linee di diffrazione caratteristiche delle sostanze cristalline. Catalizzatori adatti a questo scopo si ottengono ad es. impiegando per la preparazione del catalizzatore un tetraalcoolato di titanio. I polimeri degli idrocarburi acetilenici più sopra indicati che formano anch'essi oggetto del presente trovato sono sostanze nuove, che potranno prestarsi a numerose applicazioni, per es. in relazione alla loro alta reattività chimica, e nel caso del polimero dell'acetilene alle sue notevoli proprietà adsorbenti. Una applicazione sorprendente di tali proprietà, tenuto conto che si tratta di un idrocarburo, è l'azione rinforzante che il po-

limero dell'acetilene esercita sulle gomme qualora esso venga intimamente mescolato prima della vulcanizzazione alle comuni gomme naturali e sintetiche.

ESEMPIO 1

In un autoclave di acciaio inossidabile della capacità di 2.150 cm^3 , si introducono, in atmosfera di azoto, g 7,5 di tricoloruro di titanio e la soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 425 cm^3 di benzolo. Si pompa poi acetilene in autoclave e si scalda sino a 40°C . Poichè si nota una continua diminuzione di pressione, si pompa, poco per volta, nuovo acetilene in autoclave, sino ad averne introdotti 40 NI.

Dopo circa 30 ore dall'inizio della prova si scaricano i gas che non hanno reagito, e si pompa metanolo in autoclave per decomporre i composti metallorganici presenti. Dalla autoclave aperto si scarica il prodotto di reazione, che si presenta come una polvere nera sospesa nel solvente impiegato. Il polimero ottenuto viene filtrato e depurato dai prodotti inorganici, derivanti dalla decomposizione del catalizzatore, sospendendolo più volte, a caldo, in metanolo e acido cloridrico. Infine si filtra, si lava con metanolo, e si secca il polimero a caldo sotto vuoto.

Si ottengono in tal modo g 17 di polimero, costituito da un prodotto solido, nero bruno, di cui solo una piccola parte risulta solubile in benzolo.

ESEMPIO 2

In un pallone di vetro a 4 colli della capacità di 1.000 cm^3 , munito di agitatore meccanico, termometro e imbuto gocciolatore si introduce, in atmosfera di azoto, la soluzione di 11,4 g di alluminio trietile in 200 cm^3 di n-eptano.

Si fa poi gorgogliare acetilene nella soluzione e, alla temperatura di 20°C , si introduce, goccia a goccia, una soluzione di 1,9 g di $TiCl_4$ in 50 cm^3 di n-eptano. Si nota allora un limitato aumento spontaneo di temperatura (7°C). Si continua ad inviare acetilene con una portata di circa 3,0 l/h mantenendo la miscela di reazione in agitazione alla temperatura di 50°C , per una durata complessiva di 17 ore. Dopo questo tempo la miscela di reazione è costituita da un liquido contenente in sospensione un prodotto solido, nero, pulverulento. Si introducono nel pallone di reazione 100 cm^3 di metanolo per decomporre i prodotti metallo-organici presenti. Il prodotto di reazione è poi trattato con acido cloridrico per solubilizzare i prodotti inorganici derivanti dalla decomposizione del catalizza-

tore, filtrato, lavato più volte con metanolo e seccato in vuoto a caldo.

Si ottengono in tal modo g 12,5 di polimero solido, pulverulento, di colore nero.

5 Il 40% del polimero ottenuto è estraibile con acetone a caldo.

ESEMPIO 3

10 In autoclave da 1.750 cm³ si introducono in atmosfera di azoto g 11 di cloruro ferrico anidro e la soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 500 cm³ di n-eptano.

Si scalda fino a 40°C, si mantiene l'autoclave in agitazione e si introduce a questa temperatura poco per volta acetilene per un ammontare complessivo di Nl 15.

20 Dopo il tempo suddetto si scarica il monomero che non ha reagito, e si pompa metanolo in autoclave. Il prodotto di reazione viene poi trattato in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1.

25 Si ottengono in tal modo g 5,5 di prodotto solido nero avente proprietà simili al prodotto descritto nell'esempio 1.

ESEMPIO 4

80 In autoclave da 1.750 cm³, si introducono, in atmosfera di azoto g 2,5 di tricloruro di vanadio e una soluzione di 11,4 g di alluminio trietile in 500 cm³ di n-eptano.

85 Si scalda poi agitando sino a 45°C e si comprimono in autoclave poco per volta Nl 20 di acetilene. Si mantiene la temperatura tra 40 e 45°C per circa 20 ore, e si scarica poi il prodotto di reazione, che viene trattato in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti.

40 Si ottengono in tal modo piccole quantità di polimero solido nero con proprietà simili a quelle presentate dai prodotti ottenuti negli esempi precedenti.

45 ESEMPIO 5

50 In autoclave da 2.150 cm³ si introducono, in atmosfera di azoto, g 10 di una miscela al 50% di MoCl₃ e 50% di MoCl₅, e la soluzione di 11,4 g di alluminio trietile in 500 cm³ di eptano.

55 Si scalda a temperature tra 30 e 36°C per circa 20 ore, e si comprimono in autoclave poco per volta Nl 26 di acetilene. Dopo il tempo suddetto si scaricano i gas che non hanno reagito e si tratta il prodotto di reazione nel modo già indicato, ottenendo g 16,5 di polimero solido, nero bruno. Il 42% del polimero ottenuto risulta estraibile con acetone a caldo.

ESEMPIO 6

In un autoclave da 1.780 cm³ si introduce in atmosfera di azoto una soluzione di g 11,4 di Al(C₂H₅)₃ in 400 cm³ di eptano. Si pompa poi in autoclave acetilene sino a 2 at, e si 65 scalda sino a 27°C. A questa temperatura si inietta, sotto pressione di azoto, una soluzione di 10 g (circa 0,04 moli) di titanio tetraisopropilato in 100 cm³ eptano. La temperatura sale 70 spontaneamente, in pochi minuti, sino a 44°C, mentre si può rilevare una diminuzione di pressione. Si pompa allora altra acetilene in autoclave, mantenendo la temperatura a 50°C.

75 Dopo che sono stati introdotti 25 Nl di acetilene, si inietta in autoclave, sotto pressione di azoto, una soluzione di g 5,5 di titanio tetraisopropilato in 70 cm³ di eptano.

80 Si continua poi ad introdurre poco per volta acetilene, mentre si può rilevare, alla temperatura di 55°C, una continua diminuzione di pressione.

85 Dopo circa 20 ore dall'inizio della prova, avendo introdotto in totale Nl 34,0 di acetilene, si scarica il monomero che non ha reagito e si pompa metanolo in autoclave.

Dall'autoclave aperto si scarica il prodotto di reazione, che si presenta come una massa nera, solida, rigonfiata dal solvente.

90 Procedendo in modo analogo a quanto è stato descritto negli esempi precedenti si ottengono g 35 di polimero solido nero. Tale prodotto estratto con acetone ha fornito una parte solubile amorfa ed una parte insolubile che, con i raggi X a luce monocromatica, presenta alcune linee di diffrazione attribuibili 95 alla presenza di parti cristalline.

ESEMPIO 7

100 In un autoclave a scosse da 2.150 cm³, si introducono due sfere di acciaio inossidabile, diametro 1 pollice, e una fiala di vetro contenente g 4 di tricloruro di titanio. Nell'autoclave chiuso si introduce poi in atmosfera di azoto la soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 250 cm³ di benzolo anidro, e g 78 di fenilacetilene. Si scalda sino a 50°C e si mette poi in 105 agitazione l'autoclave, provocando in tal modo la rottura della fiala.

110 Si mantiene l'autoclave in agitazione per 48 ore a temperatura tra 45 e 50°C.

115 Dopo il tempo suddetto, viene cessato il riscaldamento, si pompa metanolo in autoclave, e si scarica il prodotto di reazione raccogliendo una massa semisolida, colorata fortemente in rosso arancio.

120 I prodotti inorganici, derivanti dalla decomposizione del catalizzatore, vengono allontanati dal polimero per trattamento a caldo,

sotto azoto, con etere e acido cloridrico. Il polimero viene poi completamente coagulato con metanolo, filtrato e seccato in vuoto a caldo.

5 Si ottengono in tal modo g 41 di polimero corrispondenti ad una conversione del 65,5% del monomero impiegato, costituito per circa il 30% da prodotto solido, giallo chiaro, solubile a caldo in acetone. La rimanente frazione è costituita da prodotto solido, di colore rosso arancio, insolubile a caldo in etere ed eptano, ma completamente estraibile con benzolo a caldo.

10 La frazione insolubile in acetone ma solubile in benzolo, presenta, in soluzioni in tetralina a 135°C una viscosità intrinseca di 0,077, ed in soluzione di toluolo a 25°C una viscosità intrinseca di 0,132.

20 ESEMPIO 8

In un autoclave da 2.150 cm³ si introducono in atmosfera di azoto g 4,5 di TiCl₃ e la soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 400 cm³ eptano.

25 Si mette in agitazione l'autoclave, e subito dopo si iniettano sotto pressione di azoto g 50 di etilacetilene.

30 Si scalda agitando sino a 52°C e si mantiene l'autoclave a questa temperatura per circa 14 ore. Dopo questo tempo si pompa metanolo in autoclave e si scarica il contenuto dell'autoclave costituito da una massa liquida di colore rosso scuro, dalla quale, per aggiunta di molto metanolo, si separa un prodotto solido bruno-nero che viene separato per filtrazione. Questo prodotto solido risulta completamente solubile in etere a caldo, e viene pertanto depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento con etere e acido cloridrico e successiva coagulazione completa con metanolo. Il polimero viene poi filtrato lavato e seccato in vuoto a caldo. Si hanno in tal modo g 5 di prodotto solido, bruno-nero, pulverulento, che presenta una viscosità intrinseca, misurata in toluolo a 25°, di 0,085.

ESEMPIO 9

50 In un pallone da 500 cm³ munito di agitatore meccanico, si introducono in atmosfera di azoto g 4 di triclورو di titanio, la soluzione di g 5 di zinco-dietile in 200 cm³ di benzolo anidro, e g 36 di fenilacetilene. Si scalda a temperature di 80-85°C per 3 ore mantenendo in agitazione.

55 Dopo il tempo suddetto si decompongono i prodotti metallorganici presenti non metanolo e si tratta il prodotto di reazione in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 7.

Si ottengono in tal modo g 20 di polimero solido, giallo chiaro, simile a quello descritto nell'esempio 7.

RIVENDICAZIONI

65

1. Procedimento per la polimerizzazione di idrocarburi acetilenici del tipo R—C=CH, dove R è idrogeno o un radicale organico contenente carbonio o idrogeno, a polimeri ad alto peso molecolare aventi tratti lineari di catene di atomi di carbonio contenenti doppi legami, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore ottenuto trattando un composto di un metallo di transizione dei gruppi dal 4° all'8° del sistema periodico con un composto metallorganico.

70

75

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore ottenuto trattando un composto di un metallo di transizione dei gruppi dal 4° all'8° del sistema periodico con un composto metallo-alchilico di un metallo compreso nei gruppi dal 1° al 3° del sistema periodico.

80

85

3. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore ottenuto trattando un composto di un metallo di transizione dei gruppi dal 4° all'8° del sistema periodico, scelto fra gli alogenuri e gli alcoolati, con un composto metallo-alchilico scelto fra i composti alluminio-alchilici e zinco-alchilici.

90

95

4. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperatura inferiore a 150°C, preferibilmente tra 20 e 80°C.

5. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'idrocarburo acetilenico da polimerizzare è l'acetilene.

100

6. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'idrocarburo acetilenico da polimerizzare ha la formula generale R—C=CH, in cui R può essere alchile e arile.

105

7. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'idrocarburo acetilenico è l'etilacetilene.

8. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'idrocarburo acetilenico è il fenilacetilene.

110

9. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui l'idrocarburo acetilenico viene polimerizzato in miscela con gas inerti nei riguardi della polimerizzazione, quali idrogeno, azoto e idrocarburi saturi.

115

10. Poliacetilene contenente catene lineari di gruppi metinici e serie di doppi legami coniugati di elevata reattività.

120

11. Poliacetilene solido, a peso molecolare superiore a 1000, contenente catene lineari di gruppi metinici presentanti strutture regolari, rilevabile dalle bande di diffrazione allo
5 esame roentgenografico a luce monocromatica.

12. Polimeri sostanzialmente lineari, a peso molecolare superiore a 1000, prodotti per polimerizzazione di idrocarburi $R-C=CH$, in

cui R è un radicale organico contenente carbonio e idrogeno. 10

13. Polimeri come da rivendicazione precedente, prodotti per polimerizzazione dell'etilacetilene.

14. Polimeri come da rivendicazione 12, 15 prodotti per polimerizzazione del fenilacetilene.