

**MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano**

Inventori designati: Giulio Natta, Pino Piero e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 23 giugno 1955

Data di concessione: 12 dicembre 1955

**Copolimeri ad elevato peso molecolare di idrocarburi acetilenici con
idrocarburi olefinici e procedimento per la loro preparazione**

Nella domanda di brevetto principale (N. verb. dep. 29365 del 18-3-1955) è stata descritta la polimerizzazione degli idrocarburi acetilenici con l'impiego di catalizzatori ottenuti trattando composti di metalli di transizione dal 4° all'8° gruppo del sistema periodico con un composto metallorganico.

Tale procedimento consente di ottenere dei polimeri con particolari caratteristiche, aventi tratti lineari di catene di atomi di carbonio contenenti doppi legami.

E' stato ora trovato che con gli stessi catalizzatori è possibile polimerizzare gli idrocarburi acetilenici anche in presenza di idrocarburi olefinici, e che, qualora gli idrocarburi olefinici contengano dei doppi legami vinilici del tipo $\text{CH}_2\text{-CHR}$, per copolimerizzazione di tali idrocarburi olefinici con gli idrocarburi acetilenici si formano copolimeri ad alto peso molecolare aventi struttura prevalentemente lineare.

Il gruppo R dell'idrocarburo olefinico $\text{CH}_2\text{-CHR}$ può essere un gruppo idrocarburico lineare, oppure ramificato del tipo $\text{CH}_2\text{-CHR}_1\text{R}_2$, oppure un gruppo arilico.

Prima di ora non era noto nè prevedibile che si potessero ottenere dei copolimeri ad alto peso molecolare di α -olefine alifatiche con acetiloni, in particolare che si potessero ottenere dei copolimeri aventi una struttura prevalentemente lineare.

Infatti, come è noto, l'acetilene polimerizza in presenza di corti catalizzatori solidi (come il rame) per formare dei polimeri ad alto peso molecolare tridimensionali, è perciò non aventi struttura lineare esso polimerizza inoltre in presenza di soluzioni di sali di rame rameoso formando dei bassi polimeri.

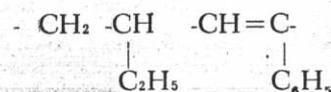
Sebbene tali soluzioni di sali rameosi presentino proprietà solventi anche per le olefine, essi non copolimerizzeranno le α -olefine nelle condizioni adottate per la polimerizzazione degli idrocarburi acetilenici.

Il procedimento oggetto del presente ritrovato consente di produrre delle catene prevalentemente lineari di poliidrocarburi contenenti dei doppi legami, senza impiegare diolefine, e senza ricorrere a complessi procedimenti chimici, quale ad es. la alogenazione e successiva deidroalogenazione.

Impiegando per la copolimerizzazione degli idrocarburi acetilenici del tipo CH-CR , dove R è un gruppo alchilico od arilico, è possibile ottenere delle catene prevalentemente lineari di polimeri ad alto peso molecolare, contenenti dei gruppi laterali R legati al carbonio contenente il doppio legame.

Riesce così possibile ottenere certi tipi di polimeri ben difficilmente ottenibili per altra via.

Ad esempio polimerizzando il butilene con fenilacetilene si ottengono dei copolimeri contenenti successioni di gruppi:



ossia dei copolimeri che contengono dei doppi legami particolarmente reattivi nella catena principale.

E' stato inoltre trovato, in particolare quando si copolimerizza il fenilacetilene con delle α -olefine, che si ottengono dei copolimeri aventi più elevata viscosità intrinseca (e quindi verosimilmente più alti pesi molecolari) o maggiore linearità della cate-

na di quanto non si osservi quando si polimerizza l'idrocarburo acetilenico in assenza di olefine.

Sebbene fosse noto dalla domanda di brevetto n. class. 10037/54 che i catalizzatori del tipo di quelli indicati nel presente ritrovato polimerizzano le olefine, non era da considerarsi prevedibile che gli stessi catalizzatori impiegati in presenza di composti acetilenici potessero fornire dei copolimeri. In realtà operando in modo discontinuo si ottiene una miscela di prodotti molto diversi e ciò non è dovuto soltanto alla diversa reattività dei singoli monomeri.

Nelle tabelle 1 e 2 sono riportati a titolo di esempio alcuni dati relativi all'estrazione con solventi dei copolimeri fenilacetilene- α -butene e fenilacetilene- α -pentene, preparati in modo discontinuo

ossia facendo polimerizzare una miscela introdotta in una sola volta nell'autoclave di polimerizzazione. Per confronto sono riportati anche i dati relativi alle estrazioni dei polimeri ottenuti polimerizzando nelle stesse condizioni e con lo stesso catalizzatore separatamente ciascuno dei singoli monomeri. Da tali dati e dai numeri di iodio delle singole frazioni risulta chiaramente che i polimeri da noi prodotti polimerizzando insieme fenilacetilene e rispettivamente butene o pentene non sono omogenei, ma contengono delle frazioni aventi caratteristiche molto diverse, alcune delle quali sono costituite da copolimeri che presentano caratteristiche molto diverse da quelle di polimeri di un solo monomero e dalle miscele meccaniche dei due diversi polimeri corrispondenti ai singoli monomeri.

TABELLA I

Dati relativi alla estrazione con solventi del poli- α -butene, polifenilacetilene e del copolimero fenilacetilene- α -butene, preparati in modo discontinuo.

POLIMERO	Frazionamento per estrazione a caldo													
	estratto acetonicico			estratto eterico						estratto eptanico		estratto benzenico		
	%	[μ]	nI	%	[μ]	nI	%	[μ]	nI	%	[μ]	nI		
Poli α butene	3,4	—	—	34,1	0,33	—	62,7	1,0	—	0	—	—		
Poli fenilacetilene	34	—	—	0,2	—	—	0,2	—	—	65,6	0,077	—		
Copolimero α -butene fenilacetilene	53,9	0,038	—	12,45	0,35	146	8,3	1,46	84,5	22,3	0,158	165		

[μ] = viscosità intrinseca in te tralina a 135°C
n I = numero di iodio

TABELLA II

Dati relativi alla estrazione con solventi del poli- α -pentene, polifenilacetilene e del copolimero fenilacetilene- α -pentene, preparati in modo discontinuo.

POLIMERO	Frazionamento per estrazione a caldo													
	estratto acetonicico			estratto eterico						estratto eptanico		estratto benzenico		
	%	[μ]	nI	%	[μ]	nI	%	[μ]	nI	%	[μ]	nI		
Poli α pentene	10,5	—	—	79,3	1,1	—	10,1	1,45	—	0	—	—		
Poli fenilacetilene	34	—	—	0,2	—	—	0,2	—	—	65,6	0,077	—		
Copolimero pentene fenilacetilene	29,5	n.d.	n.d.	13,4	2,1	105	12,8	2,55	108	44	n.d.	125		

Analogamente, nel caso della copolimerizzazione acetilonestirolo, è possibile separare dal prodotto di reazione una frazione, insolubile in acetone, etere ed eptano, ma solubile a caldo in benzolo, di co-

lore giallo chiaro, contenente doppi legami determinabili dal numero di iodio, ed un'altra frazione estraibile con acetone, pure contenente doppi legami, pure colore giallo chiaro.

Tali copolimeri differiscono come proprietà sia dai polimeri delle α -olefine che da quelli dell'acetilene.

Ad esempio i polimeri solidi dell'acetilene ottenuti nelle stesse condizioni sono neri e per la massima parte insolubili nei solventi sopraindicati, mentre i polimeri dello stirolo sono bianchi e non contengono doppi legami nella catena principale.

Alimentando i monomeri in modo continuo, ossia alimentando continuamente l'apparecchio di polimerizzazione con una miscela di composizione costante dei due monomeri, ed eventualmente aggiungendo anche in modo continuo il catalizzatore, si riesce a ridurre la grande eterogeneità dei prodotti di copolimerizzazione, che si aveva operando nel modo discontinuo indicato nelle tabelle.

ESEMPIO 1

In autoclave da 2 080 cm³ si introducono, in atmosfera di azoto, g 6,5 di tricloruro di titanio ad una soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 500 cm³ di eptano, g 32 di fenilacetilene e g 205 di una miscela di butilene contenente circa il 50% di butene-1 e 50% di butene-2. Si inizia l'agitazione e si scalda l'autoclave a temperature di 60-65°C per circa 20 ore. Trascorso questo tempo, si scaricano i gas che non hanno reagito, si pompa metanolo in autoclave, e si scarica il prodotto di reazione, costituito da una massa semisolida di colore giallo ocra.

Il prodotto della copolimerizzazione viene depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento a caldo con etere e acido cloridrico, e poi completamente coagulato con metanolo, filtrato, lavato con metanolo e seccato in vuoto a caldo. Il prodotto solido ottenuto è stato estratto a caldo con solventi, in atmosfera di azoto, e si sono ottenuti nell'ordine:

— un estratto acetoneico, pari al 53,9% del polimero solido ottenuto, costituito da un prodotto solido, di colore rosso arancio, costituito prevalentemente da polimero del fenilacetilene

— un estratto eterico, pari al 12,45% del prodotto solido ottenuto, costituito da un solido di aspetto gommoso di colore giallo ocra, avente viscosità intrinseca in soluzioni di tetralina a 135°C pari a 0,35, e numero di iodio 146;

— un estratto eptanico, pari all'8,3% del prodotto solido ottenuto, costituito da un solido di colore giallo chiaro, avente viscosità intrinseca di 1,46, e numero di iodio 84,5;

— un estratto benzenico pari al 23% del polimero solido ottenuto, costituito da un prodotto solido pulverulento di colore giallo arancio avente viscosità intrinseca 0,158.

Gli estratti eterico e eptanico da noi ottenuti sono costituiti da copolimeri fenilacetilene-butene.

ESEMPIO 2

In un pallone di vetro da 500 cm³, collegato con

un imbuto gocciolatore e munito di refrigerante a ricadere e agitatore meccanico, si introducono in atmosfere di azoto g 3,1 di tricloruro di titanio e la soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 150 cm³ di benzolo. Si introducono poi g 20 di fenilacetilene e gr. 70 di pentene-1.

Si scalda mantenendo in agitazione, sino alla temperatura di ebollizione (50°C). Si mantiene per 5 ore l'ebollizione, raggiungendo dopo questo tempo la temperatura di 70°C.

Dopo il tempo suddetto si decompongono i prodotti metallo-organici presenti con 50 cm³ di metanolo. Il prodotto di reazione viene poi depurato dai prodotti inorganici presenti per trattamento con acido cloridrico. Per aggiunta di molto metanolo si separa una massa solida gommosa di polimero di colore arancione che viene separata per filtrazione e seccata in vuoto a caldo.

Per estrazioni a caldo con solventi, in atmosfera di azoto, si sono ottenuti nell'ordine le seguenti frazioni:

Un estratto acetoneico pari al 29,5% del prodotto totale ottenuto, costituito da un prodotto solido di colore giallo arancio, di aspetto simile al polimero, solubile in acetone, del fenilacetilene.

Un estratto eterico pari al 13,5% del prodotto ottenuto, costituito da un solido di colore giallo ocra avente viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135° pari a 2,1, e numero di iodio 105.

Un estratto eptanico pari al 12,8% prodotto ottenuto, costituito da un solido di colore giallo chiaro, avente viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135° pari a 2,55 e numero di iodio 108.

Un estratto benzenico pari al 44% del prodotto ottenuto, costituito da un solido di colore rosso arancio di aspetto simile al polimero del fenilacetilene insolubile in acetone.

ESEMPIO 3

In un'autoclave da 2 150 cm³ si introducono in atmosfera di azoto g 220 di stirolo e la soluzione di g. 9,1 di alluminio trietile in 440 cm³ di clorobenzolo anidro. Si introducono poi Ni 9 di acetilene e si scalda l'autoclave sino a 60°C. A questa temperatura si inietta, sotto pressione di azoto, la soluzione di g. 7,6 di TiCl₄ in 30 cm³ di clorobenzolo.

La temperatura sale allora spontaneamente in breve tempo sino ad 80°C per ridiscendere poi a 70°C. Non appena iniettata la soluzione di TiCl₄ si nota anche una rapida diminuzione di pressione. Si mantiene poi l'autoclave in agitazione per 6 ore alla temperatura di 70-75°C. Dopo questo tempo si pompano 100 cm³ di metanolo in autoclave e si scarica il prodotto di reazione che si presenta come una massa liquida vischiosa con in sospensione una polvere nera. Il prodotto ottenuto, trattato con acido cloridrico per solubilizzare i prodotti inorganici presenti, viene poi filtrato e si isola così un poli-

mero solido nero (20% del totale) che estratto con benzolo a caldo fornisce il 32% di polimero solido di colore giallo chiaro con numero di iodio 90.

5 Dal liquido filtrato per aggiunta di molto metano-
20 lo si separa un prodotto solido di colore giallo
arancio che viene purificato per dissoluzione in
acetone e precipitazione con metanolo. Il prodotto
così ottenuto viene filtrato e seccato in vuoto a
10 caldo. Esso rappresenta l'80% del polimero solido
totale, ha colore giallo arancio, ed un numero di
iodio 45,7.

ESEMPIO 4

15 In un'autoclave di 2 100 cm³ si introducono in
atmosfera di azoto g 200 di stirolo e la soluzione
di 9,1 g di alluminio trietile in 440 cm³ di ben-
zolo anidro.

Si comprimono poi in autoclave NI 10 di acetilene e si scalda, agitando, fino a 60°C. A questa temperatura si inietta, sotto pressione di azoto, la soluzione di 0,04 moli di VCl₄ in 60 cm³ di benzolo. La temperatura sale allora spontaneamente da 60 a 70°C mentre la pressione diminuisce rapidamente.

Viene allora immessa nuova acetilene in autoclave e via via che viene assorbito se ne introduce, mantenendo una pressione variante tra 2 e 4 at.

Si mantiene l'autoclave in agitazione per 4 ore alla temperatura di 70°C e in questo tempo si introducono complessivamente NI 48 di acetilene. Dopo il tempo suddetto si pompano in autoclave 100 cm³ di metanolo e si scarica il prodotto di reazione. Per aggiunta di molto metanolo viene precipitato un prodotto solido di colore giallo arancio che viene poi estratto con acetone.

Per precipitazione con metanolo dalle soluzioni acetoniche così ottenute, si isolano g 85,7 di copolimero acetilene-stirolo, che si presenta come un solido pulverulento a numero di iodio 95.

ESEMPIO 5

In un'autoclave a scosse da 2 080 cm³ si introducono in atmosfera di azoto g 10 di una miscela contenente il 50% MoCl₃ e il 50% di MoCl₅, e una soluzione di g 11,4 di alluminio trietile in 500 cm³ di neptano. Si introducono poi g 25 di fenilacetilene e g 150 di propilene. Si scalda l'autoclave sino a 100°C e si mantiene in agitazione a questa temperatura per circa 15 ore. Dopo questo tempo si decompongono i composti metallorganici presenti iniettando 50 cm³ di metanolo e si scarica il prodotto di reazione che risulta completamente disciolto nell'eptano impiegato.

15 La soluzione viene allora concentrata in vuoto a caldo, sino a piccolo volume e il polimero presente viene precipitato per aggiunta di metanolo.

Si ottengono in tal modo g 50 di copolimero fenil-acetilene-propilene avente numero di iodio 63,5.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di copolimeri ad alto peso molecolare aventi tratti lineari di catene di atomi di carbonio contenenti doppi legami, da una miscela di un idrocarburo acetilenico R—C = CH e di un idrocarburo olefinico R—CH = CH₂, nei quali R è scelto nel gruppo comprendente radicali alchilici, arilici e idrogeno, caratterizzato dal fatto che la miscela di idrocarburi viene fatta polimerizzare mediante un catalizzatore ottenuto trattando un composto di un metallo di transizione dei gruppi dal IV all'VIII del sistema periodico con un composto metallorganico.

2. Procedimento come in 1. caratterizzato dal fatto che il prodotto di polimerizzazione contenente polimeri dell'idrocarburo olefinico, polimeri dell'idrocarburo acetilenico e copolimeri dei due idrocarburi, viene frazionato mediante estrazione a caldo con solventi.

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 IV all'VIII del sistema periodico con un composto metallo-alchilico di un metallo compreso nei gruppi dal I al III sistema periodico.

4. Procedimento come da rivendicazione 1. caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore ottenuto trattando un alogenuro di un metallo di transizione dei gruppi dal IV all'VIII del sistema periodico con un composto alluminio-alchilico.

5. 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.

6. Procedimento come la rivendicazione 1. caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte.

7. Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente dell'idrocarburo acetilenico costituito dalla stessa olefina da copolimerizzare.

8. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'idrocarburo acetilenico è scelto fra acetilene e fenilacetilene e l'idrocarburo olefinico fra propilene, butene-1, pentene-1 e stirolo.

9. Copolimeri ad elevato peso molecolare di α-olefine e di idrocarburi acetilenici, a struttura prevalentemente lineare, contenenti doppi legami nella catena principale.

10. Copolimeri come da rivendicazione 9. ottenuti usando come idrocarburo acetilenico l'acetilene, e come idrocarburo olefinico lo stirolo.

11. Copolimeri come da rivendicazione 9. ottenuti usando come idrocarburo acetilenico il fenilacetilene e come olefina un idrocarburo scelto fra propilene, butene-1 e pentene-1.