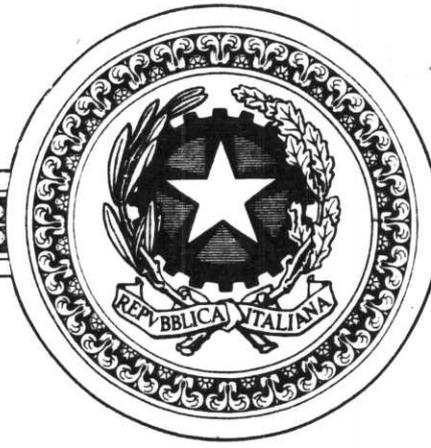


N. 72 545342

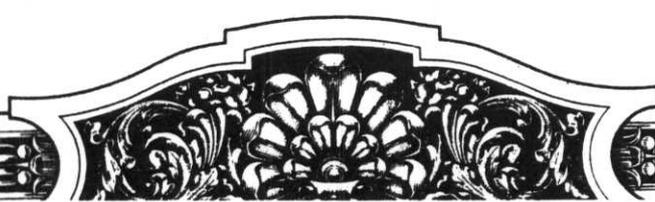


u 73/d

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

**BREVETTO**  
**PER**  
**INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE**



MONTECATINI

EMITTENTE

B R E V - B R E V C O

72

DATA

26/7/56

RIFERIMENTI		DESTINATARIO	
Vs.	Ns. <i>mlm/</i>	Spett. SEID - SEDE	e p.o. Prof. Natta SEPS DOTEC
OGGETTO		Concessione di brevetto <b>completivo: U.73/d - Italia</b>	

4 Brw

Vi comuniciamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi:

N. d'ordine: **U.73/d(4° completivo al brevetto U.73)**

Paese: **Italia**

N. ufficiale: **545.342**

Titolare: **Sec. Montecatini**

Inventore: **Prof. G. Natta, Prof. P. Pino e Dr. G. Mazzanti.**

Titolo: **Polimeri di alfa olefine ad elevata temperatura di fusione e procedimento per la loro preparazione.**



Data di deposito: **6/8/55**

N. di deposito: **32.199**

Data di rilascio: **30/6/56**

Priorità: **//**

Durata: **Fino al 3/12/69 - scadenza del brevetto principale -**

Pagamento tasse: **Non si pagano annualità.**

Termine messa in opera: **30/6/59**

Distinti saluti.

BREVETTI & DOC. TECNICA

*Sguati* *to*

COMUNICAZIONE INTERNA

depositato il 6/8/55 N° DEP. 32.199

Vy3d

Descrizione del 4° completivo del brevetto d'invenzione industriale depositato a Milano il 3/12/1954, n. 526.101, completivo avente per titolo:

"Polimeri di alfa-olefine ad elevata temperatura di fusione e procedimento per la loro preparazione"

della Società Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano.

./././././.

In brevetti precedenti sono stati descritti metodi di preparazione e caratteristiche di alti polimeri lineari, testacoda, di alfa-olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , polimeri aventi una eccezionale regolarità di struttura e capaci di cristallizzare allo stato solido e di orientarsi per azioni meccaniche fornendo pellicole e fibre dotate di ottime caratteristiche meccaniche (V.domanda di brevetto italiana n° classifica 10037/54 depositata il 27/7/54 e il brevetto principale). I polimeri descritti nei brevetti suindicati erano ottenuti da idrocarburi vinilici della serie alifatica,  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in cui R era una catena lineare di atomi di carbonio, per esempio propilene, butene-1, pentene-1, esene-1, oppure da idrocarburi vinilici aromatici come lo stirolo.

Per i polimeri degli idrocarburi vinilici alifatici suindicati si era notato che con l'aumentare del numero di atomi di carbonio del monomero si aveva un abbassamento della temperatura di transizione di primo ordine del polimero, cre-

assente dai polimeri del propilene a quelli del butene, del pentene ecc. Nel caso del poli-esene risultava difficile ottenere un polimero spontaneamente cristallizzabile a temperatura ambiente.

Nella tabella seguente indichiamo la temperatura di fusione approssimata (temperatura di scomparsa della struttura cristallina) degli alti polimeri cristallizzabili degli idrocarburi vinilici alifatici lineari, come risulta dall'esame della variazione della cristallinità mediante i raggi X.

<u>Polimero</u>	<u>Temperatura di fusione</u>
Polipropilene	160-170°
Polibutene	125-130°
Polipentene	75-80°
Poliesene	non cristallino a temperatura ambiente.

Si vede, come, particolarmente per i polimeri del pentene-1 e superiori, i punti di fusione siano talmente bassi da rendere problematico l'impiego dei polimeri stessi nel campo delle materie plastiche, fibre ecc.

Si è ora trovato con sorpresa che si polimerizzano, usando catalizzatori ad azione più selettiva per la produzione di polimeri isotattici, olefine ramificate del tipo  $\text{UH}_2=\text{CHR}$ , dove R è un gruppo alchilico della struttura:



in cui  $n \geq 1$ , cioè olefine aventi un gruppo isopropilico

terminale nella catena, i polimeri ottenuti hanno temperature di transizione di prim'ordine di gran lunga superiori a quelle dei polimeri ottenuti nello stesso modo da olefine lineari aventi lo stesso numero di atomi di carbonio o una stessa lunghezza di catena principale.

E' interessante notare che questo andamento dei punti di fusione di polimeri è in contrasto con quello dei punti di fusione dei monomeri corrispondenti; infatti, come risulta dalla tabella seguente, i punti di fusione delle olefine si abbassano in generale se sono presenti ramificazioni della catena, mentre i polimeri cristallini di queste olefine ramificate hanno invece, come abbiamo detto, una temperatura di fusione molto più alta di quella dei polimeri delle alfa-olefine non ramificate.

Olefina	Monomero		Polimero temperatura di fusione
	Temperatura di fusione	Temperatura di ebollizione	
n-esene	-140°	+ 63,5	< 20°
4-metilpentene-1	-154°	+ 54	+200-205°
n-eptene	-119°	+ 93,6	< 20°
5-metilesene-1	circa-140°	+ 84,5	+120-125°

E' sorprendente l'elevatissimo punto di fusione, circa 200°, del polimero cristallino del 4-metilpentene-1, superiore a quello di tutti i polimeri di alfa-olefine alifatiche sinora conosciuti.

I polimeri cristallini di queste olefine ramificate del tipo

anzidetto possono essere preparati e isolati secondo i metodi generali indicati nel brevetto principale, ossia polimerizzando le olefine in presenza di catalizzatori ottenuti per reazione di alogenuri dei metalli di transizione dei gruppi dal 4° al 6° del sistema periodico, in uno stato di valenza inferiore alla massima, con composti metallo-alchilici di metalli dei gruppi 2° e 3° del sistema periodico. Particolarmente conveniente appare usare catalizzatori preparati da tricloruro di titanio.

I polimeri cristallini delle alfa-olefine ramificate suindicati sono in generale più solubili dei polimeri cristallini delle alfa-olefine lineari aventi uguale lunghezza di catena laterale. Per la loro separazione mediante estrazione dalla miscela greggia dei polimeri è necessario adottare una particolare serie di solventi, come risulterà dagli esempi.

Dal polimero cristallino del 4-metilpentene-1 si possono ottenere per estrusione filamenti orientabili per stiro. Lo stiro e l'eventuale successiva ricottura, sono preferibilmente condotti a temperature comprese fra l'ambiente e 160°.

Le fibre così ottenute sono più stabili e resistenti alle alte temperature, in confronto di quelle ottenibili da polimeri di tutte le altre alfa olefine alifatiche sinora conosciuti, e possono perciò presentare particolari vantaggi in certi impieghi in cui esse vengono esposte a temperature elevate.

### ESEMPIO 1

In un pallone di vetro della capacità di  $500 \text{ cm}^3$ , munito di agitatore meccanico e di refrigerante a ricadere, si introducono in atmosfera di azoto g 3,2 di tricloruro di titanio e g 36 di 4-metilpentene-1. Si aggiungono poi, mantenendo in agitazione, g 5,7 di alluminio trietile. Appena aggiunto l'alluminio trietile si nota un debole aumento di temperatura. Si mantiene la miscela in agitazione per circa 8 ore alla temperatura di ebollizione, che inizialmente è di  $54^\circ \text{C}$  e cresce via via, con il procedere della polimerizzazione, sino a  $70^\circ \text{C}$ . Si decompone quindi il catalizzatore con  $50 \text{ cm}^3$  di metanolo e acido cloridrico. Dal prodotto di reazione, per addizione di molto metanolo, si separa un polimero bianco di aspetto ceroso, che viene filtrato, lavato e seccato in vuoto a caldo. Il polimero ottenuto viene frazionato per estrazione a caldo con solventi in estrattore Kumagawa. L'estratto acetone corrisponde al 44% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecolare. L'estratto con acetato di etile corrisponde al 17,5% del polimero ottenuto, è costituito da polimero solido che risulta poco cristallino ed ha viscosità intrinseca 0,24. L'estratto etero corrispondente al 14% del polimero ottenuto, è costituito da poli-4-metilpentene-1 parzialmente cristallino all'esame con i raggi X ed ha viscosità intrinseca pari a 0,54. Il residuo corrisponde al 24,5% del poli-

mero ottenuto ed è costituito da poli-4-metilpentene-1 altamente cristallino, avente temperatura di transizione del I ordine tra 200° e 205°C. La viscosità intrinseca di questa frazione (determinata in soluzioni di tetralina a 135°C) è pari a 1,37.

#### ESEMPIO 2

In un pallone di vetro della capacità di 500 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore meccanico a refrigerante a ricadere, si introduce in atmosfera di azoto g 1,2 di tricloruro di titanio e g 42 di 5-metilesene-1. Si aggiungono poi g 5,7 di alluminio trietile e si scalda agitando fino a 70-75°C. Dopo circa due ore si può notare che la miscela di reazione è divenuta più vischiosa e che del polimero solido si raccoglie intorno all'agitatore.

Dopo circa 6 ore dall'inizio si aggiungono 100 cm<sup>3</sup> di n-eptano e si mantiene ancora in agitazione per 1 ora a 70-75°C. Si decompone quindi il catalizzatore introducendo nel pallone 50 cm<sup>3</sup> di metanolo acido per acido cloridrico. Versando la miscela in metanolo si coagula poi un polimero bianco, di aspetto fibroso, che viene separato per filtrazione e seccato in vuoto a caldo.

Si ottengono così g 20 di poli-5-metilesene-1 che viene frazionato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetico corrisponde al 9,7% del polimero ottenuto ed è costituito da prodotti oleosi a basso peso molecc-

lare. L'estratto con acetato di etile corrisponde al 35% del polimero ottenuto ed è costituito da un prodotto solido di aspetto gommoso, parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 0,17. Il residuo corrisponde al 55%, del polimero totale ed è costituito da poli-5-metilesene-1, solido, di aspetto pulverulento, avente viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135°C pari a 1,7. Questa frazione risulta altamente cristallina all'esame con i raggi X ed ha un punto di transizione del I ordine compreso fra 120 e 125°C.

#### RIVENDICAZIONI

- 1) Polimeri lineari, testa-coda, ad elevato peso molecolare, di alfa olefine  $C_nH_{2n}-CHR$  in cui R è un radicale alchilico avente la struttura  $-(CH_2)_n-CH(CH_3)_2$ , dove  $n \geq 1$ .
- 2) Polimeri come da rivendicazione 1, cristallizzabili, caratterizzati dal fatto che la loro temperatura di transizione di primo ordine (temperatura di scomparsa della struttura cristallina) è superiore a quella dei polimeri delle alfa-olefine lineari aventi lo stesso numero di atomi di carbonio nella molecola del monomero.
- 3) Polimeri come da rivendicazione 1, in cui l'olefina polimerizzata è scelta fra:  
4-metilpentene-1 e 5-metilesene-1.
- 4) Polimeri come da riv. 2, ottenuti a partire da 4-metilpentene-1, ed aventi temperatura di transizione di prim'ordine

superiore a 180°.

5) Polimeri come da riv. 2, ottenuti a partire da 5-metile-  
sene-1, ed aventi temperatura di transizione di prim'ordine  
superiore a 100°.

6) Manufatti, fibre, filamenti, pellicole ottenuti da o con-  
tenenti i polimeri di cui alla riv. 2.

7) Procedimento per ottenere i polimeri di cui alla riv.1,  
caratterizzato dal fatto che alfa-olefine del tipo  $\text{CH}_2=\text{CH}-$   
 $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , in cui  $n \geq 1$ , vengono fatte polimerizzare  
in presenza di catalizzatori ottenuti da alogenuri dei me-  
talli di transizione dei gruppi 4°, 5° e 6° del sistema pe-  
riodico, corrispondenti ad una valenza del metallo inferiore  
alla massima, e da composti metalloalchilici di metalli del  
2° e 3° Gruppo del sistema periodico.

8) Procedimento come da rivendicazione 7, in cui il cataliz-  
zatore è ottenuto da tricloruro di titanio e alluminio trie-  
tile.

9) Procedimento per ottenere i polimeri cristallizzabili di  
cui alla riv. 2, caratterizzato dal fatto che i polimeri ot-  
tenuti secondo la rivendicazione 7 vengono estratti con sol-  
venti atti a sciogliere i polimeri amorfi non cristallizza-  
bili lasciando come residuo i polimeri cristallizzabili.

Milano, 6-8-55