

77

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 566243

1° completo del brevetto N. 526101

- classe

U73/F C08f

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

Inventori designati: Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti

Data di deposito: 1 dicembre 1955

Data di concessione: 27 agosto 1957

Polimeri a elevata temperatura di fusione da alfa-olefine ra-
mificate e procedimento per la loro preparazione

In un brevetto precedente sono stati descritti alti polimeri lineari, aventi struttura regolare, di alfa-olefine $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, in cui R era un radicale alchilico corrispondente alla formula $-(\text{CH}_2)_n - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, con n uguale o maggiore di 1.

5
10
15
20
25
30
35
Detti polimeri, ottenuti per polimerizzazione dei monomeri corrispondenti in presenza di catalizzatori preparati 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, contenevano percentuali elevate di prodotti cristallini presentanti temperature di transizione di 1° ordine molto elevate, che, nel caso del polimero ottenuto dal 4-metilpentene-1, raggiungeva i 200°. Il polimero cristallino di questo idrocarburo presentava interessanti proprietà, potendo dare per estrusione filamenti orientabili per stiro, aventi, dopo ricottura, una stabilità e resistenza alle alte temperature maggiori di quelle dei polimeri delle alfa-olefine alifatiche precedentemente noti.

E' stato ora trovato che è possibile polimerizzare, facendo uso dei catalizzatori suindicati, anche certe alfa-olefine ramificate, in cui la ramificazione si trova in posizione 3, come per esempio il 3-metil-butene-1, ottenendo dei polimeri isotattici e quindi cristallizzabili. Polimeri isotattici di tali olefine non erano noti, ma anzi si poteva ritenere che non fosse possibile preparare polimeri di tali olefine a struttura lineare ad altissimo peso molecolare.

Secondo il brevetto italiano 513.721 del 7-2-55, non risulta p. es. possibile, con i catalizzatori in esso descritti, che pur forniscono polimeri ad alto peso molecolare di alfa-olefine, polimerizzare olefine aventi una ramificazione in posizione 3.

Risultava perciò imprevedibile che olefine del tipo del 3-metilbutene-1 potessero polimerizzare fornendo polimeri lineari a peso molecolare elevato e grande regolarità di struttura, capaci di cristallizzare.

Sorprendente è anche il fatto che il polimero di queste olefine presenti allo stato cristallino, una catena spiralizzata, avente un passo diverso da quello dei polimeri di alfa-olefine lineari cristallini (polimeri isotattici precedentemente noti).

Infatti il periodo di identità del poli-3-metilbutene-1 cristallino è risultato di 6,9 Å corrispondente a 4 unità monomeriche equivalenti disposte a spirale. Nei polimeri isotattici di alfa-olefine precedentemente noti il periodo di identità è in generale di 6,3 Å.

Risulta infatti che un passo di 3 unità è ostacolato per il polimero del 3-metilbutene-1 da impedimenti sterici, mentre d'altra parte la deformazione della spirale da un passo di 3 a un passo di 4 unità porta a deformazioni notevoli degli angoli di valenza.

Appariva perciò del tutto imprevedibile che polimeri di alfa-olefine ramificate in posizione 3 potessero fornire dei polimeri cristallini.

Le nostre ricerche hanno inoltre dimostrato che caratteristiche simili al 3-metilbutene-1 presentano anche polimeri di altre olefine ramificate non aventi un gruppo isopropilico terminale, come ad esempio il 4-metilesene-1, il polimero cristallino del quale, ottenuto con i catalizzatori del tipo suindicato, ha un punto di transizione di 1° ordine di 180°.

Nel caso del 4-metilesene-1 la distanza della ramificazione nella catena laterale dalla catena principale è maggiore, ed in tale caso, come in quello del 4-metilpentene-1 la molecola del polimero cristallino può assumere una struttura spiralizzata stabile, con una deformazione minore di quella del polimero del 3-metilbutene-1, ed infatti assume una forma spiraliforme con

passo 3½ (intermedio tra il 3 del poli-n-pentene isotattico ed il 4 del poli-3-metilbutene-1).

Il periodo di identità risulta in tale caso di 13 Å, corrispondente a 2 x 3,5, ossia 7 unità monomeriche.

Da un esame delle temperature di transizione del primo ordine dei polimeri cristallini delle alfa-olefine ramificate descritti nel precedente brevetto su nominato e di quelli che fanno oggetto del presente brevetto, sembra si possa concludere (vedi tabella I) che, tendenzialmente, la temperatura di fusione dei polimeri cristallini delle alfa-olefine con una ramificazione è tanto più elevata quanto più breve è la catena principale del monomero e quanto più la ramificazione è vicina al doppio legame terminale.

TABELLA I

Monomero	Punto di transizione del I ordine (determinato ai raggi X) °C	Densità sperim.	Caratteristiche del polimero cristallino - Solubilità in solventi bollenti		
			etere	n-eptano	benzolo
3-metilbutene-1	240	0,90	i.	i.	p.s.
4-metilpentene-1	201	0,83-0,84	p.s.	s.	m.s.
4-metilesene-1	180	0,86	p.s.	s.	m.s.
5-metilesene-1	125	0,85	p.s.	s.	m.s.
s. solubile i. insolubile		p.s. poco solubile m. s. molto solubile			

I polimeri cristallizzabili delle olefine ramificate facenti oggetto del presente brevetto, la cui preparazione è descritta negli esempi che seguono, presentano caratteristiche fisiche assai interessanti dal punto di vista delle applicazioni pratiche. Il polimero del 3-metilbutene-1, oltre ad avere, come indicato, un punto di fusione molto elevato (220-240°), presenta una resistenza ai solventi bollenti (etere, idrocarburi alifatici, ecc.) assai più elevata di quella dei polimeri delle altre alfa-olefine e paragonabile a quella dei polietileni lineari. Il polimero di questo idrocarburo appare quindi, anche per le sue caratteristiche meccaniche, particolarmente adatto per la produzione di manufatti, come fibre, lastre, pellicole, che debbono essere assoggettati a temperature elevate.

Particolarmente interessanti risultano i prodotti orientati ad es. fili stirati, aventi elevata resistenza meccanica, che può superare i 40

kg/mm², e le pellicole orientate per stiro in due direzioni che risultano trasparenti, flessibili ed aventi alte caratteristiche meccaniche. Esse possono essere impiegate per la produzione di pellicole fotografiche.

Le lamine ottenute per calandratura o soffiamento orientato o parzialmente orientato si prestano invece bene per imballaggi per prodotti in quei casi in cui viene richiesta una stabilità dimensionale a temperatura elevata, la possibilità di sterilizzazione con vapore, e la saldabilità autogena.

Esempio 1

In un'autoclave a scosse della capacità di circa 1 litro si introducono, in atmosfera di azoto g 3,6 triclورو di titanio e una soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 200 cc di n-eptano. Si aggiungono poi g 92 di 3-metil-butene-1

(« Phillips pure grade ») e si scalda l'autoclave a 70°C, mantenendola poi in agitazione, a questa temperatura, per circa 15 ore. Si pompa quindi metanolo in autoclave, e si scarica il prodotto di polimerizzazione, che viene depurato per trattamento con solventi acidi per acido cloridrico. Il polimero ottenuto viene poi completamente coagulato con metanolo filtrato, lavato con metanolo e seccato in vuoto a caldo.

Si ottengono in tal modo g 43,7 di polimero solido bianco, di aspetto polverulento. Il polimero del 3-metil-butene-1 così ottenuto viene frazionato per estrazione con solventi bollenti in un estrattore Kumagawa. Vengono impiegati nell'ordine i seguenti solventi: acetone, acetato di etile, etere etilico, n-eptano.

L'estratto acetonicco corrisponde al 9,5% del polimero ottenuto, ed è costituito da prodotti oleosi a bassa peso molecolare.

L'estratto con acetato di etile corrisponde al 6,7% ed è costituito da polimeri amorfi all'esame con i raggi X.

L'estratto etero corrisponde all'1,1% ed è costituito da polimero amorfo all'esame con i raggi X.

L'estratto eptanico corrisponde al 2,2% ed è costituito da polimero parzialmente cristallino.

Il residuo alle estrazioni, corrispondente all'80,4% del prodotto totale ottenuto, è costituito da polimero altamente cristallino, avente temperatura di transizione del I ordine superiore a 240°C (apprezzata ai raggi X). Questa frazione presenta densità pari a 0,90. La viscosità ridotta, misurata alla concentrazione di 0,1 g/100 cc di tetralina a 135°C è eguale a 3.

Esempio 2

In un autoclave della capacità di 435 cc si introducono, in atmosfera di azoto, g 3,2 di tricloruro di vanadio ed una soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 100 cc di eptano.

Si aggiungono poi 100 g di 3-metil-butene-1 e si scalda a 90°C, mantenendo in agitazione per circa 10 ore. Dopo questo tempo si procede in modo analogo a quanto descritto nell'esempio precedente, e si isolano g 45,5 di polimero solido, bianco, polverulento, che viene poi frazionato per estrazione a caldo con solventi.

L'estratto acetonicco corrisponde al 5,5% del prodotto ottenuto.

L'estratto etero corrisponde al 9,6% ed è costituito da polimero solido, amorfo ai raggi X.

L'estratto eptanico corrisponde all'1,9%.

Il residuo alle estrazioni, corrispondente all'83% del polimero ottenuto, è costituito da un polimero del 3-metil-butene-1 altamente cristal-

lino all'esame con i raggi X.

Esempio 3

In un'autoclave della capacità di 435 cc, previamente deareato, si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 100 cc di n-eptano e g 73 di 3-metil-butene-1. Si scalda l'autoclave alla temperatura di 55°C e vi si inietta, sotto pressione di azoto, una soluzione di 0,02 moli di $TiCl_4$ in 30 cc di eptano.

La temperatura sale allora spontaneamente sino a 65°C. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 14 ore a temperature tra 67 e 75°C, e si scarica poi il prodotto di polimerizzazione, che si presenta come una massa polverulenta impregnata di eptano. Si depura il polimero ottenuto, per trattamento con solventi acidi per acido cloridrico e successiva coagulazione completa con metanolo. Il polimero lavato con metanolo e seccato in vuoto a caldo ammonta a g 30.

Per frazionamento mediante estrazione a caldo con solventi si ottengono nell'ordine le seguenti frazioni:

— estratto acetonicco, corrispondente al 29,8% del totale

— estratto etero, corrispondente all'3,2%

— estratto eptanico, corrispondente all'1,6%.

Il residuo alle estrazioni, pari al 66,4% del polimero ottenuto è costituito da un polimero del 3-metil-butene-1 che risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 4

In un pallone di vetro della capacità di 250 cc, munito di agitatore e refrigerante a ricadere, si introducono, in atmosfera di azoto, g 3,2 di tricloruro di titanio e una soluzione di g 5,7 di alluminio trietile in 27 g di 4-metil-esene-1 previamente rettificato. Si scalda la miscela a 80°C e si mantiene in agitazione a questa temperatura per circa 10 ore. Dopo questo tempo si decompone il catalizzatore con metanolo e si depura quindi il prodotto di reazione con acido cloridrico. Coagulando poi con un eccesso di metanolo, si ottengono g 5,25 di polimero che vengono frazionati per estrazione a caldo con solventi. L'estratto acetonicco corrisponde al 52,4% del polimero ottenuto ed è costituito da polimero oleoso a basso peso molecolare.

L'estratto con acetato di etile corrisponde al 19,7% ed è costituito da un polimero del 4-metil-esene avente viscosità intrinseca 0,11 (in soluzione di tetralina a 135°C).

Questa frazione, all'esame con i raggi X, risulta contenere una piccola percentuale di cristallinità.

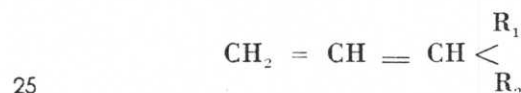
L'estratto etereo corrisponda al 12,5% ed è costituito da polimero parzialmente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 0,35.

L'estratto eptanico corrisponde al 15,4% ed è costituito da un polimero del 4-metil-esene-1 altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca 1,31.

Questa frazione ha una temperatura di transizione del primo ordine di 180°C, e densità pari a 0,859.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri lineari, testa coda, ad elevato peso molecolare, di alfa-olefine aventi la formula generale:



dove R_1 può essere H o un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 3, e R_2 può essere:

a) un gruppo alchilico lineare con un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 3, quando R_1 è un gruppo alchilico.

b) un radicale $-(\text{CH}_2)_n - \text{CH} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ < \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ con $n = 0$ o

1 ed R_3 e R_4 radicali alchilici lineari eguali o diversi fra loro, R_3 avendo un numero di atomi di carbonio fra 1 e 5 ed R_4 un numero di atomi di carbonio compreso fra 2 e 5, quando $\text{R}_1 = \text{H}$.

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 lineari come in 1, caratterizzati dal fatto che R_1 ed R_2 , sono gruppi alchilici di cui uno diverso dal metilico.

4. Polimeri come in 3, caratterizzati dal fatto che R_1 è un gruppo metilico, e che i polimeri cristallini presentano una catena spiralizzata con passo della spirale superiore a tre unità monomeriche.

5. Polimeri come da rivendicazione 1, in cui l'alfa-olefina polimerizzata è scelta fra 3-metil-butene-1 e 4-metil-esene-1.

6. Polimeri come da rivendicazione 2, ottenuti a partire da 3-metil-butene-1, ed aventi temperatura di transizione di primo ordine superiore ai 200°C e che allo stato cristallino presentano catena spiralizzata con periodo di iden-

tità di 6,9 Å e spirale con un passo corrispondente a 4 unità monomeriche.

7. Polimeri come da rivendicazione 2, ottenuti a partire da 4-metil-esene-1 ed aventi temperatura di transizione di 1° ordine superiore a 170°C.

8. Manufatti, fibre, filamenti, pellicole ottenuti da, e contenenti i polimeri di cui alla rivendicazione 2.

9. Procedimento per ottenere i polimeri di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che le alfa-olefine della formula generale indicata vengono fatte polimerizzare in presenza di catalizzatori ottenuti da alogenuri dei metalli di transizione dei gruppi 4°, 5° e 6° del sistema periodico, corrispondenti ad una valenza del metallo inferiore alla massima, e da composti metalloalchilici di metalli del 2° e 3° gruppo del sistema periodico.

10. Procedimento come da rivendicazione 9, in cui i catalizzatori sono ottenuti per reazione di alluminio trietile con cloruri di titanio o di vanadio.

11. Procedimento per ottenere i polimeri cristallizzabili cui alla rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che i polimeri ottenuti secondo la rivendicazione 9, vengono estratti con solventi atti a sciogliere i polimeri amorfi non cristallizzabili lasciando come residuo i polimeri cristallizzabili.