

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

82
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 560712

- classe

C 08 f₁
u 103

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

Inventori designati: Giulio NATTA, Dario SIANESI e Renato SERRA

Data di deposito: 23 febbraio 1956

Data di concessione: 10 aprile 1957.

Polimeri lineari degli alchil stiroli e procedimento per la loro preparazione

In precedenti brevetti sono stati descritti polimeri aventi una eccezionale regolarità di struttura, dovuta ad un concatenamento rigorosamente testa-coda delle unità monometriche in catena sostanzialmente lineari contenenti sequenze di atomi di carbonio asimetrico aventi tutte la stessa configurazione sterica, ottenuti per polimerizzazione di composti del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è un gruppo alchilico o arilico, in presenza di catalizzatori preparati per reazione tra composti metallorganici e composti di metalli di transizione. Tali composti sono stati denominati isotattici.

I polimeri isotattici presentano in generale elevata temperatura di fusione ed elevata cristallinità. Nel caso dello stirolo, i polimeri ottenuti presentano una temperatura di fusione (passaggio dallo stato cristallino allo stato amorfo) di oltre 200°C . Tali polimeri se vengono portati a temperatura superiore a 250°C e poi bruscamente raffreddati, forniscono un solido amorfo, che ricristallizza con grande lentezza a temperature superiori a quella di transizione di 2° ordine ($85-90^\circ$).

Non sono stati sinora descritti polimeri isotattici di stiroli sostituiti, per i quali, in relazione alle proprietà dei polimeri degli stiroli sostituiti ottenuti con i procedimenti convenzionali, si sarebbero dovute prevedere proprietà simili a quelle del polistirolo isotattivo.

E' stato ora sorprendentemente trovato

che se si polimerizzano con i catalizzatori anzidetti certi omologhi dello stirolo, è possibile ottenere dei polimeri aventi proprietà veramente imprevedibili e sorprendenti, notevolmente diverse da quelle del polistirolo.

Come si vedrà dagli esempi, nel caso che si polimerizzi con i catalizzatori anzidetti il p-metil-stirolo, nelle stesse condizioni in cui si otterrebbe dallo stirolo un polimero isotattico a peso molecolare dell'ordine di 1.000.000, si ottiene un polimero del p-metil-stirolo che risulta amorfo e che non può essere cristallizzato neanche per lunga ricottura a differenti temperature, superiori a quella di transizione di 2° ordine ($96-100^\circ$).

Cionondimeno si deve attribuire al polimero così ottenuto una struttura isotattica, poichè, come risulta dalla tabella seguente, esso presenta proprietà notevolmente diverse da quelle dei polimeri del parametilstirolo ottenuti per polimerizzazione con catalizzatori che agiscono con meccanismo radicalico.

TABELLA I

| | Polimero radicalico | Polimero isotattico |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| densità | 1,01-1,03 | 1,03-1,04 |
| indice di rifrazione n^{20} | 1,572 | 1,577-1,578 |

| | Polimero radicalico | Polimero isotattico |
|----|--|---|
| 5 | solubilità in acetone » » metil- » » tilchetone | solubile insolubile |
| | solubilità in benzolo » » tetrali- » » na a 100° | solubile insolubile (rigonfiab) |
| 10 | peso molecolare approssimato | solubile 1.000.000 5.000.000 |
| 15 | viscosità intrinseca | 0,2-0,4 3-8 |

(Le viscosità intrinseche nel caso del polimero radicalico sono state determinate in toluolo a 30°, nel caso del polimero isotattico in tetralina a 100°).

Notevolmente diverse appaiono anche le caratteristiche meccaniche, il polimero isotattico risultando meno fragile. Sorprendenti, in confronto alle proprietà del sud-descritto polimero isotattico del p-metilstirolo, sono le proprietà dell'o-metilstirolo polimero isotattico ottenuto con i catalizzatori anzidetti. L'o-metilstirolo fornisce infatti un polimero che all'esame coi raggi X risulta, a differenza di quelli del p-metilstirolo, molto cristallino. Esso è completamente insolubile in tutti i solventi organici a temperature inferiori a 200°, cosicché è impossibile determinarne il peso molecolare.

Esso presenta una temperatura di fusione (circa 305-310°) più alta di quelle di tutti i polimeri isotattici sinora noti, e che supera di circa 200° la temperatura di ram-mollimento dei polimeri dell'o-metilstirolo precedentemente noti, ottenuti con procedimenti di polimerizzazione che agiscono con meccanismo radicalico o cationico. Questi ultimi polimeri risultano tutti amorfi e sono solubili in metiltilchetone e benzolo.

TABELLA II

| | Polistirolo isotattico | Poli o-metil-stirolo isotattico |
|----|------------------------|---------------------------------|
| 50 | | |
| | 230° | 308° |
| 55 | 1,08-1,09 | 1,038 |

Particolarmente sorprendente è la proprietà di questo polimero isotattico di cristallizzare rapidamente, per raffreddamento allo stato fuso. Tale sua proprietà e la sua

alta temperatura di fusione lo differenziano notevolmente dal polimero isotattico dello stirolo.

I fotogrammi con i raggi X denotano una alta cristallinità, a cui corrispondono con le più intense diffrazioni i piani aventi distanze reticolari: $d = 9,70; 5,95; 4,48; 4,04; 3,75; 3,48 \text{ \AA}$.

In generale la velocità di cristallizzazione per gli alti polimeri diminuisce con l'aumentare della differenza tra la temperatura di cristallizzazione e quella di fusione, e generalmente nel caso di polimeri alto fondenti riesce più difficile ottenere la cristallizzazione se non si adottano particolari accorgimenti. Il polistirolo ed il terilene ad esempio, se vengono fusi e poi raffreddati rapidamente, restano amorfi.

La proprietà del polimero dell'ortometil-stirolo di cristallizzare facilmente è interessante, in quanto consente l'impiego di questo polimero per la produzione di fibre stirate cristalline o di lamine o film cristallini aventi elevata temperatura di fusione.

Tutti gli altri polimeri isotattici sinora noti fondono a temperatura più bassa, mentre tra i più noti polimeri cristallini non isotattici stirabili in fibre orientate, solo il politetrafluoroetilene fonde a temperatura più alta, ma ha gli inconvenienti di essere difficilmente lavabile, di avere un peso specifico elevatissimo e di esser molto costoso. L'alta temperatura di fusione e la scarsa infiammabilità del poli-o-metilstirolo lo rendono adatto per la produzione di film fotografici e di fibre cristalline che possono venire trattate a temperatura di oltre 200°, senza che subiscano contrazioni o deformazioni.

Si sono anche polimerizzate miscele di o-metilstirolo e di p-metilstirolo; i polimeri ottenuti sono amorfi come quelli del p-metilstirolo puro, presentano pesi molecolari dello stesso ordine di grandezza e molte analogie nelle proprietà, ad es. nella solubilità.

Ad es. un copolimero ottenuto partendo da una miscela di circa 2/3 di p-metilstirolo ed 1/3 di o-metilstirolo e contenente circa 2% di isomero meta, per polimerizzazione a 70°, con un catalizzatore preparato da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$, presenta una viscosità intrinseca di circa 6,5 (P.M. circa $4,10^6$), e un polimero del p-metilstirolo preparato nelle stesse condizioni presenta una viscosità intrinseca di 5,5 (P.M. di circa $3,10^6$).

Nella tabella III si riporta in confronto delle proprietà dei polimeri isotattici ottenuti dalla miscela anzidetta di metilstirolti, con quelle dei polimeri ottenibili dalla stessa miscela con un procedimento di polimerizzazione di tipo radicalico.

TABELLA III

Polimeri ottenuti da una miscela p-metilstirolto (2/3) e o-metilstirolto (1/3), contenenti 2,5% di meta-metilstirolto.

| | Polimero radicalico | Polimero isotattico |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Viscosità intrinseca | 0,45 | 6-7 |
| Peso molecol. approssimato | 90.000 | 4-5.000.000 |
| Temperatura di transizione 2° ordine | 82-84° | 87° |
| Densità | 1.022 | 1.038 |
| Solubilità in acetone | insolubile | insolubile |
| Solubilità in m-metilchetone | solubile | insolubile |
| Solubilità in m-benzolo | solubile | insolubile |

| | Polimero ottenuto con perossido di benzoino | Polimero ottenuto con catalizzatore da $TiCl_4$ e AlR_3 |
|-----------------------------------|---|---|
| Viscosità intrinseca | 0,4 | 3,5 |
| Peso molecolare approssimato | 85.000 | 2.000.000 |
| Solubilità in acetone | solubile | insolubile |
| Solubilità in metilchetone | solubile | insolubile |
| Solubilità di benzolo | solubile a freddo | poco solubile a caldo |
| Temp. transizione di 2° ordine | 86-88° C | — |
| Temp. di fusione roentgenografica | — | >300° C |
| Stato fisico del polimero ricotto | amorfo | cristallino |
| Densità | 1,001 | 1,013 |

Nei fotogrammi con i raggi X le più intense diffrazioni corrispondono ai piani aventi distanze reticolari $d = 10,15; 6,28; 5,21; 4,11 \text{ \AA}$.

Rispetto ai polimeri isotattici dello stirolto e del p-metilstirolto, i polimeri dei singoli dimetilstirolti e i copolimeri ottenuti dalle loro miscele presentano una più alta temperatura di fusione. Rispetto al polimero isotattico dell'o-metilstirolto essi presentano il vantaggio di essere cristallini, anche se ottenuti da miscele di isomeri.

Essi si prestano per la produzione di oggetti stampati resistenti ad alta temperatura, di lamine, di fibre orientate, ecc.

La polimerizzazione può essere effettuata sciogliendo il monomero in solventi idrocarburici alifatici, od aromatici, inerti rispetto al catalizzatore, od anche in idrocarburi aromatici clorurati come ad es. in monoclorobenzolo.

E' possibile anche operare in assenza di solvente, usando un eccesso di monomero.

Come catalizzatori si possono usare quelli già indicati in precedenti brevetti per la preparazione di polistirolto isotattico, ad es. quelli ottenuti da alogenuri del titanio e alluminio-alchili. Si possono impiegare con gli stessi risultati anche catalizzatori preparati da alogenuri di altri metalli di transizione dei gruppi 4°, 5°, e 6° del sistema periodico e da derivati organometallici diversi, come alogenuri di alluminio dialchile, o zinco-alchili.

Solo nel caso che si operi con miscele costituite da o-metilstirolto contenenti solo piccolissime quantità di p-metilstirolto si ottengono copolimeri aventi ancora una certa cristallinità.

Se si polimerizzano i singoli dimetilstirolti o miscele di dimetilstirolti isomeri, contenenti principalmente il 2,4 e il 2,6-dimetilstirolto, sempre con i catalizzatori anzidetti, si ottengono sorprendentemente polimeri cristallini.

Il risultato ottenuto nella polimerizzazione di miscele di dimetilstirolti isomeri rappresenta il primo caso di ottenimento di copolimeri isotattici altamente cristallini, ed è probabilmente dovuto ad un isomorfismo dei due omeopolimeri. I polimeri e copolimeri così ottenuti dai dimetilstirolti differiscono notevolmente dai corrispondenti polimeri ottenuti con altri metodi di polimerizzazione. Quelli ottenuti con impiego di catalizzatori che agiscono con meccanismo cationico o radicalico fondono infatti a più bassa temperatura, sono più solubili nei vari solventi e presentano peso molecolare molto più basso.

Nella tabella seguente sono confrontate le proprietà dei due polimeri ottenuti da una stessa miscela di dimetilstirolti ricca in isomero 2,4, avente un indice di rifrazione $n_{15}^D = 1.5463$.

Negli esempi seguenti sono riportati dettagli circa la polimerizzazione dei vari alchilstirolti.

5 *Esempio 1.*

A 0,70 g di $TiCl_4$ sciolti in 40 cc di benzolo, contenuti in un pallone di vetro da 250 cc munito di termometro, agitatore e imbuto gocciolatore mantenuto alla temperatura di 70° per immersione in bagno termostatico, si aggiungono, in atmosfera di azoto, per lento gocciolamento sotto agitazione, 1,1 g di $Al(C_2H_5)_3$ sciolti in 10 cc. di benzolo, e successivamente 18 g di p-metilstirolto. Dopo 7 ore di reazione si aggiunge un eccesso di alcool metilico per decomporre il catalizzatore e per coagulare il polimero formato, che viene ripetutamente lavato con altro alcool metilico contenente HCl. Dalla soluzione in metanolo, dopo eliminazione del solvente e del monomero non reagito, ad estrazione del residuo con benzolo, si recuperano circa 0,5 g di polimeri oleosi. Il polimero solido, 7,4 g, corrispondente al 41% del monomero introdotto, non contiene frazioni solubili in acetone o metil-etil-chetone, ha una viscosità intrinseca, determinata in soluzione di tetralina a 100°, di 5,45 e risulta amorfo ai raggi X.

Esempio 2.

A 1,50 g di $TiCl_4$ in 20 cc di benzolo, contenuti in un'apparecchiatura simile a quella precedentemente descritta in atmosfera di azoto, si aggiungono alla temperatura di 70°, 2,80 g di $AlEt_3$ sciolti in 10 cc di benzolo e successivamente 18 g di o-metilstirolto. Dopo 28 ore si interrompe la reazione e si ottengono, con i metodi di separazione descritti, 0,7 g di polimeri oleosi, e 4,5 g di polimero solido (pari ad una resa di conversione del 25%) insolubile in acetone, metil-etil-chetone, benzolo e tetralina, altamente cristallino ai raggi X, avente le caratteristiche indicate in Tabella II.

Esempio 3.

Nell'apparecchiatura di reazione precedentemente descritta si introducono, in atmosfera di azoto e alla temperatura di 70°, 1,30 g di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo, poi lentamente 2,0 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 10 cc di benzolo.

Successivamente vengono introdotti 80 g di una miscela contenente 2/3 circa in peso di p-metilstirolto o 1/3 di o-metilstirolto e si lascia progredire la reazione per 5 ore. Con i metodi di coagulazione e separazione descritti, si ottengono 0,9 g

di polimeri oleosi, 0,8 g di polimero solido solubile in acetone e 36,7 g di residuo all'estrazione acetonica.

Il polimero insolubile in acetone corrisponde al 93% del monomero polimerizzato, ed al 46% del monomero introdotto. La sua viscosità intrinseca determinata in tetralina a 100° è = 6,5; ad un esame con i raggi X risulta amorfo (v. Tabella III).

Esempio 4.

Nell'apparecchiatura descritta, mantenuta a 70° in atmosfera di azoto, contenente 1,3 g di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo, si introducono 2,0 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 10 cc di benzolo e successivamente 35 g di una miscela di dimetilstirolti ricca in isomero meta, avente indice di rifrazione $n_{15}^D = 1.5463$.

Dopo 20 ore di reazione, si ottengono 0,5 g di prodotti oleosi solubili in metanolo 0,33 g di polimero solido solubile in acetone e 6,7 g di polimero insolubile in acetone e metil-etil-chetone, la cui viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 100°, risulta = 3,55. Il polimero risulta cristallino ai raggi X ed ha un punto di fusione di circa 300°C.

Esempio 5.

Nella apparecchiatura di reazione degli esempi precedenti si introducono, a 70° e in atmosfera di azoto, 1,3 g di $TiCl_4$ in 40 cc di benzolo, 2,0 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 10 cc di benzolo e 35 g di una miscela di dimetilstirolti contenente il 10% di isomero 2,6 ed avente $n_{15}^D = 1.5448$. Dopo 20 ore di reazione si ottengono con i metodi descritti 0,7 g di polimeri oleosi, 0,35 g di polimero solubile in acetone e 7,0 g di polimero insolubile in acetone e metil-etil-chetone, le cui caratteristiche sono riportate nella tabella V, in confronto con quelle di un polimero ottenuto dalla stessa miscela di dimetilstirolti per polimerizzazione radicalica.

TABELLA V

| | Polimero isotattico | Polimero radicalico | |
|----------------------------|---------------------------|------------------------|-----|
| Viscosità intrinseca | 3.4 (in tetralina a 100°) | 0.4 (in toluolo a 30°) | 110 |
| Peso molecolare | ca. $2 \cdot 10^6$ | ca. 80.000 | 115 |
| Densità a 30° | 1.034 | 1.002 | |
| Solub. in metiletilchetone | insolubile | solubile | |
| Solub. in benzolo | poco solub. alla ebol. | solub. a freddo | |
| Stato fisico | cristallino | amorfo | 120 |

RIVENDICAZIONI

- 5 1. Prodotti di polimerizzazione lineari, testa-coda degli stiroli sostituiti nel nucleo con radicali alchilici inferiori, caratterizzati dal fatto che gli atomi di carbonio asimmetrici di lunghi tratti di catene principali presentano la stessa configurazione sterica. 30
- 10 2. Polimeri isotattici dell'o-metil stirolo, aventi una temperatura di completa fusione superiore a 300°C, una alta cristallinità e la caratteristica di cristallizzare rapidamente dalla massa fusa. 35
- 15 3. Polimeri isotattici del p-metilstirolo, amorfi, insolubili a temperatura ordinaria. 40
- 20 4. Polimeri isotattici del dimetilstiroli e loro miscele. 45
- 5 5. Polimeri isotattici dei dimetilstiroli caratterizzati da una elevata cristallinità e da una temperatura di completa fusione superiore a 300°C. 50
6. Prodotti della polimerizzazione di miscele di o- e p-metilstirolo a peso molecolare dell'ordine di 1 milione, amorfi, insolubili.
7. Procedimento per la preparazione dei polimeri degli stiroli di cui alle riv. precedenti, consistente nel sottoporre i monomeri a polimerizzazione in presenza di catalizzatori ottenuti da composti di metalli di transizione dei Gruppi 4^o, 5^o e 6^o del sistema periodico con composti metallorganici di elementi del 2^o e 3^o gruppo del sistema periodico stesso.
8. Procedimento come da riv. precedente caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da tetracloruro di titanio e alluminio trietile.
9. Fili, lamine, pellicole, oggetti stampati ed estrusi ottenuti da o contenenti i polimeri di cui alle rivv. 2, 3, 4, 5 e 6.