

97
N. 570434



u 118

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI		Oggetto:	A V V I S O	Stato:	ITALIA
Emittente BREV - BREVCO		Deposito Domanda Brevetto in:		Ns. rif.:	U.118
Argomento:		Polimerizzazione nitrile acrilico -		Eventuale riferim. licenziante	
				<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> ISTITUTO DI SCIENZE INDUSTRIALE DEL POLITECNICO * 11 OTT 1956 R 320 B.M. </div>	
<p>Come da Vostro incarico, abbiamo depositato la suddetta richiesta di brevetto, di cui Vi diamo qui sotto gli estremi provvisori, mentre ci riserviamo di tenerVi al corrente sull'ulteriore svolgimento della pratica:</p>					
<p>Titolare SOC. MONTECATINI - MILANO.</p>					
<p>Inventore <u>ATTENDIAMO VS / PRECISAZIONI IN MERITO</u> <i>P. Natta, G. Dall'Asta</i></p>					
<p>Titolo "PROCEDIMENTO PER LA POLIMERIZZAZIONE DEL NITRILE ACRILICO"</p>					
Data deposito		N. di dep.		N. di classifica	
4/10/1956		40.221			
<p>Priorità <i>Concesso il 10.12.1957 con il n. 570 434</i></p>					
<p>Distinti saluti.</p> <p style="text-align: right;">BREVETTI & DOC. TECNICA <i>H. Natta</i></p>					
DESTINATARI:		N. testi allegati			
Spettabile S E I D / E - Sede		2			
e p.o. DOPEC - "					
" "		1			
Sig. Prof. Giulio Natta					
Politecnico di Milano					
<p>Milano, il 5/10/1956</p>					



Descrizione del trovato avente per titolo:

Procedimento per la polimerizzazione del nitrile acrilico

a nome MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

-----0000-----

Questo brevetto si riferisce ad un nuovo procedimento per la polimerizzazione del nitrile acrilico ad alti polimeri lineari, mediante impiego di un particolare tipo di catalizzatore.

E' nota la possibilità di polimerizzare l'acrilonitrile impiegando catalizzatori agenti con meccanismo radicalico, in particolare perossidi, persolfati e sistemi di tipo redox.

Sono stati anche fatti, con scarso successo, tentativi di polimerizzazione anionica del nitrile stesso, mediante impiego di catalizzatori di tipo particolare, p.es. sodio-ammide.

E' noto altresì, ed è oggetto di precedenti brevetti, fra cui anche brevetti della richiedente, che è possibile polimerizzare monomeri idrocarburi con particolari catalizzatori ottenuti da composti metallorganici di certi metalli dei gruppi dal I al III del sistema periodico e da composti di metalli di transizione.

I composti metallorganici impiegati, derivati principalmente da alluminio, zinco, magnesio, litio, mostrano una elevata reattività nei confronti dei composti contenenti idrogeno mobile (alcoli, amine primarie e secondarie, acidi carbossili-

ci, ecc.) e nei confronti dei composti contenenti gruppi funzionali con doppio o triplo legame (chetoni, aldeidi, esteri, nitrili, ecc.). Inoltre essi si decompongono per effetto termico, con un meccanismo che conduce alla formazione di una olefina e dell'idruro del metallo, a differenza dei composti metallorganici dei metalli e metalloidi del IV e V gruppo del sistema periodico (piombo, fosforo, antimonio, bismuto), e dei metalli di transizione, che per decomposizione termica forniscono radicali liberi. Di quest'ultima classe di composti metallorganici era già nota la capacità di promuovere polimerizzazioni di monomeri vinilici con meccanismo radicalico, mentre i catalizzatori ora citati per la polimerizzazione di monomeri idrocarburi, agiscono invece con meccanismo di poliaddizione (sintesi metallorganica) al quale, per attribuirne una particolare natura, di tipo anionico (Chimica e Industria 36, 135 (1956)).

Sino ad ora questo tipo di catalizzatori era stato impiegato solo per la polimerizzazione di monomeri idrocarburi, cioè di monomeri non contenenti gruppi funzionali capaci di reagire con i composti metallorganici dei metalli del I, II e III gruppo del sistema periodico. Si poteva infatti presumere che catalizzatori di questo tipo reagissero con i monomeri rendendosi inattivi dal punto di vista della polimerizzazione. Ciò infatti si verifica per la maggior parte dei catalizzatori di tale tipo.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è invece possibi-

le polimerizzare l'acrilonitrile qualora si usino particola-

ri catalizzatori a base di composti metallorganici dei grup-

pi del I al III del sistema periodico e di composti di metal-

li di transizione, in particolare di alogenuri di allu-

minio e zinco, e di certi composti di titanio, vanadio e cro-

mo.

E' stato in particolare trovato che danno luogo ad efficaci

catalizzatori per la polimerizzazione del nitrile acrilico

certi composti dei metalli di transizione, diversi da quelli

che danno i catalizzatori più efficaci per la polimerizzazio-

ne di monomeri idrocarburici.

Così ad es., nel caso della polimerizzazione delle alfa-ole-

fine del tipo $R-CH=CH_2$ (ove R= alchile o arile) è convenien-

te impiegare catalizzatori ottenuti da alogenuri di metalli

di transizione, ad es. $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , VCl_3 ecc., mentre

impiegando catalizzatori ottenuti per es. a partire da alcool-

ali e acetilacetoni si ha scarsa formazione di polimero.

Nel caso della polimerizzazione dell'acrilonitrile è stato in

vece trovato che i migliori catalizzatori si ottengono par-

te e proprio da composti del tipo degli alcoolati e acetila-

cetonati, che non reagiscono sensibilmente col monomero.

La polimerizzazione dell'acrilonitrile secondo il procedimen-

to oggetto del presente brevetto può essere effettuata in

blocco, in presenza di un solvente del monomero, eventualmen-

te di un solvente del polimero. Tale solvente deve essere tale da non reagire con i composti metallorganici presenti. La preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione sono condotte in ambiente inerte, in assenza di ossigeno e di umidità. La temperatura di polimerizzazione può essere compresa tra 0°C e 100°C, in particolare tra 40 e 80°C.

Poiché il polimero che si forma è insolubile nel monomero, quando non si usi nella polimerizzazione un solvente del polimero, come la dimetilformamide, è necessario effettuare la polimerizzazione stessa in apparecchiature dotate di un sistema di agitazione molto efficiente, in modo da ridurre i fenomeni di inglobamento del catalizzatore da parte del polimero.

ESEMPIO N. 1

In un autoclave rotante della capacità di circa 2 litri, tale da poter funzionare come mulino a palle, si introducono 10 sfere di acciaio inossidabile del diametro di 1 pollice e, in atmosfera di azoto, 0,03 moli di acetilacetato di cromo e cm^3 50 di toluolo anidro. Si aggiunge poi una soluzione di 0,09 moli di zinco dibutile in cm^3 50 di toluolo anidro, si fa una debole pressione di azoto e si scalda agitando sino a 75°C. Si mantiene l'autoclave in rotazione per circa 30 minuti e, dopo aver praticato una leggera depressione, si aspirano nell'autoclave 3 moli di nitrile acrilico anidro. Si mantiene l'autoclave in agitazione a 75°C per circa 30 ore, e si

scarica poi il prodotto della reazione, che si presenta come una massa compatta di colore rosso bruno. Il polimero ottenuto viene depurato dai residui inorganici presenti per trattamento con alcoli (butanolo o metanolo) e acido cloridrico diluito.

Dopo filtrazione e lavaggio con metanolo ed essiccamento sotto vuoto a caldo, si isolano g 150 di poliacrilonitrile (corrispondente ad una conversione del monomero superiore al 90%), di colore bianco tendente leggermente al giallo.

Il polimero può essere ulteriormente depurato dalle ultime tracce di residui inorganici presenti, mediante dissoluzione a caldo in dimetilformamide e successiva coagulazione con acetone o metanolo.

ESEMPLO N. 2

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si introducono, in atmosfera di azoto, 0,03 moli di acetilacetato di cromo e 100 cm³ di benzolo. Si aggiunge poi, come già è stato descritto, una soluzione di 0,09 moli di zinco dietile in 100 cm³ di benzolo.

Facendo ruotare l'autoclave, si scalda sino a 70°C e si mantiene in agitazione a questa temperatura per circa 30 minuti.

Si lascia poi scendere la temperatura sino a 45°C e si introducono 3 moli di nitrile acrilico. Si mantiene l'autoclave in agitazione per circa 60 ore e, procedendo quindi in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, si isolano g 90 di

poliacrilonitrile bianco, pulverulento, corrispondenti ad una conversione del 57% del monomero impiegato.

ESEMPIO N. 3

Nell'apparecchiatura precedentemente descritta, si introducono 0,03 moli di acetilacetato di cromo in 50 cm³ di benzolo e una soluzione di 0,09 moli di alluminio trietile in 50 cm³ di benzolo e si scalda, agitando, sino a 75°C. Si mantiene l'autoclave in rotazione a questa temperatura per circa 30 minuti e si lascia poi raffreddare sino a temperatura ambiente. Si introducono quindi 3 moli di nitrile acrilico e si fa rotare l'autoclave per circa 60 ore. Dopo questo tempo si scarica il prodotto della reazione e, procedendo come già detto, si isolano g 8 di poliacrilonitrile di colore giallo, corrispondenti ad una conversione del 5%.

ESEMPIO N. 4

Nell'autoclave rotante descritto nell'es. 1 si introducono 0,01 moli di trietilato di vanadile e 50 cm³ di toluolo anidro. Si aggiunge poi, come già descritto, una soluzione di 0,03 di etile dietile in 50 cm³ di toluolo. Si fa una debole pressione di azoto, si scalda agitando sino a 75°C e si mantiene poi l'autoclave a questa temperatura per 30 minuti. Si introduce allora una mole di nitrile acrilico e si mantiene l'autoclave in agitazione a 75°C per circa 60 ore. Procedendo in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti, si ottengono g 7 di poliacrilonitrile puro, cor-

rispondenti ad una conversione del 13% del monomero impiegato.

ESEMPIO N. 5

Nell'autoclave descritto nell'esempio 1 si introducono 0,03 moli di acetilacetato di cromo e 25 cm³ di benzolo anidro. Si aggiunge una soluzione di 0,09 moli di zinco dibutile in 20 cm³ di benzolo anidro e si scalda agitando sino a 75°C; si mantiene questa temperatura per circa 30 minuti. Dopo aver raffreddato l'autoclave a 45°C, vi si introducono 3 moli di nitrile acrilico e 200 cm³ di dimetilformamide e si mantiene poi l'autoclave in agitazione per circa 40 ore.

Per coagulazione con acetone e metanolo si isolano g 150 di poliacrilonitrile, corrispondenti ad una conversione di circa il 95% del monomero impiegato.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la polimerizzazione del nitrile acrilico ad alti polimeri lineari che convengono tratti di catena presentanti un ordinamento sindiotattico delle unità monomeriche, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore ottenuto da un composto organometallico di un metallo dei gruppi I, II, e III del sistema periodico e da un composto di un metallo di transizione dei gruppi IV, V e VI del sistema periodico stesso, in cui il metallo è legato tramite un atomo di ossigeno a gruppi organici.

2) Procedimento come da rivendicazione 1; caratterizzato dal fatto che il composto del metallo di transizione usato nella

preparazione del catalizzatore è scelto fra gli alcoolati e gli acetilacetati di titanio, vanadio e cromo.

3) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico usato nella preparazione del catalizzatore è scelto fra gli alchili di alluminio e di zinco.

4) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un idrocarburo solvente del monomero.

5) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un solvente del poliacrilonitrile che non reagisce col catalizzatore.

6) Procedimento come da rivendicazione precedente in cui il solvente del poliacrilonitrile è la dimetilformamide.

7) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese fra 40 e 80°C.

8) Alti polimeri lineari del nitrile acrilico, che contengono tratti di catena presentanti un ordinamento sindiotattico delle unità monomeriche, preparati secondo le rivendicazioni precedenti.

Milano,