

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

588316

Classe C 08 f  
1° Completivo del brevetto n. 560712

U 103/A

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

Inventori designati: Giulio Natta - Dario Sianesi - Renato Sena

Data di deposito: 15 gennaio 1957

Data di concessione: 4 febbraio 1959

Polimeri lineari di composti vinilaromatici e procedimento per la loro  
preparazione

In precedenti brevetti della richiedente sono stati descritti polimeri aventi una eccezionale regolarità di struttura, ottenuti per polimerizzazione di composti del tipo  
5  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , dove R è un gruppo alchilico o arilico, in presenza di catalizzatori preparati per reazione tra composti metallo-organici e composti di metalli di transizione.

10 Con tali catalizzatori si ottiene in generale una miscela di polimeri stereoisomeri caratterizzati in generale da un più alto peso molecolare e da una maggiore regolarità di struttura dei polimeri ottenuti con altri  
15 procedimenti. Gli stereoisomeri aventi la massima regolarità di struttura, che sono stati denominati isotattici, contengono sequenze di atomi di carbonio asimmetrici aventi tutti la stessa configurazione sterica.

20 I polimeri isotattici presentano in generale una elevata cristallinità ed una elevata temperatura di fusione.

25 Nel brevetto principale sono stati rivendicati i polimeri isotattici ottenuti per polimerizzazione, con l'impiego dei suddetti catalizzatori stereospecifici, di stiroli sostituiti nel nucleo con uno o più gruppi alchilici inferiori. In particolare sono stati descritti  
30 polimeri dei monometil- e dei dimetil-stiroli, che presentano proprietà caratteristiche e notevolmente differenti da quelle del polistirolo isotattico.

35 Si è notato anche che certi polimeri dei metilstiroli, ottenuti sempre con i catalizzatori suindicati, pur non essendo isotattici,

o, ne sono isotattici, pur non essendo cristallini, presentano in generale proprietà diverse da quelle dei polimeri ottenuti dagli stessi monomeri con altri processi di polimerizzazione.

40 Si è ora trovato che polimeri ad alta regolarità di struttura possono essere ottenuti operando con i catalizzatori anzidetti, non soltanto da stiroli sostituiti nel nucleo con uno o più radicali alchilici inferiori, 45 ma anche da stiroli sostituiti nel nucleo con uno o più gruppi alchilici superiori a catena normale o ramificata, con gruppi cicloalchilici o con atomi di alogeno ed anche da monomeri ottenuti per condensazione 50 sul nucleo dello stirolo di altri nuclei aromatici tal quali o parzialmente idrogenati. La polimerizzazione di questi monomeri si può condurre nelle stesse condizioni impiegate per ottenere polistirolo isotattico dallo 55 stirolo monomero, e cioè a temperature comprese tra 30 e 150°, in presenza o in assenza di solventi, quali idrocarburi alifatici ed aromatici od anche idrocarburi aromatici clorurati inerti, rispetto al catalizzatore, operando, ove non si usino solventi, 60 in presenza di un eccesso di monomero. Come catalizzatori si possono impiegare quelli già indicati nel brevetto principale e cioè quelli ottenuti da composti di metalli di transizione del 4°, 5°, e 6° gruppo del sistema periodico e da composti organometallici diversi, derivati da metalli del 2° e 3° gruppo del sistema periodico stesso, come ad es. zinco alchili, alluminio trialchili 70

e alogenuri di alluminio dialchile.

Se, per esempio, si polimerizza in queste condizioni il para-isopropil-stirolo, si ottiene un polimero insolubile in acetone, di alto peso molecolare, che risulta amorfo ai raggi X e che non può essere cristallizzato neanche dopo lunga ricottura a temperatura compresa tra 100 e 150°C. Come per il caso del polimero del para-metil-stirolo descritto nel brevetto principale, il po-

limero del p.isopropil-stirolo così ottenuto presenta, come risulta dalla tabella seguente, proprietà notevolmente diverse da quelle di un polimero del p-isopropil-stirolo ottenuto per polimerizzazione, a temperatura ambiente, con catalizzatore agente con meccanismo radicalico (perossido di benzoile), e si deve attribuirgli, oltre che un peso molecolare molto elevato, una struttura molto regolare.

TABELLA I

*Caratteristiche di polimeri del p-isopropilstirolo*

	Polimero radicalico	Nuovo Polimero	
15			75
	0,97	0,995	
20	0,20 (benzolo a 30°)	2,9 (tetralina a 100°)	80
	solubile	insolubile	
	solubile	parz. solub.	
	solubile	rigonfiabile	
25	solubile	solubile	85
	solubile	solubile	

Polimerizzando vinilderivati della naftalina si ottengono risultati sorprendentemente differenti a seconda che si tratti della alfa-vinil-naftalina o dell'isomero beta.

L'alfa-vinil-naftalina fornisce, per polimerizzazione secondo il nostro procedimento, un polimero isotattico che per ricottura a 260°, appare altamente cristallino all'esame con i raggi X, mentre la beta vinil-naftalina, nelle stesse condizioni di polimerizzazione, fornisce un polimero ad altissimo

peso molecolare che si mantiene amorfo anche dopo prolungata ricottura.

Nella tabella II riportiamo le proprietà caratteristiche di un polimero isoattico dell'alfa-vinil-naftalina ottenuto come sarà descritto negli esempi, confrontate con quelle di un polimero amorfo ottenuto per polimerizzazione della alfa-vinil-naftalina a temperatura ambiente con catalizzatore agente con meccanismo radicalico (perossido di benzoile).

TABELLA II

*Caratteristiche di polimeri della alfa-vinil-naftalina*

	Polimero radicalico	Polimero cristallino	
40			100
45	0,05	355°C	105
	parz. solubile	1,85	
	solubile	insolubile	
50	solubile	insolubile	110
	solubile	rigonfiabile	
		solubile a 100°	

Esaminando con i raggi X il polimero cristallino si determina un periodo di identità lungo l'asse della fibra di  $8,1 \pm 0,10 \text{ \AA}$

Le distanze tra i piani reticolari corrispondenti ai riflessi che compaiono in uno spettro di polveri preso con contatore di Geiger, risultano  $d_{hkl} = 10,79, 6,26, 4,85, 3,38 \text{ \AA}$

Analogamente alla beta-vinil-naftalina, anche la 1,2,3,4-tetraidro-6-vinil-naftalina, per polimerizzazione con i catalizzatori descritti, un polimero che risulta amorfo ai raggi X anche dopo ricottura, ma che presenta caratteristiche diverse da quelle di un analogo polimero radicalico.

Le proprietà principali dei due polimeri 120

