

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 dà, 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

sono riportate negli esempi.

La possibilità di polimerizzare, con i catalizzatori anzidetti, monomeri del tipo del p-isopropil-stirololo, del vinil-naftaline e vinil-tetraline, a polimeri ad alta regolarità di struttura è sorprendente. Infatti sarebbe da aspettarsi che, nel caso di monomeri di questo tipo, la polimerizzazione con catalizzatori eterogenei, che ha luogo con un meccanismo complesso, comprendente fasi di adsorbimento ed orientazione della molecola del monomero, fosse notevolmente ostacolata, per il notevole aumento dell'impedimento sterico originato dalla presenza dei gruppi sostituenti; ciò avviene p. esempio con certi monomeri, quali l'isobutilene, il 2-metil-butene-1, il 2-butene che non polimerizzano con i catalizzatori sopra indicati verosimilmente per impedimento sterico causato dai gruppi metilici. Per tutti questi monomeri vinilaromatici l'attitudine alla polimerizzazione stereospecifica è invece molto simile a quella presentata dallo stirololo stesso.

Polimeri ad alta regolarità di struttura possono essere ottenuti anche da stirololi sostituiti nel nucleo con uno o più atomi di

alogeno.

E', questo, il primo caso a nostra conoscenza di polimeri a catena lineare ed ordinata ottenuti per polimerizzazione di composti insaturi nella cui molecola entrano a far parte atomi di alogeno. Se si polimerizza, infatti, con i catalizzatori summenzionati, p.cloro-stirololo, si ottiene un polimero lineare ad alto peso molecolare, insolubile nei più comuni solventi che, pur non cristallizzando neanche per ricottura prolungata a diverse temperature, possiede caratteristiche nettamente diverse da quelle di un polimero amorfo del p.cloro-stirololo ottenuto con catalizzatori agenti con meccanismo radicalico.

Nella tabella III riportiamo le caratteristiche del nuovo polimero del p.cloro-stirololo, preparato in condizioni che verranno riportate negli esempi, confrontate con quelle di un polimero radicalico preparato per polimerizzazione a temperature ambiente con perossido di benzoile.

Differenze caratteristiche si possono anche osservare negli spettri I.R. dei due polimeri.

TABELLA III

Caratteristiche di polimeri del p-clorostirololo

	Polimero radicalico	Nuovo Polimero
Viscosità intrinseca (in tetralina a 100°C)	0,624	1,84
Indice di rifrazione n_{20}^D	1,598	1,603
Solubilità in acetone	insolubile	insolubile
" " metil-etil-chetone	solubile	insolubile
" " benzolo	solubile	insolubile
" " tetralina	solubile	solub. a caldo

Nel caso dei mono-metil-derivati dello stirololo, si era precedentemente osservato che l'o-metil-stirololo fornisce, nella polimerizzazione condotta con i sistemi descritti, un polimero isotatico molto facilmente cristallizzabile, mentre il p-metil-stirololo dà un polimero che ha proprietà notevolmente differenti da quelle di un polimero amorfo ottenuto dallo stesso monomero per polimerizzazione con meccanismo radicalico, ma che non risulta cristallizzabile neanche per lunga ricottura a temperature superiori a quelle di transizione di II° ordine. In modo analogo la presenza di altri gruppi od atomi sostituenti nella posizione para dello stirololo, come nel caso del p.isopropil-stirololo e del p.cloro-stirololo, porta a polimeri che sono dotati di proprietà differenti da quelle

dei corrispondenti polimeri radicalici, ma che non sono cristallizzabili. Lo stesso caratteristico comportamento si rileva nel caso dei due vinilderivati isomeri della naftalina.

L'alfa-vinil-naftalina, in cui il nucleo benzolico condensato con quello recante il gruppo vinilico si trova in posizione orto-meta rispetto al vinile, fornisce un polimero isotatico facilmente cristallizzabile, mentre la beta-vinil-naftalina, in cui il secondo anello benzenico condensato è in posizione in meta-para rispetto al gruppo vinilico, fornisce un polimero che non cristallizza neanche dopo ricottura.

Come la beta-vinil-naftalina si comporta l'analoga 1,2,3,4-tetraidro-6-vinil-naftalina.

Esempio 1

In un apparecchio di reazione costituito da un pallone in vetro da 150 cc, munito di termometro, agitatore e buretta graduata per la misura ed il caricamento dei reagenti, adattato in modo da poter essere mantenuto in atmosfera di gas inerte ed immerso in bagno ad olio termoregolato, si introducono, a 70°C, in ambiente di azoto, 0,75 g di $TiCl_4$, disciolti in 20 cc di benzolo, 1,1 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 20 cc di benzole e 15 g di p.isopropil-stirololo. Dopo 7 ore di reazione a 70°, si aggiunge un eccesso di alcool metilico che distrugge il catalizzatore residuo e coagula il polimero formatosi. Il polimero, lavato ripetutamente con alcool metilico contenente tracce di HCl, viene sottoposto ad estrusione con acetone bollente. Si ottengono 7,2 g di poli p.isopropil-stirololo insolubile in acetone avente le caratteristiche riportate in tabella I.

Dall'acetone usato nell'estrazione, per precipitazione in alcool metilico, si recuperano 0,50 g di polimero amorfo a basso peso molecolare.

Esempio 2

Nell'apparecchio di reazione dell'esempio 1, mantenuto a 70° in atmosfera di azoto, si introducono 0,45 g di $TiCl_4$ in 20 cc di benzolo, 0,66 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 15 cc di benzolo e 7,5 cc di alfa vinyl naftalina. Dopo 20 ore di reazione a 70°, si recuperano, con i metodi usuali, 1,1 g di polimero solubile in acetone, 0,50 g di polimero solubile in metil-etil-chetone e 2,7 g di poli alfa-vinil-naftalina insolubile in metil-etil-chetone. Quest'ultimo polimero, dopo ricottura per 1 ora a 260°, si dimostra altamente cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 3

Nell'apparecchio di reazione degli esempi precedenti, mantenuto a 70° in atmosfera di azoto, si introducono nell'ordine: 0,75 g di $TiCl_4$ in 10 cc di benzolo, 1,1 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 20 cc di benzolo e 3,5 g di beta-vinil-naftalina. Dopo 20 ore di reazione a 70° si ottengono 0,5 g di polimero a basso peso molecolare solubile in metil-etil-chetone e 1,5 g di polimero insolubile in metil-etil-chetone. Questo polimero risulta amorfo all'esame con i raggi X, anche dopo ricottura a 150-250°, insolubile in etere e rigonfiabile in benzolo. La viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 100° è $[\eta] = 2,1$ mentre la viscosità intrinseca di un polimero della beta-vinil-naftalina preparata a temperatura ambiente con catalizzatore agente con meccanismo radicalico (perossido di benzoile) risulta $[\eta] = 0,15$, in benzole a 30°C.

Il polimero radicalico è inoltre facilmente solubile in etere etilico, benzolo, acetone e metil etil chetone.

Esempio 4

Nell'apparecchio di reazione degli esempi precedenti in introducono a 70° e in atmosfera di azoto, 0,75 g di $TiCl_4$, 30 cc di benzolo, 1,1 g di $Al(C_2H_5)_3$ e 15 cc di 1,2,3,4-tetraidro-6-vinil-naftalina.

Si conduce la polimerizzazione per 14 ore alla temperatura di 30°C e si ottengono 1,6 g di polimero solubile e 5,4 g di polimero insolubile in metil-etil-chetone. Quest'ultimo polimero risulta, anche dopo ricottura, amorfo all'esame con i raggi X. Le sue proprietà vengono qui sotto confrontate con quelle di un polimero dell'1,2,3,4-tetraidro-6-vinil-naftalina ottenuto a temperatura ambiente con catalizzatori agenti con meccanismo radicalico (perossido di benzoile).

Caratteristiche di polimeri della 1,2,3,4-tetraidro-6-vinil-naftalina

	Polimero radicalico	Nuovo polimero	
50			
55	0,28 (in benzolo a 30°C)	2,3 in tetralina a 100°C)	
	solubile	insolubile	115
	solubile	insolubile	
	solubile	rigonfia	
	solubile	insolubile	
60	solubile	difficilmente solubile	120

Esempio 5

Nell'apparecchio di reazione precedentemente descritto si introducono a 70°, in atmosfera di azoto, 0,47 g di $TiCl_4$ disciolti in 20 cc di benzolo, 1,1 g di $Al(C_2H_5)_3$ in 20 cc di benzolo e 10 di para-cloro stirolo. Dopo 7 ore di reazione condotta a 60-65°, un eccesso di alcol metilico decompone il catalizzatore residuo e coagula 4,3 g di polimero solido. Il polimero viene sottoposto ad estrazione con acetone e risulta costituito da 3,9 g di polimero insolubile in acetone e metil etil chetone e da 0,4 g di polimero a basso peso molecolare solubile in acetone.

Il polimero risulta amorfo all'esame con i raggi X anche dopo ricottura. Le proprietà del polimero insolubile in metil etil chetone sono state riportate nella tabella III.

RIVENDICAZIONI

1. Prodotti di polimerizzazione lineari, testa-coda, di composti vinilaromatici scelti fra gli stiroli sostituiti nel nucleo con radicali alchilici lineari o ramificati aventi 2 o più atomi di carbonio, stiroli sostituiti nel nucleo con atomi di alogeno, e vinilderivati aromatici a nuclei condensati, detti prodotti di polimerizzazione presentando un alto peso molecolare e una elevata regolarità di struttura.

2. Prodotto di polimerizzazione come da rivendicazione 1, ottenuto dal p.isopropil-stirolo.

3. Prodotto di polimerizzazione come da rivendicazione 1 ottenuto dal p.cloro stirolo e caratterizzato dall'essere lineare, amorfo e insolubile nei comuni solventi.

4. Prodotto di polimerizzazione come da rivendicazione 1 ottenuto dalla alfa vinil

naftalina, caratterizzato dall'essere cristallizzabile e dall'aver una temperatura di completa fusione superiore a 350°C.

5. Prodotto di polimerizzazione come da rivendicazione 1, ottenuto dalla beta vinil naftalina e caratterizzato dall'essere lineare e amorfo.

6. Prodotto di polimerizzazione come da rivendicazione 1, ottenuto dalla 1,2,3,4-tetraidro-6-vinil-naftalina e caratterizzato dall'essere lineare e amorfo.

7. Procedimento per la preparazione di prodotti di polimerizzazione lineari testa-coda di composti vinilaromatici scelti fra gli stiroli sostituiti nel nucleo con radicali alchilici lineari o ramificati aventi 2 o più atomi di carbonio, stiroli sostituiti nel nucleo con atomi di alogeno, e vinilderivati aromatici a nuclei condensati, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in presenza di un catalizzatore ottenuto per reazione di un composto di un metallo del gruppo IV° V° o VI° del sistema periodico, con un composto organometallico di un elemento del gruppo II° o III° di detto sistema.

8. Procedimento come da rivendicazione 7 in cui il catalizzatore è preparato per azione del tetracloruro di titanio su alluminio trietile.

9. Processo per la preparazione di un prodotto di polimerizzazione a struttura altamente regolare, lineare, testa-coda come sostanzialmente prima descritto ed illustrato negli esempi o con qualsiasi processo chimico equivalente.

10. Manufatti aventi alta temperatura di fusione o di rammollimento ottenuti per stampaggio, iniezione o estrusione dei polimeri rivendicati nelle rivendicazioni da 1 a 6.

Prezzo L. 200