

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE

589299

Classe

C08f

u. 196

Montecatini - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
*Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Paolo Longi
 e Francesco Bernardini*

Data di deposito: 23 dicembre 1957

Data di concessione: 4 marzo 1959

Polimeri lineari ad alto peso molecolare di monomeri vinilici metallorganici

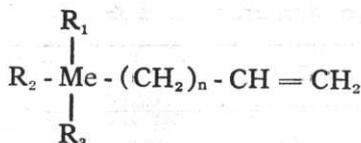
Il presente brevetto si riferisce ad un nuovo tipo di polimeri lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri vinilici contenenti almeno un atomo di un metallo del IV gruppo del Sistema Periodico legato ad atomi di carbonio, e ad un procedimento per la loro preparazione.

Polimeri lineari ad alto peso molecolare di monomeri vinilici contenenti nella loro molecola atomi di metalli del IV Gruppo del Sistema Periodico degli elementi non risultano sinora noti.

Solo nel caso di monomeri vinilici contenenti silicio è stata indicata (A.D. Petrov e coll., Dokladi Akad. Nauk S.S.S.R.

99, 7858 (1954), C.A. 49 15728 (1955)) la possibilità di ottenere, per polimerizzazione ad altissima pressione (5500 atm) in presenza di iniziatori di tipo radicalico, polimeri a basso peso molecolare, di aspetto oleoso ed aventi una struttura non regolare, costituiti prevalentemente da detrameri o pentameri. Anche per polimerizzazione cationica di questi monomeri sono stati ottenuti polimeri a basso peso molecolare (L.H. Sommer e coll., J. Am. Chem. Soc. 70. 2872 (1948)).

Noi abbiamo ora trovato che è possibile polimerizzare monomeri del tipo anzidetto, e in modo particolare monomeri della formula generale:



ove Me è un metallo scelto tra quelli del II sottogruppo del IV gruppo del Sistema Periodico, comprendente silicio, germanio, stagno e piombo, n può essere compreso tra 0 e 4, e R₁, R₂, R₃ sono gruppi alifatici, aliciclici o aromatici uguali o differenti tra loro, ottenendo polimeri sostanzialmente testa-coda, aventi struttura lineare (in quanto non contengono ramificazioni oltre a quelle dovute ai gruppi (CH₂)_nMeR₃), ed alto peso molecolare.

I nuovi polimeri oggetto del presente brevetto sono stati preparati impiegando catalizzatori già noti per la polimerizzazione delle alfa-olefine con processi ai quali è stato attribuito un meccanismo di polimerizzazione anionica coordinata. Particolarmente adatti sono i catalizzatori ottenuti da composti di metalli dei gruppi dal IV al VI con composti metallorganici di metalli dei gruppi dal I al III del Sistema Periodico, i quali come è noto, possono dar luogo, con idrocar-

buri non saturi, a polimeri che, presentano generalmente una regolare struttura lineare, testa-coda.

5 Tutti i tentativi fatti sono ad ora di impiegare tali catalizzatori per polimerizzare monomeri alifatici contenenti elementi diversi dal carbonio e dall'idrogeno, non avevano portato però in pratica a risultati favorevoli. In alcuni casi
10 (ad es. cloruro di vinile) in cui si ha un inizio di polimerizzazione, questa è accompagnata in generale da un progressivo avvelenamento del catalizzatore. Comunque non si è mai riusciti ad ottenere
15 da monomeri di questo tipo polimeri aventi la regolarità di struttura che si osserva nel caso della polimerizzazione delle alfa-olefine.

20 La massima parte delle sostanze organiche contenenti altri elementi oltre il carbonio e l'idrogeno (ad. es. alogeni, azoto, zolfo, ossigeno) agiscono da veleni su questi catalizzatori, mentre la massima parte dei composti contenenti metalli pesanti reagiscono con i composti metallorganici contenuti nei sistemi catalitici sopra descritti o per lo più vengono da essi ridotti.

30 E' perciò sorprendente la possibilità di ottenere, con catalizzatori del tipo sopra descritto, polimeri dei composti metallorganici insaturi suindicati.

35 E' anche sorprendente che la polimerizzazione di detti monomeri possa essere condotta in modo stereospecifico, con formazione di polimeri ad elevata cristallinità.

40 I polimeri grezzi ottenuti da questi monomeri con catalizzatori stereospecifici, (preparati ad es. da alogenuri di titanio e da alluminio alchili) presentano infatti una notevole cristallinità ai raggi X, di solito superiore al 40%. In generale risultano stereospecifici quei catalizzatori che presentano anche una certa stereospecificità nella polimerizzazione delle alfa-olefine.

45 La cristallinità di questi nuovi polimeri deve essere attribuita alla presenza, nelle macromolecole che li costituiscono, di almeno lunghi tratti di catena aventi struttura isotattica.

50 Qualora si impieghino catalizzatori di stereospecificità non molto elevata, si ottengono polimeri grezzi costituiti da miscele di polimeri isotattici, di polimeri a stereoblocchi a minore cristallinità e di polimeri a struttura meno regolare, non cristallizzabili, aventi le proprietà dei polimeri atattici. Queste miscele possono
60

essere separate mediante impiego di solventi, effettuando l'estrazione a temperatura di qualche decina di gradi inferiore alla minima temperatura di fusione delle frazioni che si vogliono isolare, come residuo all'estrazione stessa. 65

Data l'elevata temperatura di fusione dei polimeri isotattici, oggetto del presente brevetto, e la loro scarsa solubilità, si osserva talvolta che la polimerizzazione procede con una certa lentezza, a causa della difficoltà che incontra il monomero a diffondere verso la superficie del catalizzatore eterogeneo, sul quale si accrescono le catene polimeriche. Per tale ragione può risultare preferibile, anche nel caso in cui si vogliano ottenere polimeri isotattici, impiegare sistemi catalitici più dispersi di quelli che nella polimerizzazione delle alfa-olefine risultano maggiormente stereospecifici. Ciò è conveniente in pratica poichè è stato sorprendentemente trovato che certi sistemi catalitici, quali quelli ottenuti con tetralogenuri di itanio e composti metallorganici di metalli dei gruppi da I al III del Sistema Periodico, che nel caso dell'alfa-olefine forniscono polimeri costituiti da miscele di stereoisomeri, presentanti nel loro insieme una bassa cristallinità, danno, quando impiegati nella polimerizzazione dei monomeri in oggetto, polimeri molto ricchi di frazioni isotattiche. 70 75 80

I nuovi polimeri isotattici di monomeri contenenti atomi di metalli del IV gruppo, hanno un notevole interesse applicativo in quanto sono generalmente dotati di un elevatissimo punto di fusione, di notevole stabilità alle alte temperature ed hanno una infiammabilità inferiore a quella dei polimeri di analoghi monomeri idrocarburici. 85 90 95

I polimeri contenenti silicio presentano una particolarmente elevata stabilità termica, anche in presenza di aria, il che consente il loro impiego in condizioni di temperatura più severe, alle quali pochi polimeri cristallini termoplastici possono resistere. 100 105

Alcuni di questi polimeri (ad esempio quelli dello stagno) possono essere parzialmente reticolati con relativa facilità attaccando, sia pur in piccola parte, i legami Me-C in essi contenuti con acidi alogenidrici. I prodotti clorurati così ottenuti, contenendo dei gruppi reattivi, sono capaci ad esempio di formare ponti tra le macromolecole, per riscaldamento in presenza di basi polivalenti. 110 115

I polimeri contenenti stagno ed anche 120

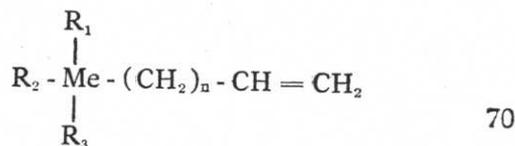
- quelli contenenti piombo, possono, in certe condizioni, decomporsi con formazione di radicali liberi, consentendo così un comodo e facile metodo di reticolazione per trasformare il materiale termoplastico, avente già di per sé un'elevata temperatura di fusione, in un prodotto costituito da macromolecole tridimensionali, infusibili ed insolubili.
- 5 E' da tenere presente che i polimeri contenenti stagno o piombo possono reagire, sia pur ad alta temperatura, con alogenuri di metalli di transizione per fornire catalizzatori capaci di promuovere la polimerizzazione p.es. dell'etilene.
- 10 E' possibile perciò, in determinate condizioni, iniziare, con l'impiego di questi polimeri, altre catene polimere, per es. di etilene.
- 15 La polimerizzazione dei monomeri metallorganici considerati può essere condotta anche in presenza di alfa-olefine o di diolefine aventi almeno un doppio legame vinilico, ottenendosi polimeri misti i quali contengono nella loro macromolecola atomi metallici, e che possono presentare particolare interesse per le singolari proprietà che la presenza di questi atomi può loro impartire.
- 20 E' possibile in particolare ottenere polimeri misti di alfa-olefine o diolefine aventi almeno un doppio legame vinilico, con piccole quantità di monomeri organostannici, che agiscono da stabilizzanti termici dei polimeri delle olefine in cui essi sono contenuti.
- 25 I polimeri misti in questione possono essere utilmente usati anche come stabilizzanti termici di resine viniliche in generale, in luogo degli stabilizzanti contenenti i detti metalli, sinora impiegati.
- 30
- 35
- 40
- ESEMPIO 1**
- 45 In un pallone di vetro della capacità di 100 cm³, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e bagno d'olio esterno, termostattizzato alla temperatura di 80°C, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g. 1.37 di Al(C₂H₅)₃ al 95%, disciolti in g 14 di trimetilallilsilano. Si mette in moto l'agitatore e, dopo circa 10 minuti, si aggiunge rapidamente una soluzione contenente g 0.865 di tetracloruro di titanio in 10 cm³ di n-eptano anidro. Dopo 4 ore al prodotti di polimerizzazione vengono aggiunti 200 cm³ di metanolo e 1.5 cm³ di HCl concentrato. Il prodotto solido che si separa viene filtrato, lavato con metanolo ed essiccato a pressione ridotta di 20 mmHg, alla temperatura di 80°. Il polimero solido così ottenuto ammonta a g 9, si presenta come una polvere bianca, e risulta per il 50% circa cristallino, all'esame con i Raggi X.
- 50
- 55
- 60
- Il polimero contiene 24.35% di solicio, mentre la quantità teorica per il trimetilallilsilano corrisponde al 24,5%.
- Il frazionamento del polimero, mediante estrazione successiva con etere e n-eptano bollenti in estrattore Kumagawa, ha fornito:
- un estratto etereo, corrispondente al 29.2% del polimero totale, costituito da polimero lineare a concatenamento testacoda, atattico, di aspetto simile a quello di una gomma non vulcanizzata. La viscosità intrinseca di questa frazione, in soluzione di tetralina a 135°C = 0,08;
- un estratto eptanico (2,8%) costituito da poli (trimetilallilsilano) parzialmente cristallino avente una viscosità intrinseca di 0,35.
- un residuo insolubile in n-eptano bollente, corrispondente al 68% del polimero totale, costituito da poli (trimetilallilsilano) lineare, altamente cristallino all'esame con i raggi X. Questa frazione è costituita da un solido pulverulento, avente punto di fusione di circa 290-300°C.
- ESEMPIO 2**
- In un autoclave oscillante della capacità di 70 cm³ viene introdotta, in atmosfera di azoto, una sospensione di g 0,5 di TiCl₃ in g 16 di trimetilallilsilano e poi g 1,15 di Al(C₂H₅)₃ al 95%. Si scalda quindi, agitando, sino alla temperatura di 125°C. Dopo alcune ore si interrompe l'agitazione e, quando l'autoclave si è raffreddato, si estrae il prodotto di polimerizzazione.
- Procedendo come indicato nell'esempio 1, si isolano g 3,2 di prodotto gommoso, bianco dal quale circa il 10% risulta insolubile in n-eptano bollente, e presenta una elevata cristallinità all'esame con i raggi.
- ESEMPIO 3**
- In un autoclave oscillante della capacità di 70 cm³ vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 1,1 di Al(C₂H₅)₃ al 95%, disciolti in g 20 di trietilallilsilano e, subito dopo, g 0,865 di TiCl₃ disciolti in 20 cm³ di n-eptano anidro. Si mette l'autoclave in agitazione e si scalda sino alla temperatura di 125°.

Dopo alcune ore di interrompe la polimerizzazione e, procedendo come nello esempio 1, si isolano g 0,9 di polimero solido, che risulta parzialmente cristallino all'esame con i raggi X. Questa cristallinità deve essere attribuita alla presenza di macromolecole, aventi, almeno per lunghi tratti, struttura isotattica.

lici contenenti almeno un atomo di un metallo scelto fra silicio, germanio, stagno, e piombo, legato ad atomi di carbonio. 60

2. - Polimeri e copolimeri, ad alto peso molecolare come da rivendicazione 1, di monomeri 65

10 ESEMPIO 4



In un autoclave a scosse, della capacità di 70 cm³ si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di g 1,1 di alluminio trietile in g 18 di trimetil-allil stagno. Si termostattizza poi l'autoclave alla temperatura di 85°C e vi si introduce una soluzione di g 0,86 di tetracloruro di titanio in 10 cm³ di eptano.

dove Me è un metallo scelto fra silicio, germanio, stagno, piombo, R₁, R₂ ed R₃ sono gruppi alifatici, aliciclici o aromatici ed n è compreso fra 0 e 4. 75

20 Dopo circa 6 ore si interrompe la polimerizzazione introducendo 20 cm³ di butanolo.

3. - Polimeri lineari, ad alto peso molecolare come da rivendicazioni precedenti, aventi, almeno per lunghi tratti della catena, una struttura isotattica ed un elevato punto di fusione. 80

Il prodotto di polimerizzazione viene poi lavato ripetutamente con metanolo ed essiccato in vuoto a caldo.

4. - Polimeri ad elevato peso molecolare come da rivendicazioni precedenti ottenuti dal trimetilallilsilano.

25 Si isolano così g 8 di polimero solido pulverulento, avente viscosità intrinseca 0,9 in soluzione di tetralina a 135°C.

5. - Polimeri lineari ad elevato peso molecolare come da rivendicazioni precedenti, ottenuti dal trietilallilsilano. 85

30 ESEMPIO 5

In un autoclave oscillante della capacità di 600 cm³, termostattizzata alla temperatura di 50°C, viene introdotta una soluzione di g 1,1 di Al(C₂H₅)₃ al 95% e g 3,5 di trimetil-allil-silano in 100 cm³ di n-eptano. Dopo qualche minuto si aggiunge una soluzione contenente g 0,877 di VC1₄ in 50 cm³ di n-eptano, e contemporaneamente g 21 di propilene. Dopo una ora, la pressione iniziale di 5 ata è diminuita sino a 1,5 ata. Si introducono allora 50 cm³ di metanolo e il prodotto ottenuto, di aspetto gommoso, viene depurato per trattamento con acetone ed acido cloridrico, quindi lavato più volte con metanolo ed infine seccato a pressione di 20 mm Hg, a 80°C.

6. - Polimeri lineari ad elevato peso molecolare come da rivendicazioni precedenti, ottenuti dal trimetilvinilsilano. 90

7. - Polimeri lineari ad elevato peso molecolare, come da rivendicazioni precedenti, ottenuti dal trimetilallil-stagno.

50 Il prodotto di reazione ammonta a g 22, è costituito da un prodotto solido bianco e contiene l'1,67% in peso di silicio, corrispondente ad un contenuto di trimetilallilsilano del 6,8% in peso.

8. - Procedimento per la preparazione di polimeri e copolimeri come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal catalizzatore di polimerizzazione ottenuto da un composto di un metallo di transizione dei gruppi IV, V e VI del Sistema Periodico, particolarmente titanio e da un composto metallorganico dei gruppi I, II e III del Sistema Periodico stesso, particolarmente alluminio. 100

9. - Procedimento come da rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa fra 30° e 150°. 105

10. - Procedimento come da rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che i monomeri vinilici indicati nella rivendicazione 1 vengono polimerizzati insieme con etilene e/o con un idrocarburo insaturo avente almeno un doppio legame vinilico. 110

55 RIVENDICAZIONI

1. - Polimeri e copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri vini-

11. - Manufatti contenenti i polimeri ottenuti secondo le rivendicazioni da 8 a 115