

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE **606018**

1° Completivo del brevetto n. 589.299

- classe

C 08 f

U 196/A

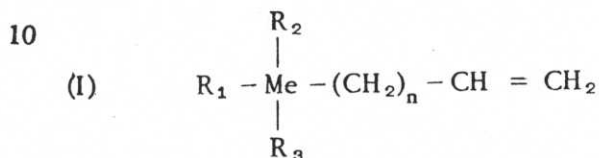
Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano  
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Paolo Longi e Francesco Bernardini

Data di deposito: 3 aprile 1958

Data di concessione: 22 giugno 1960

## Polimeri e copolimeri lineari ad alto peso molecolare di monomeri vinilici metallorganici

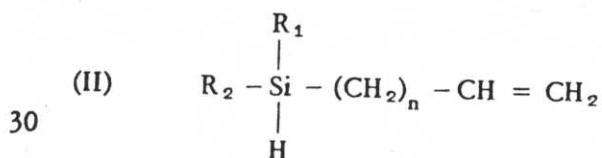
Il presente brevetto si riferisce a polimeri lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri vinilici contenenti almeno un atomo di silicio legato ad atomi di carbonio. Nel brevetto principale era stata indicata per la prima volta la possibilità di ottenere polimeri lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri corrispondenti alla formula generale



dove  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  erano radicali organici saturi uguali o diversi tra loro,  $n$  compreso fra 0 e 4, ed Me un atomo di un metallo scelto tra Si, Sn, Ge e Pb.

Nei polimeri così ottenuti era stata rilevata la presenza di frazioni cristallizzabili aventi in generale un elevatissimo punto di fusione.

E' stato ora trovato che è possibile preparare polimeri lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri corrispondenti alla formula generale:



dove  $R_1$  e  $R_2$  possono essere idrogeno o gruppi alchilici inferiori e  $n$  è compreso tra 0 e 4.

Fra i monomeri compresi nella formula genera-

te anzidetta menzioniamo il vinil-silano, gli allyl-, butanil-, pentenil-, esenil-silani ed i corrispondenti derivati in cui uno od entrambi  $R_1$  e  $R_2$  sono radicali metilici, etilici, ecc. come i vinil-mono e dimetilsilani, l'allyldietilsilano ecc.

I catalizzatori atti a polimerizzare i monomeri in questione sono gli stessi indicati nel brevetto principale per la polimerizzazione dei monomeri di formula generale I, cioè quelli ottenibili da composti, specie alogenuri, di metalli di transizione dei gruppi da IV a VI del sistema periodico e da composti metallorganici di metalli del I, II e III gruppo del sistema stesso.

Il fatto che fosse già stato da noi trovato il modo di ottenere polimeri lineari ad alto peso molecolare da monomeri corrispondenti alla formula I non lasciava prevedere che, impiegando gli stessi sistemi catalitici, si sarebbe potuto realizzare la polimerizzazione di monomeri nei quali una o più valenze dell'atomo di silicio sono saturate da atomi di idrogeno.

Infatti, come è ben noto, la reattività dei legami  $\text{Si-H}$  è molto più elevata di quella dei legami  $\text{Si-C}$  si poteva pensare che i monomeri, la cui polimerizzazione è oggetto del presente trovato, avrebbero reagito con i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore distruggendo il catalizzatore stesso.

I prodotti di polimerizzazione oggetto del presente brevetto contengono delle frazioni cristallizzabili aventi struttura isotattica, delle frazioni a stereoblocchi e delle frazioni atattiche non cristallizzabili.

Le diverse frazioni sono tra loro separabili mediante estrazione con solventi. I punti di fusione

40

45

50

55

60

65

70

delle frazioni altamente cristalline sono praticamente uguali ai punti di fusione dei polimeri altamente cristallini ottenuti dai corrispondenti monomeri idrocarburici.

5 Cosí ad esempio il poli-allil-silano isotattico fonde a 128° C. mentre il polibutene - 1 presenta punto di fusione tra 125 e 135° C. Particolarmente utili da un punto di vista applicativo possono essere i copolimeri dei monomeri silicoorganici  
10 suindicati con altri monomeri vinilici. Cosí ad esempio per copolimerizzazione dell'etilene con il mono-allil-silano é possibile ottenere, in opportune condizioni, copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare che presentano le varietà  
15 meccaniche di un elastomero non vulcanizzato. Sfruttando l'elevata reattività dei legami >Si-H é possibile creare dei ponti di reticolazione tra le diverse macromolecole ed ottenere in tal modo una gomma vulcanizzata.

ESEMPIO 1

25 In un autoclave oscillante della capacità di circa 250 cm<sup>3</sup> vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g. 1,04 di Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> disciolti in 20 cm<sup>3</sup> di n-eptano g. 0,5 di TiCl<sub>3</sub> ed infine una soluzione di g. 0,865 di TiCl<sub>4</sub> in 30 cm<sup>3</sup> di n-eptano. Si mette  
30 l'autoclave in agitazione e dopo qualche minuto si aggiungono g. 30 di allilsilano disciolti in 50 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro. Subito dopo si scalda rapidamente l'autoclave sino alla temperatura di 85° C., e si lascia in agitazione, a questa temperatura, per 10 ore. Il prodotto di polimerizzazione  
35 viene quindi estratto dall'autoclave e coagulato completamente con metanolo. Si ottengono cosí g. 20 di polimero solido, contenente ancora una parte dei prodotti inorganici provenienti dal catalizzatore. Per la completa depurazione del  
40 polimero grezzo non può essere impiegato il trattamento con metanolo ed acido cloridrico, perché quest'ultimo attacca il polimero, con svolgimento di idrogeno. Il polimero grezzo viene pertanto estratto con xilolo bollente e la soluzione, dopo decantazione, coagulata con metanolo.

Il poli (allilsilano) risulta parzialmente cristallino all'esame con i raggi X e presenta un punto di fusione di 120° C.

ESEMPIO 2

55 In un autoclave oscillante della capacità di 560 cm<sup>3</sup>, termostattizzato alla temperatura di 50° C., vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g. 1,04 di Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> disciolti in 100 cm<sup>3</sup> di n-eptano e subito dopo una soluzione di g. 0,865 di TiCl<sub>4</sub> in 50 cm<sup>3</sup> dello stesso eptano.

60 Si mette l'autoclave in agitazione e, dopo 2 mi-

nuti, si aggiungono g. 40 di una miscela contenente l'80% in peso di allilsilano e il 20% di etilene.

Dopo circa 1 ora, il prodotto di polimerizzazione viene estratto dall'autoclave, e trattato com'è descritto nell'esempio 1. Si ottengono cosí g. 20 di  
65 prodotto solido simile ad una gomma non vulcanizzata, contenente circa il 60% in peso di mono allilsilano (determinato in base al contenuto di silicio nel prodotto di polimerizzazione).

ESEMPIO 3

Nell'autoclave descritto nell'esempio 2 vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g. 0,8 di TiCl<sub>3</sub>, so  
75 spesi in 50 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro, g. 1,12 di Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> al 93% disciolti in 50 cm<sup>3</sup> di n-eptano ed infine g. 30 di allilsilano.

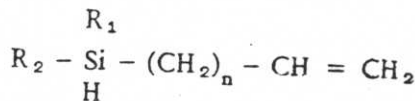
Si mette l'autoclave in agitazione scaldando gradatamente sino alla temperatura di 68° C. Dopo 20  
80 ore la pressione é scesa dal valore iniziale di 1,9 atm. sino ad un finale di 1,2 atm.

Dopo raffreddamento si estrae dall'autoclave il prodotto di polimerizzazione e si procede quindi alla sua purificazione come descritto nell'esempio 1. Si ottengono cosí g. 19 di prodotto solido bianco di  
85 aspetto fibroso.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri e copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, di monomeri vinilici contenenti almeno un atomo di silicio, secondo il brevetto principale, caratterizzati dal fatto che i monomeri vinilici di partenza hanno uno o piú atomi di idrogeno legati al silicio.

2. Polimeri e copolimeri lineari ad alto peso molecolare secondo la rivendicazione 1, di monomeri a formula generale



dove R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> possono essere H o radicali alchilici inferiori, e n é compreso fra 0 e 4.

3. Polimeri lineari ad elevato peso molecolare dell'allilsilano.

4. Copolimeri lineari ad alto peso molecolare dell'allilsilano con etilene.

5. Procedimento per la preparazione di polimeri e copolimeri secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si usa un catalizzatore ottenuto da un composto di un metallo di transizione dei gruppi IV, V, o VI del sistema periodico, particolarmente titanio, e da un composto metallorganico di un metallo dei gruppi I, II o III del sistema periodico stesso, particolarmente alluminio.

6. Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che si opera in pre-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

senza di un solvente inerte, a temperature com- prese fra 30° e 150° C.

5

10

**Prezzo L. 200**