

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 597550

Classe

U 206

C08f

**Montecatini - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano**  
*Inventori designati: Giulio Natta, Gino Dall'Asta e Nino Oddo**Data di deposito: 19 giugno 1958**Data di concessione: 28 agosto 1959***Procedimento per la polimerizzazione degli eteri vinilici**

Il presente brevetto si riferisce ad un procedimento per la polimerizzazione degli eteri vinilici ad alti polimeri presentanti vario grado di cristallinità.

- 5 E' noto che la polimerizzazione degli eteri vinilici avviene preferibilmente con catalizzatori che agiscono secondo un meccanismo cationico, e che gli altri tipi di catalizzatori di polimerizzazione (agenti secondo meccanismo radicalico, anionico o per poliaddizione metallorganica)
- 10 sono meno adatti a indurre la polimerizzazione di questi composti.
- 15 Per le polimerizzazioni cationiche si usano in genere catalizzatori di natura acida, e, in modo particolare, i catalizzatori cosiddetti di « Friedel-Crafts », cioè alogenuri acidi di metalli, fra i quali i più usati sono  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $TiCl_4$  e  $SnCl_4$ .
- 20 La polimerizzazione degli eteri vinilici porta, generalmente a prodotti che, a seconda della particolare natura del catalizzatore e delle condizioni adottate, possono presentarsi sotto forma di liquidi sciropposi o di resine appiccicose oppure — se il peso molecolare è sufficientemente alto — di sostanze gommoso.
- 25 Tutti questi prodotti possiedono una struttura molecolare disordinata, mancante cioè di quella regolarità, nella configurazione degli atomi di carbonio terziari, indispensabile per impartire al polimero una struttura molecolare cristallizzabile come potrebbe essere la isotattica
- 30 o la sindiotattica.
- 35

Come necessaria conseguenza di questo disordine strutturale delle catene, i suddetti prodotti di polimerizzazione degli eteri vinilici non sono in grado di cristallizzare e presentano quindi le tipiche proprietà di molti polimeri amorfi, come l'appiccicosità, il basso punto di rammollimento e l'alta solubilità nei solventi.

In un caso, tuttavia, sono stati descritti in letteratura polivinileteri parzialmente cristallini all'esame con i raggi X, poco solubili in certi solventi e meno appiccicosi dei prodotti usuali. Gli Autori di questi lavori, C. E. Schildknecht e coll. (Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 2104; 41 (1949) 1998; 2891) hanno peraltro, attribuito la cristallinità di detti polimeri alla presenza, nelle catene polimeriche, di tratti contenenti gli atomi di carbonio terziari in regolare alternanza delle due opposte configurazioni steriche possibili. In realtà, la cristallinità di questi polimeri è invece dovuta, come è stato trovato da G. Natta e coll., alla presenza di tratti di catena contenenti atomi di carbonio terziari di uguale configurazione sterica e quindi di struttura molecolare isotattica. C. E. Schildknecht e coll. usavano per la suddetta polimerizzazione un composto di addizione, l'eterato del fluoruro di boro, cioè un alogenuro, le cui tre valenze primarie sono impegnate da atomi di alogeno attraverso legami  $\sigma$ , mentre una molecola di etere è legata mediante supplementari e relativamente deboli legami  $\pi$ ,

40

45

50

55

60

65

70

- formando così un prodotto di addizione. Questo presenta, rispetto al  $\text{BF}_3$  puro, il vantaggio di essere liquido, abbastanza stabile all'aria e di facile applicazione pratica.
- La possibilità di preparare dei poliviniliteri cristallini di elevate proprietà meccaniche e di alto valore applicativo sembrava, tuttavia, imitata all'applicazione del suddetto catalizzatore, il fluoruro di boro eterato, nonché ad una particolare procedura di polimerizzazione.
- Questa consiste nel lavorare ad una temperatura di  $-80^\circ\text{C}$ , in uno speciale solvente, il propano liquido, contenente tutto il monomero disciolto, nel quale vengono immesse goccia a goccia piccole quantità di catalizzatore. La piccola quantità di questo e il fatto che esso è insolubile nel particolare solvente ed agisce in fase eterogenea, assicurano la lentezza di polimerizzazione necessaria per ottenere la sopra descritta regolarità nel concatenamento delle unità monomeriche.
- E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere dei poliviniliteri, anche più cristallini di quelli descritti da Schildknecht e coll. usando catalizzatori acidi derivati da una vasta serie di metalli. Questi permettono, a seconda del tipo particolare di catalizzatore prescelto, di lavorare sia in fase eterogenea sia in fase omogenea, dando con ciò altresì la possibilità di variare più largamente i pesi molecolari, e di usare una vasta gamma di solventi organici inerti. Questo risultato è reso possibile, usando, per la prima volta, nel campo delle polimerizzazioni cationiche, catalizzatori del tipo « Friedel-Crafts modificati », finora mai studiati od applicati per questo genere di reazioni. In essi, le valenze primarie dell'atomo metallico centrale sono impegnate solo in parte da atomi di alogeno, mentre le altre sono legate, anche esse con legami  $\sigma$ , a gruppi organici. I catalizzatori così modificati risultano di debole attività cationica ed assicurano così una lenta ed ordinata polimerizzazione sia in fase omogenea sia in fase eterogenea. Come solventi si possono usare composti inerti della serie aromatica od alifatica, preferibilmente idrocarburi aromatici, liquidi alle basse temperature di polimerizzazione.
- Per quanto riguarda queste ultime, non si è più legati alla temperatura di  $-80^\circ\text{C}$ , come nel procedimento di C. E. Schildknecht e coll., ma si possono adottare tutte le temperature comprese fra  $-30$  e  $-100^\circ\text{C}$ , preferibilmente fra  $-50$  e  $-80^\circ\text{C}$ .
- Nonostante la loro debole attività cationica, i catalizzatori che formano oggetto di questa invenzione danno alte rese in polimeri aventi elevato tenore in catene a struttura isotattica e quindi altamente cristallini. Dopo aver eliminato una piccola percentuale (10% ca.) di prodotto amorfo, mediante estrazione a caldo con acetone, il rimanente polimero cristallino, insolubile nell'acetone, risulta molto compatto, incolore, non appiccicoso e facilmente estraibile a filamenti stirabili di elevate caratteristiche meccaniche.
- I catalizzatori impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono ottenibili sostituendo una o più valenze dei tipici alogenuri del gruppo Friedel-Crafts con gruppi organici.
- Essi corrispondono alla formula generale:
- $$\text{X}_n\text{MeR}_m$$
- ove Me è un atomo scelto tra alluminio trivalente, titanio tetravalente, stagno tetravalente, vanadio tetra e pentavalente, cromo divalente e ferro trivalente
- X indica un alogeno
- R un gruppo organico, scelto tra i radicali alchilici, arilici, alcossilici e di acidi monocarbossilici.
- n ed m sono  $\geq 1$  ed  $n + m$  è uguale alla valenza del metallo sopra indicata.
- Tipici esempi di questa classe di catalizzatori acidi sono  $\text{Cl}_2\text{AlC}_2\text{H}_5$  e  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ , il primo agente in fase omogenea, il secondo invece in fase eterogenea. Il primo è un tipico esempio di catalizzatore che dà polimeri cristallini, elastici, con le caratteristiche di un buon elastomero, mentre il secondo è caratteristico per quei catalizzatori che forniscono dei polimeri molto cristallini, granulosi, poco elastici, con le proprietà di un buon plastomero cristallino.
- ESEMPIO 1
- In un pallone della capacità di  $250\text{ cm}^3$ , munito di agitatore, refrigerante a ricadere ed imbuto gocciolatore, vengono posti, in ambiente anidro, in azoto,  $50\text{ cm}^3$  di toluolo e  $0,28\text{ cm}^3$  (2,5 millimoli) di alluminio dicloro monoetile.
- Si raffredda a  $-80^\circ\text{C}$ , e, agitando, si introducono, goccia a goccia durante un periodo di 2-4 ore,  $33\text{ cm}^3$  (0,25 moli) di vi-

- nil isobutiletere anidro, precedentemente rettificato su sodio metallico. Dopo l'aggiunta del monomero si mantiene la miscela di reazione per altre 2-3 ore a —80°C, sempre agitando. Alla fine si introducono nella soluzione mantenuta in agitazione circa 100 cm<sup>3</sup> di metanolo, contenente 1 cm<sup>3</sup> di acido cloridrico al 38% e 0,1 g circa di N-(p-idrossi-fenil)-morfolina quale stabilizzante. La miscela così ottenuta viene introdotta in altri 500 cm<sup>3</sup> ca. di metanolo, per completare la precipitazione del polimero. Si mantiene per una notte sotto metanolo fresco, si secca quindi sotto vuoto a 50°C ca., si ridiscioglie in 100 cm<sup>3</sup> di benzolo e, dopo aver filtrato la soluzione, si riprecipita versando lentamente in metanolo. Indi si secca sotto pressione di 1 Torr a 50°C e si ottengono così 19 g (corrispondenti ad una conversione del 75%) di polimero solido, incolore, non appiccicoso; di notevole elasticità, dal quale si possono ottenere a caldo con facilità dei filamenti stirabili, che risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X. La temperatura di rammollimento è di circa 85-90°C.
- La viscosità intrinseca in toluolo a 30°C è di ca. 2,2.
- L'elasticità unita alla cristallinità danno al polimero le caratteristiche di un buon elastomero.
- ESEMPIO 2**
- Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma facendo svolgere la reazione a —50°C, anziché a —80°C, si ottengono 13,5 g (corrispondenti ad una conversione del 55%) di polimero avente caratteristiche analoghe a quelle descritte nell'esempio suddetto.
- ESEMPIO 3**
- Procedendo in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando come solvente n-eptano, anziché toluolo, si ottengono 20 g (corrispondente ad una conversione dell'85%) di polimero solido, elastico, cristallino all'esame con i raggi X, del tutto simile a quello descritto nello esempio 1.
- ESEMPIO 4**
- Procedendo in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando come catalizzatore 0,3 cm<sup>3</sup> (2,5 millimoli) di alluminio monocloro dietile, anziché alluminio dicloro monoetile, si ottengono 16 g (corrispondenti ad una conversione del 65%) di polimero solido avente caratteristiche analoghe a quelle descritte nello esempio 1.
- ESEMPIO 5**
- Procedendo in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando come catalizzatore 0,85 g (3,5 millimoli) di titanio dicloro diacetato, anziché alluminio dicloro monoetile, si ottengono 14 g (corrispondenti ad una conversione del 55%) di polimero solido, incolore, non appiccicoso (notevolmente più granuloso di quello dell'esempio 1) che si lascia filare con facilità. I fili sono stirabili e risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X. La temperatura di rammollimento è di circa 75-80°C. La viscosità intrinseca, misurata in benzolo a temperatura ambiente, è di circa 0,5. La marcata cristallinità (più alta di quella del prodotto dell'esempio 1), unita alla granulosità e limitata elasticità, danno al polimero le caratteristiche di un buon plastomero cristallino.
- ESEMPIO 6**
- Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 5, ma facendo svolgere la reazione a 50°C, anziché a —80°C, si ottengono 11 g (corrispondenti ad una conversione del 45%) di polimero avente caratteristiche analoghe a quelle descritte nell'esempio 5.
- ESEMPIO 7**
- Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 0,60 g (2,5 millimoli) di titanio dicloro di n-propilato, anziché titanio dicloro diacetato, si ottengono 5 g (corrispondenti ad una conversione del 20%) di polimero incolore, non appiccicoso, cristallino all'esame con i raggi X, relativamente granuloso e non elastico.
- RIVENDICAZIONI**
1. - Procedimento per a polimerizzazione degli eteri vinilici ad alti polimeri cristallini, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di agenti catalitici della formula generale:
- $$X_nMeR_m$$

- dove Me è un atomo di metallo scelto fra alluminio trivalente, titanio tetravalente, stagno tetravalente, vanadio tetra e pentavalente, cromo trivalente e ferro trivalente, X è un alogeno, R è un radicale organico scelto fra radicali alchilici, arilici, alcossilici e di acidi monocarbossilici, e n ed m sono ciascuno uguale a o maggiore di 1.
- 5    2. - Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra 30° e 80° sotto 0°C.
- 10    3. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'agente catalitico è un cloruro di alluminio alchile.    15
4. - Procedimento come da rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che l'agente catalitico è un dialogeno-diacilato o un dialogeno-dialcolato di titanio.    20
5. - Alti polimeri cristallini degli eteri vinilici, ottenuti secondo il procedimento di cui alle rivendicazioni precedenti.

Prezzo L. 200