

REPUBBLICA ITALIANA
MINISTERO
DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 599950

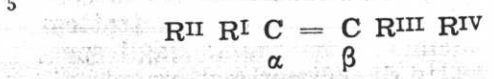
— classe U 227 C 08 f

MONTECATINI Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Mario Peraldo e Mario Farina

Data di deposito: 12 dicembre 1958
Data di concessione: 23 novembre 1959

Polimeri ad alta regolarità di struttura e procedimento per la loro preparazione

Il presente brevetto si riferisce a una nuova classe di polimeri aventi eccezionale regolarità di struttura, ottenibili a partire da monomeri insaturi del tipo:



10 che possono considerarsi derivati dall'etilene per sostituzione di due o più atomi di H con: D, T, alchili, alchenili, arili, alchil-arili, gruppi aliciclici o gruppi organici contenenti atomi diversi dall'H, quali O, N, alogeni, S, P, Si, Sn; nei quali R^I è diverso da R^{II}, e R^{III} è diverso da R^{IV}, e
15 inoltre almeno dei sostituenti dell'atomo di C-alfa è diverso dai sostituenti dell'atomo di C-beta (R^I e/oppure R^{II} diverso sia da R^{III} che da R^{IV}).

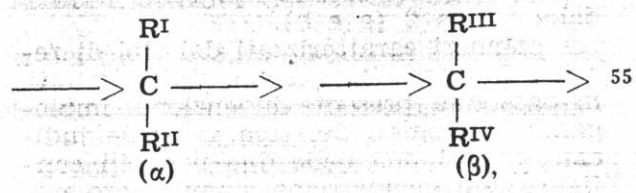
20 E' già noto che, mediante catalizzatori eterogenei stereospecifici contenenti composti di metalli di transizione agenti con meccanismo anionico, è possibile ottenere polimeri delle alfa-olefine aventi una eccezionale regolarità di struttura, che sono stati chiamati isotattici.

25 In essi, almeno per lunghi tratti della catena, gli atomi di C terziari di unità monomeriche successive posseggono uguale
30 configurazione sterica.

Non sono però stati descritti sinora polimeri stericamente regolari ottenuti da monomeri insaturi del tipo detto al principio, nè, in base alle conoscenze attuali, si poteva prevedere se da monomeri del tipo suddetto si potesse, sotto l'influenza di catalizzatori stereospecifici, ottenere strutture regolari e di che tipo.

Noi abbiamo ora trovato che è in realtà possibile, operando con catalizzatori stereospecifici, ottenere polimeri isotattici anche da monomeri del tipo anzidetto e, inoltre, che è possibile ottenere da essi polimeri diversi aventi diversa struttura sterica, con diverso ordine di regolarità.

Questo particolare risultato era particolarmente imprevedibile, poichè i polimeri testa-coda, ottenibili da tali monomeri, contengono nella catena principale una successione regolare dei due gruppi diversi tra loro:



dove con le frecce si indica il senso di 60

accrescimento della catena di cui fa parte il gruppo, che è legato a segmenti di catena diversi per lunghezza e/o configurazione.

5 Tali gruppi sono capaci di assumere entro la catena polimerica configurazioni enantiomorfe (immagini speculari l'una dell'altra) e si poteva ritenere che, a causa della possibile presenza contemporanea di diverse configurazioni steriche, si ottenessero difficilmente polimeri aventi una elevata regolarità di struttura dal punto di vista sterico.

15 I nuovi polimeri, ora da noi trovati, oltre alla struttura lineare, e al concatenamento testa-coda, presentano almeno per lunghi tratti della catena una elevata regolarità anche nella configurazione sterica.

20 Noi abbiamo infatti trovato, e ciò costituisce oggetto del presente brevetto, che è possibile, con l'impiego di certi catalizzatori stereospecifici, ottenere da questi monomeri una serie di polimeri di tipo diverso, aventi tutti una più o meno elevata regolarità di struttura.

25 In particolare abbiamo trovato che è possibile ottenere un primo tipo di polimeri, nei quali ad es. tutti i gruppi β ($CR^{III}R^{IV}$), e soltanto essi, presentano, almeno per lunghi tratti della catena, un ordinamento stericamente regolare. Tale regolarità è analoga a quella dei polimeri isotattici, se si prescinde dalle possibili configurazioni del gruppo α . La configurazione del polimero può venire rappresentata schematicamente supponendo di disporre la catena principale di atomi di carbonio stesa a zigzag su un piano come indicato nella figura 1: tutti i gruppi R^{III} si trovano in tal caso da una parte del piano ed i gruppi R^{IV} dall'altra.

30 Si sono inoltre ottenuti altri tipi di polimeri che presentano un più alto grado di regolarità: in essi anche i gruppi α ($CR^I R^II$) si succedono con configurazione sterica ordinata. In tal caso sono teoricamente prevedibili, e sono stati in realtà ottenuti, due tipi di polimeri che, a prescindere dalla differenza tra i gruppi terminali, differiscono fra loro soltanto per la posizione relativa dei sostituenti, come appare dalla figura 2 (a e b).

35 I polimeri caratterizzati dai tipi di regolarità sopra citate sono stati ottenuti, in base alla presente invenzione, impiegando monomeri del tipo generale indicato, aventi una delle due possibili configurazioni geometriche, oppure loro miscele a composizione nota.

A seconda che si parta dall'uno o dall'altro dei due possibili isomeri geometrici (cis o trans) o da loro miscele, si ottengono tipi diversi di polimeri, che possono essere distinti l'uno dall'altro in base a certe proprietà fisiche, quali per esempio punto di fusione, densità, spettri di diffrazione ai raggi X, ai raggi elettroni e di neutroni, spettri infrarossi, risonanza magnetica nucleare.

40 Fra i monomeri appartenenti al tipo generale menzionato, e che possono dare i polimeri stericamente regolari sunnominati, si possono citare: le mono-olefine a doppio legame non terminale, per es. il pentene-2, esene-2 ed altri omologhi superiori, gli stiroli sostituiti in β , ad es. β -metilstirolo, e i suoi derivati sostituiti nel nucleo con alchili, alogeni ecc.; gli alchenil-eteri, le alchenil-piridine; gli alchenil-tioeteri; gli alchenil-silani variamente sostituiti, e i corrispondenti derivati dello stagno. Sono da considerarsi compresi nel tipo indicato anche i monomeri: $DHC = CHR$, $DHC = CDR$, e $THC = CHR$, $THC = CTR$, in cui D e T rappresentano deuterio e tritio. Operando particolarmente con un monomero $DHC = CH-CH_3$ si è ottenuta una serie di polimeri ben definiti, generalmente cristallini all'esame ai raggi X. Essi sono stati da noi ben caratterizzati mediante gli spettri infrarossi. Nella fig. 3 riportiamo gli spettri infrarossi dei polimeri cristallini ottenuti dal monomero suddetto (α -deutero- β -metil-etilene) nella forma cis (linea continua) e nella forma trans (linea tratteggiata). E' facilmente rilevabile dagli spettri che si tratta di polimeri nettamente diversi l'uno dall'altro. Nello spettro del poli (cis- α -deutero- β -metil-etilene) sono rilevabili, molto indebolite, alcune bande del poli (trans- α -deutero- β -metil-etilene). Ciò è dovuto alla presenza di piccole quantità di monomero trans nel monomero cis usato. Analogamente per lo spettro del poli (trans- α -deutero- β -metil-etilene), in cui è rilevabile la presenza di tracce del precedente polimero. Partendo dagli stessi monomeri sono stati ottenuti inoltre polimeri amorfi aventi proprietà fisiche molto diverse dai precedenti e diverse fra loro a seconda del particolare isomero polimerizzato (cis o trans). Le differenti strutture dei polimeri cristallini dei due monomeri in questione sono dovute al fatto che nella polimerizzazione coi catalizzatori stereospecifici da noi usati viene imposta una data configurazione non soltanto all'atomo di carbonio β , come già avviene ad es. nella polimerizzazione isotattica del propilene, ma anche al-

l'atomo di carbonio α , e che la configurazione di quest'ultimo dipende sorprendentemente dalla posizione cis o trans del deuterio rispetto al metile nel monomero.

5 Le differenze di proprietà dei due polimeri cristallini, provenienti rispettivamente dal monomero cis o dal monomero trans, sono dovute alla possibile esistenza di due diversi ordinamenti, entrambi regolari ed
10 isotattici, dei due gruppi CH-CH_3 e CHD .

Questi ordinamenti sono rappresentati nella fig. 4 a) e b). Noi proponiamo per tali
15 polimeri isotattici in α e in β , di cui il poli (α -deutero- β -metil-etilene) è un caso particolare, il nome di polimeri di isotattici e, per distinguere l'una dall'altra le due strutture, il prefisso « eritro » e « treo » rispettivamente per la struttura rappresentata
20 nella fig. 4 a) e 4 b), estendendo nel campo polimerico una nomenclatura già nota per composti a basso peso molecolare.

Secondo la rappresentazione adottata in
25 figura 4, nel polimero « eritro » i gruppi CH_3 si trovano tutti da una parte del piano e gli atomi D tutti dalla parte opposta. Nel caso invece dei polimeri « treo », sia i gruppi CH_3 che gli atomi D si trovano dallo
30 stesso lato del piano.

Polimerizzando invece una miscela equimolecolare di monomeri cis e trans con gli stessi catalizzatori stereospecifici, si ottiene un polimero cristallino nel quale soltanto uno dei due atomi di carbonio, in
35 questo caso il β , presenta una regolarità sterica di tipo isotattico.

Per miscele di monomeri a rapporti cis/trans diversi da 1, si hanno polimeri che
40 presentano un grado di ordine, per quanto riguarda la configurazione dei gruppi α , tanto maggiore quanto più ci si allontana dal rapporto 1.

I polimeri cristallini sopra descritti dell'
45 l'alfa-deutero-beta-metil-etilene, tutti isotattici in beta, possono essere così definiti:

- 1) poli- α -deutero- β -metil-etilene eritro di isotattico (fig. 4a)
- 2) poli- α -deutero- β -metil-etilene treo-di isotattico (fig. 4b)
- 50 3) poli- α -deutero- β -metil-etilene β -isotattico α -atattico
- 4) poli- α -deutero- β -metil-etilene, β -isotattico, α -stereoblocchi.

55 Questi polimeri ad alta regolarità di struttura per quanto riguarda la configurazione dell'atomo β - sono facilmente separabili da quelli meno cristallini aventi una minore regolarità sterica relativa all'
60 l'atomo di carbonio β , eventualmente pre-

senti, mediante estrazione con solventi diversi o a diverse temperature, analogamente a quanto è stato descritto per polimeri delle alfa-olefine di tipo isotattico.

Polimerizzando ad esempio separatamente una o l'altra delle due forme cis o trans pure del monomero in questione, ed estraendo successivamente con etere e n-eptano bollenti il polimero ottenuto, i residui all'estrazione eptanica, che sono
65 costituiti dai polimeri cristallini suddefiniti in 1) e 2), presentano, indipendentemente dalla configurazione geometrica del monomero usato, un alto grado di regolarità di struttura, elevata cristallinità all'esame coi raggi X ed alta temperatura di fusione ($>160^\circ$).

I polimeri insolubili in etere e solubili in n-eptano bollente hanno struttura a stereoblocchi e presentano cristallinità
80 minore che non i residui suddetti. A seconda che si parta dal monomero cis o dal monomero trans, i polimeri a stereoblocchi che si ottengono differiscono tra loro in alcune proprietà fisiche, ad esempio nello spettro infrarosso, ed in base all'esame infrarosso devono essere considerati come costituiti da blocchi di isotattici, che, a seconda del monomero impiegato, hanno struttura eritro-di-isotattica oppure treo-di-isotattica.
85

Le frazioni solubili in etere non sono cristalline ai raggi X, ma presentano diversi spettri infrarossi, a seconda che sono ottenute dal monomero cis oppure dal
90 monomero trans.

Questa differenza può essere attribuita alla differente struttura dei segmenti di isotattici presenti, che non sono sufficientemente lunghi per impartire al polimero cristallinità rilevabile ai raggi X, e che in un caso hanno struttura eritro- e nell'altro treo-.
95

Nel caso che si parta da miscele dei due monomeri cis- e trans-, i residui all'estrazione eptanica sono costituiti dai polimeri sopra definiti in 3) (miscela equimolecolare) e 4). I corrispondenti estratti eptanici sono nel caso 3 costituiti da polimeri a stereoblocchi in β e atattici in α .
100

L'estratto etereo nel caso 3) è doppiamente atattico e risulta, all'esame infrarosso, diverso dagli estratti eteri ottenuti nei casi 1 e 2, in quanto in esso non risultano, salvo che per casuale poco probabile combinazione statistica, i segmenti di isotattici presenti in 1 e 2.
105

I polimeri sopradescritti non risultavano noti prima d'ora e rappresentano i primi esempi di polimeri sintetici a strut-
110

tura stericamente ordinata contenente più elementi di asimmetria nell'unità monomerica. Essi si possono considerare come i primi esempi di nuove classi vastissime di polimeri polieutattici, comprendenti tipi svariati di polimeri stereordinati, di cui gli esempi qui descritti sono casi particolari.

La cristallinità, che in generale accompagna l'elevato ordine nella struttura sterica, impartisce superiori proprietà meccaniche a tali polimeri stereordinati rispetto a quelli a distribuzione disordinata delle configurazioni steriche.

I soli polimeri naturali noti, contenenti contemporaneamente diversi tipi di atomi di C asimmetrico, prodotti da organismi viventi, non sono a catena lineare, ma polinucleare (come ad esempio la cellulosa). In tali casi l'ordine sterico è però presente già nel monomero e viene conservato nel polimero.

Nelle nuove classi di polimeri qui descritti l'ordine sterico viene invece imposto nella polimerizzazione della stereospecificità del catalizzatore e viene ottenuto solo se si impiegano speciali catalizzatori altamente stereospecifici, quali quelli ottenuti da composti di metalli di transizione a bassa valenza e insolubili negli idrocarburi e da composti metallorganici, catalizzatori già noti per la polimerizzazione stereospecifica di monomeri del tipo $CH_2=CHR$. I polimeri ad alta regolarità di struttura, e particolarmente quelli di-isotattici, della presente invenzione possono presentare interesse, in ragione appunto della loro particolare struttura e della loro cristallinità, particolarmente per la preparazione di materiali plastici, fibre e pellicole aventi eccezionali caratteristiche meccaniche ed elevata temperatura di fusione.

ESEMPIO 1

Il cis- α -deutero- β -metil-etilene (propilene 1 d₁ cis) è stato preparato dal cis 1 bromopropilene per reazione con litio metallico finemente suddiviso in etere a freddo e successiva decomposizione del propenil litio con acqua pesante. La configurazione del prodotto è stabilita dall'esame dello spettro infrarosso dell'idrocarburo (si osserva un intensissimo assorbimento a 12,50 μ) e dalla configurazione dei derivati del propenil litio (vedi E. A. Braude ed al. - J. Chem. Soc. 2078, 2085 (1951)).

52 n cm³ di propilene 1 d₁ cis vengono introdotti, in assenza di aria e di umidità,

in una fiala di vetro in cui si trovano 0,225 g di Al(C₂H₅)₃, 0,065 g di α -TiCl₃ e 30 cm³ di n-eptano. Si tiene in agitazione la fiala ad una temperatura di 20°C. Dopo 36 h. viene aperta la fiala e si ottengono 0,087 g di polimero, che viene frazionato per estrazione con solventi all'ebollizione.

Estrazione:		70
estratto etereo	32,8%	
estratto eptanico	4,2%	
residuo all'eptano	63,0%	75

ESEMPIO 2

Il trans α -deutero- β -metil-etilene (propilene 1 d₁ trans) è stato preparato secondo quanto descritto per l'isomero cis nell'esempio 1 partendo dal trans 1 bromopropilene.

Il gas presenta un assorbimento assai intenso nell'infrarosso a 10,25 μ . 257 n cm³ di propilene 1 d₁ trans vengono polimerizzati usando il procedimento descritto nell'esempio 1.

Si ottengono 0,287 g di polimero, che viene frazionato con solventi all'ebollizione.

Estrazione:		95
estratto etereo	12,7%	
estratto eptanico	3,5%	
residuo	83,8%	

ESEMPIO 3

Una miscela 1 : 2 di trans e cis deutero 2 metil-etilene (propilene 1 d₁) viene ottenuta secondo il metodo descritto nell'esempio 1 da una miscela di trans e cis 1 bromopropilene.

82 n cm³ di tale gas vengono polimerizzati come in 1, ottenendo 0,131 g di polimero, che viene frazionato con solventi all'ebollizione.

Estrazione:		115
estratto etereo	14,5%	
estratto eptanico	6,2%	
residuo	79,3%	

Le strutture dei polimeri ottenuti secondo

599950

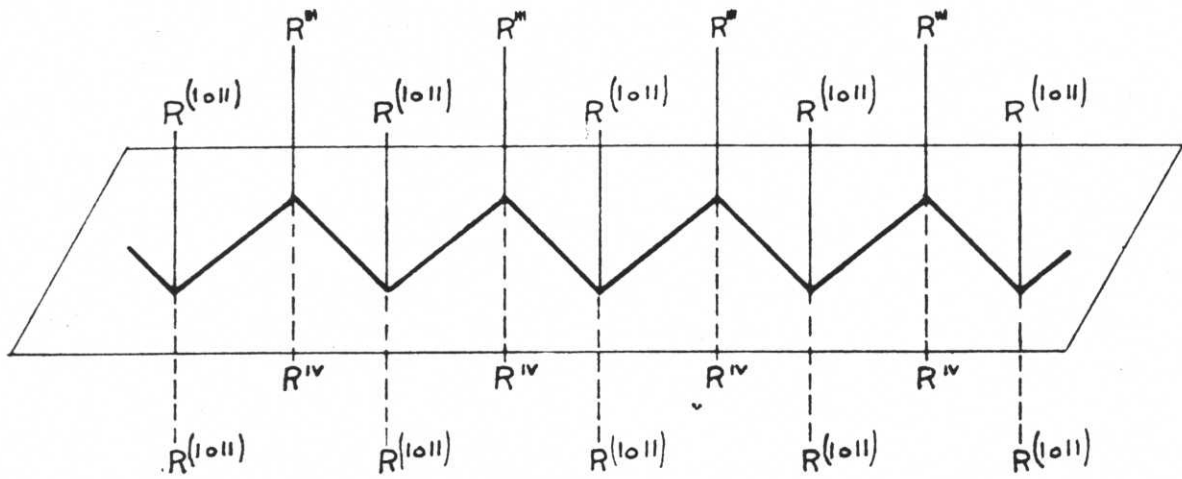


FIG. 1

599950

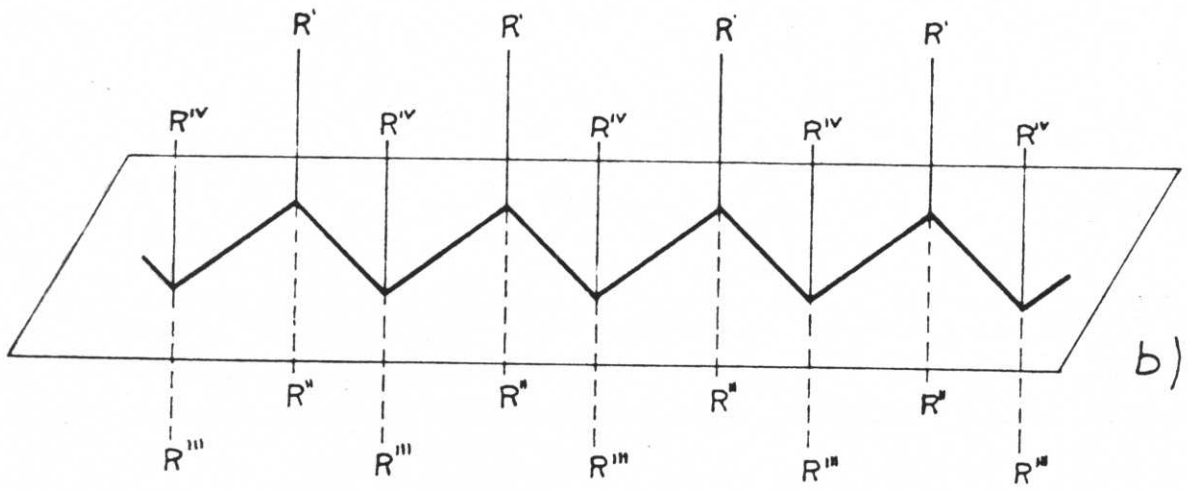
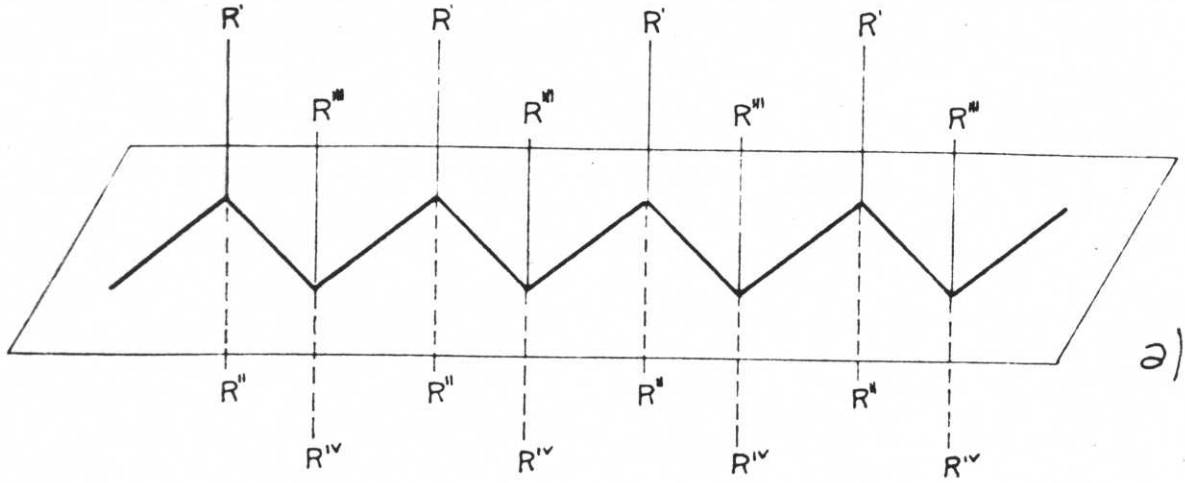


FIG. 2

599950

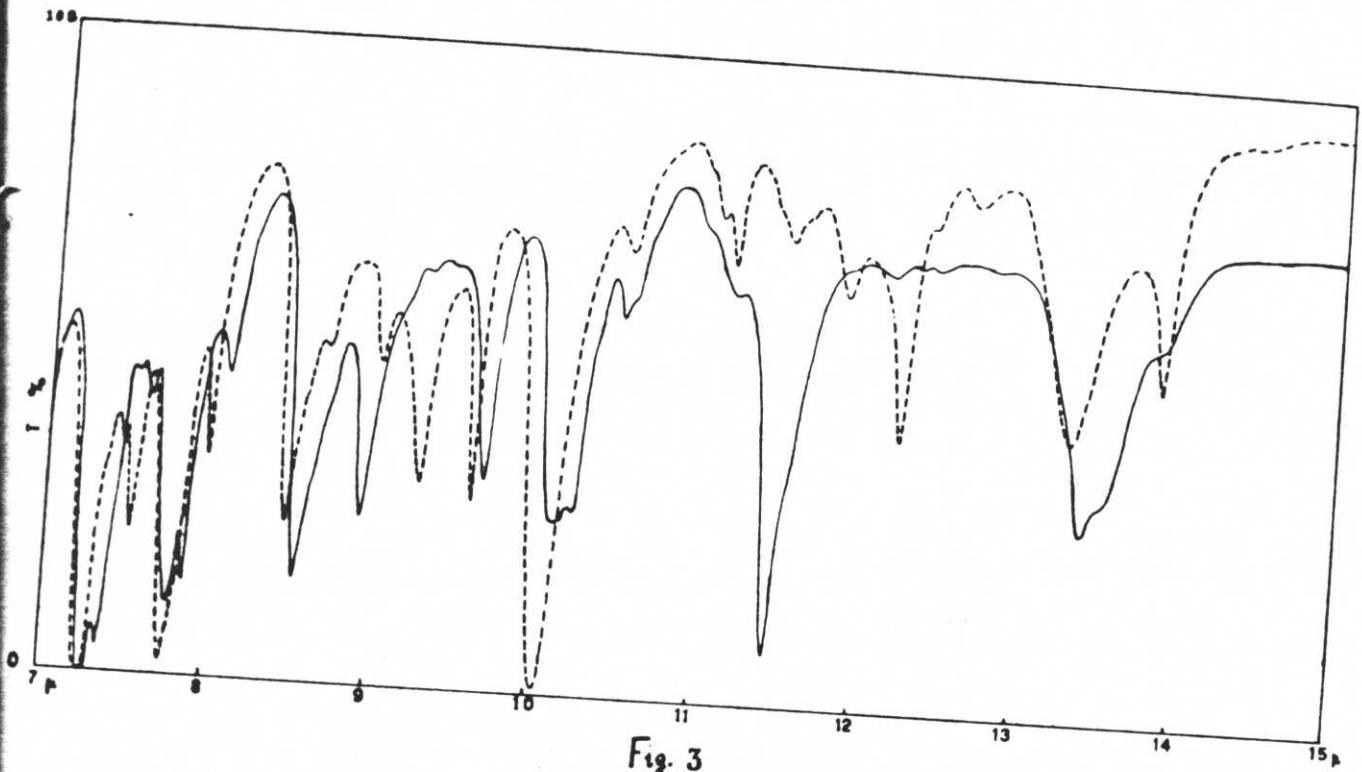


Fig. 3

599950

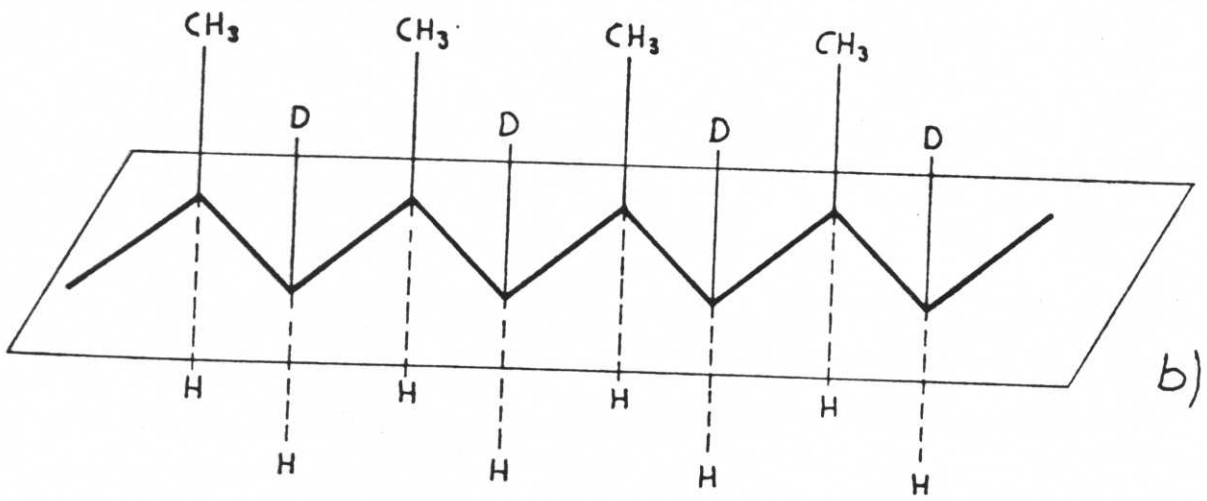
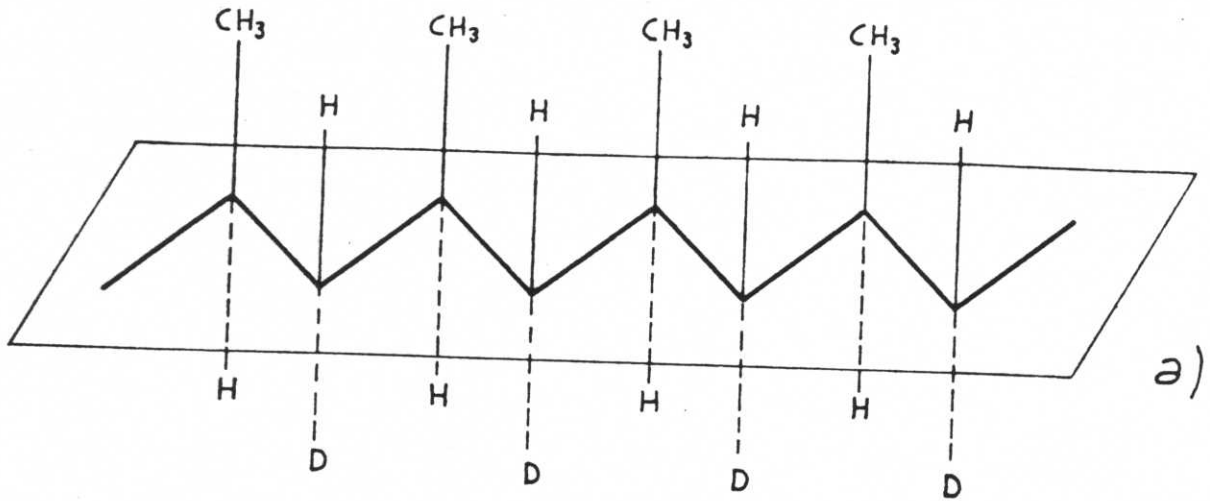


FIG. 4

do gli esempi sono discusse nella descrizione e riportate nelle figure.

RIVENDICAZIONI

- 5 1) Polimeri lineari, testa coda, di monomeri insaturi, della formula generale $CR^I R^{II} = CR^{III} R^{IV}$ in cui R^I è diverso da R^{II} , R^{III} è diverso da R^{IV} e almeno R^I e/o R^{II} sono diversi sia da R^{III} che da R^{IV} (gli R essendo scelti fra H, D, T, alchili, alchenili, arili, alchil-arili, aril-alchili, gruppi aliciclici e gruppi organici contenenti atomi diversi dell'idrogeno, quali O, S, N, P, alogeni, Si, Sn), in cui almeno uno dei due atomi di carbonio asimmetrici di ciascuna unità monomerica successiva presenta, almeno per tratti della catena, la stessa configurazione sterica.
- 20 2) Polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui, almeno per lunghi tratti della catena, uno solo dei due atomi di C asimmetrici $CR^I R^{II}$ e $CR^{III} R^{IV}$ di ciascuna unità monomerica successiva presenta la stessa configurazione sterica.
- 25 3) Polimeri secondo la rivendicazione 1, cristallini, in cui, almeno per lunghi tratti della catena, sono presenti serie regolari di atomi di carbonio asimmetrici $CR^I R^{II}$ e serie regolari di atomi di carbonio asimmetrici $CR^{III} R^{IV}$, ciascuna delle serie essendo costituita da atomi di carbonio aventi configurazione sterica uguale a quella degli atomi di carbonio asimmetrici della stessa serie.
- 35 4) Polimeri secondo la rivendicazione 3, nei quali, supposta la catena principale stesa a zig zag in un piano, i sostituenti R^I e R^{III} si trovano, almeno per lunghi tratti della catena, da una stessa parte del piano, e i sostituenti R^{II} ed R^{IV} dall'altra parte del piano.
- 40 5) Polimeri secondo la rivendicazione 3, nei quali, supposta la catena principale stesa a zig zag in un piano, i sostituenti R^I ed R^{IV} si trovano, almeno per lunghi tratti della catena, da una stessa parte del piano, e i sostituenti R^{II} ed R^{III} dall'altra parte del piano.
- 6) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 4, in cui R^{II} è uguale ad R^{IV} , aventi struttura treo-di-isotattica e nei quali, supposta la catena principale stesa a zig zag in un piano, i sostituenti R^I ed R^{III} si trovano tutti dalla stessa parte del piano, almeno per lunghi tratti della catena.
- 55 7) Polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 5, in cui R^{II} è uguale ad R^{IV} , aventi struttura eritro-di-isotattica, nei quali, supposta la catena principale stesa a zig zag su di un piano, tutti i gruppi R^I , almeno per lunghi tratti della catena, si trovano da una parte del piano e tutti i gruppi R^{III} dall'altra parte del piano.
- 60 8) Polimeri come da rivendicazioni precedenti, in cui almeno uno e non più di 2 dei sostituenti R sono atomi di idrogeno.
- 65 9) Polimeri secondo le rivendicazioni 1, 3 e 4 parzialmente cristallizzabili, costituiti da stereoblocchi aventi ciascuno struttura di-isotattica, in una o nell'altra delle due forme oppure monoisotattica.
- 70 10) Polimeri secondo la rivendicazione 1, non cristallizzabili, contenenti segmenti a struttura di-isotattica, in una o nell'altra delle due forme, oppure mono-isotattica, non sufficientemente lunghi da impartire cristallinità alle macromolecole.
- 75 11) Polimeri come da rivendicazioni 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, ottenuti da alfa-deutero-beta-metil-etilene preso in una soluzione delle due forme cis e trans.
- 80 12) Polimeri secondo le rivendicazioni 1, 2, 8, 9, 10, ottenuti da miscele della due forme stereo-isomere dell'alfa-deutero-beta-metil-etilene.
- 85 13) Procedimento per la preparazione di polimeri, di cui alle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che si usano catalizzatori stereospecifici, e che le miscele di polimeri a diverso grado di regolarità sterica ottenute, vengono frazionate mediante estrazione con solventi.

Allegati 4 fogli di disegni

Prezzo L. 400