

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE **605786**

- classe

U 222

C 08 f

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano  
Inventori designati: Giulio Natta, Piero Pino e Paolo Lorenzi

Data di deposito: 15 gennaio 1959

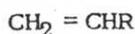
Data di concessione: 14 giugno 1960

## Polimeri delle alfa-olefine aventi attività ottica in soluzione

La presente invenzione riguarda polimeri delle alfa-olefine aventi attività ottica in soluzione a metodi per la loro preparazione.

Più particolarmente il presente ritrovato riguarda polimeri cristallini isotattici e polimeri non cristallizzabili di alfa-olefine otticamente attivi in soluzione, e la loro preparazione sia mediante polimerizzazione di alfa-olefine otticamente attive della formula generale

10



in cui R è un radicale alifatico ramificato avente da 4 a 8 atomi di carbonio di cui almeno uno è asimmetrico, o un radicale alchilarilico in cui l'alchile contiene almeno un atomo di carbonio asimmetrico, in presenza di catalizzatori a base di composti di metalli di transizione dei gruppi IV° V° e VI° del sistema periodico e composti metallorganici di elementi del I°, II° e III° gruppo del sistema periodico stesso, oppure mediante polimerizzazione di alfa olefine non otticamente attive, con impiego di catalizzatori dello stesso tipo, preparati però impiegando composti metallorganici otticamente attivi, aventi una formula generale del tipo

25



dove Me è un metallo appartenente al I°, II° o III° gruppo del sistema periodico, preferibilmente Li, Mg, Be oppure Al, n un numero intero corrispondente alla valenza del Me e R' è un radicale idrocarburico contenente almeno un atomo di carbonio asimmetrico, come per esempio il 2-metil-

35

n-butile, il 3-metil-n-pentile, il 3-fenil-n-pentile ed il 4-metil-n-esile.

E' noto il fatto che i polimeri isotattici di alfa-olefine non otticamente attive, non presentano attività ottica in soluzione, essendo formati da macromolecole che, dal punto di vista della chimica organica classica, debbono venire considerate come composti a struttura meso, e la debole attività prevedibile per ciascuna macromolecola derivante dalla diversità dei gruppi terminali, viene compensata dalla attività di segno opposto di altre macromolecole presenti.

La notevole attività ottica, che potrebbe derivare dalla presenza in soluzione di strutture elicoidali, del tipo di quelle osservate per le proteine, non può d'altronde sussistere nei polimeri isotattici ottenuti con normali catalizzatori, in quanto in soluzione l'attività ottica delle macromolecole eventualmente spiroizzate in un senso è compensata dalla presenza di un ugual numero di macromolecole spiralizzate in senso opposto. E' stato ora sorprendentemente trovato che, polimerizzando alfa-olefine aventi attività ottica con un catalizzatore a base di composti di metalli di transizione dei gruppi IV°, V° e VI° del sistema periodico e composti metallorganici di elementi del I°, II° e III° gruppo del sistema periodico stesso, per esempio di  $\text{Ticl}_3$  e  $\text{Al}(\text{i} = \text{C}_4\text{H}_9)_3$ , si ottengono polimeri che posseggono imprevedibilmente elevato potere rotatorio.

Infatti l'elevatissimo potere rotatorio riscontrato non può essere attribuito soltanto agli atomi di carbonio asimmetrici presenti nelle catene laterali.

Tale elevatissimo potere rotatorio potrebbe venire spiegato, supponendo che lo molecole del poli-

40

45

50

55

60

65

70

mero mantengano la loro forma spiralizzata in soluzione, e che una delle due forme di spiralizzazione sia prevalente recando un largo contributo all'attività ottica delle soluzioni stesse.

5 Tra le alfa-olefine otticamente attive, si sono dimostrate ad esempio adatte per ottenere i polimeri del tipo anzidetto il (+)(S)-3-metil-pentene-1 il (-)(S)-4-metil-esene-1, il (+)-3-fenil-pentene-1 ed il (+)-5-metil-eptene-1 o i loro antipodi ottici.

10 Poiché le alfa-olefine otticamente attive sono talvolta difficilmente sintetizzabili, presenta particolare interesse la possibilità di sintetizzare polimeri aventi attività ottica in soluzione da alfa-olefine otticamente inattive. Tale risultato ha potuto essere raggiunto impiegando, per la polimerizzazione di tali alfa-olefine, catalizzatori preparati per reazione fra un composto di transizione ed un composto metallorganico otticamente attivo.

20 Tra i composti metallorganici otticamente attivi, particolarmente adatto per ottenere polimeri aventi attività ottica in soluzione, si è dimostrato l'eteroato del (+)-tris-(S)-2-metil butil-alluminio.

25 I polimeri ottenuti con entrambi i procedimenti sono miscele di macromolecole altamente cristalline, aventi struttura presumibilmente isotattica, macromolecole formate da tratti cristallizzabili e tratti non cristallizzabili e macromolecole amorfe separabili nei loro componenti mediante estrazione con serie di solventi selettivi.

30 E' stato inoltre notato che a parità di condizioni di polimerizzazione le alfa-olefine otticamente attive polimerizzano assai più facilmente delle corrispondenti olefine raceme.

35 Polimeri del (S)-4-metil-esene-1 sono stati ad esempio ottenuti con conversioni elevate operando a temperatura ambiente, mentre in condizioni analoghe il 4-metil-esene-1 racemo fornì soltanto tracce di polimero.

40 I polimeri cristallini di monomeri otticamente attivi che presentano attività ottica in soluzione presentano in generale allo stato solido una cristallinità assai superiore a quella dei corrispondenti polimeri otticamente inattivi in soluzione ottenuti dai monomeri racemi, mentre i punti di fusione dei due tipi di polimeri non sono invece molto diversi.

50 Grazie alla loro elevatissima cristallinità i nuovi polimeri sono particolarmente adatti per l'ottenimento di fibre a resistenza meccanica molto elevata.

55 I seguenti esempi vengono riportati per meglio illustrare i risultati ottenuti nella polimerizzazione delle alfa-olefine aventi attività ottica, essendo beninteso che tali esempi non limitano in modo alcuno la presente invenzione.

Esempio 1

60 In un palloncino da 100 cm<sup>3</sup> a coniglietta-

na, contenente 0,88 g di TiCl<sub>3</sub> (proveniente dalla riduzione con H<sub>2</sub> del TiCl<sub>4</sub>) munito di un refrigerante a bolle e di rubinetti laterali e la cui sommità era collegata, attraverso torri a CaCl<sub>2</sub>, ad un gasometro ripieno di N<sub>2</sub> puro, vennero introdotti, sotto agitazione di un agitatore magnetico, 3,38 g di Al (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, distillato sotto vuoto prima dell'uso. Il rapporto molare di Al (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>/TiCl<sub>3</sub> era di circa 3.

La temperatura era regolata mediante bagno di olio nel quale era immerso il palloncino durante la polimerizzazione.

Ultimata la preparazione del catalizzatore si introduceva in corrente di N<sub>2</sub>, il (+)(S)-3-metil-pentene-1 nel palloncino.

Per impedire perdite di olefina (p. es. 54° C), si faceva circolare nel refrigerante, durante la polimerizzazione, del metanolo raffreddato in serpentine immersi in miscela frigorifera ghiaccio sale. La polimerizzazione veniva effettuata ad una temperatura media di 80° C.

Col procedere della polimerizzazione, l'agitazione risultava sempre più impedita fino a cessare del tutto; il riscaldamento della massa veniva prolungato ancora fino a scomparsa del reflusso poi sospeso.

Raffreddando energicamente con ghiaccio e sale il palloncino, si aggiungevano quindi, in corrente di azoto ed in piccole porzioni, 50 cm<sup>3</sup> di alcool etilico assoluto; la massa venne quindi versata in un palloncino da 1 l dove venne per alcune ore trattata a ricadere, in atmosfera di azoto, con 200-300 cm<sup>3</sup> di etanolo al 95%.

Al termine del trattamento il polimero si presentava di colore bianco.

Si filtrava e si raccoglieva il residuo che, dopo essere stato essiccato fino a peso costante su b.m. alla pressione di 20 mmHg, veniva pesato.

Operando con 6,92 g di olefina si ottennero dopo 490 minuti di polimerizzazione e dopo la purificazione suddetta 3,16 g di (+) poli -(S)-3-metil-pentene-1 e con una conversione del 45,7%.

(Il polimero grezzo così ottenuto conteneva però ancora sensibili quantità di sostanze inorganiche e venne pertanto ulteriormente purificato per trattamento con acido cloridrico e metanolo.

Il polimero così ottenuto venne confrontato con un polimero ottenuto partendo dal 3-metil-pentene-1 racemo.

La polimerizzazione del 3-metil-pentene-1 venne effettuata in modo identico: partendo da 6,68 g di monomero si ottennero in 515 minuti, 2,61 g di polimero, con una conversione del 39,1%.

Nella tabella 1 viene riportato l'andamento della estrazione con solventi dei due polimeri grezzi eseguita con estrattore Kumagawa.

Le frazioni di polimero estratte vennero isolate per evaporazione del solvente a pressione ridotta e quindi essiccate fino a peso costante su b.m. a pressione di 30 mm Hg. circa.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

TABELLA I

Frazioni ottenute	Polimero ottenuto da (+) (S)-3-metil-pentene-1	Polimero ottenuto da 3-metil-pentene-1-racemo
Estratto acetoneo	1,6%	3,5%
Estratto etero	4,9% <sup>(°)</sup>	3,5% <sup>(°)</sup>
Estratto i-ottanico	2,8% <sup>(°)</sup>	1,7% <sup>(°)</sup>
Estratto benzenico	4,9% <sup>(°)</sup>	1,7% <sup>(°)</sup>
Residuo	85,8% <sup>(°°)</sup>	89,6% <sup>(°°)</sup>

(°) = parzialmente cristallino  
(°°) = altamente cristallino

Su tutte le frazioni ottenute vennero effettuate misure di attività ottica in soluzione di decalina ed a diversa diluizione.

Simili determinazioni vennero effettuate pure sulla soluzione del polimero ottenuta per trattamento del residuo all'estrazione benzenica con decalina in autoclave oscillante (Durata 14 ore; temperatura media 280° C). Tale trattamento era stato effettuato con lo scopo di diminuire il peso molecolare del polimero aumentandone la solubilità.

L'apparecchio usato per le misure di attività ottica era un polarimetro di Lippich a lettura diretta con sensibilità 0,005°.

Tutte le frazioni del polimero del (+)(S)-3-metil-pentene-1 presentano attività ottica in soluzione come viene fatto risaltare nella tabella II in cui sono riportati gli angoli letti al polarimetro nonché i valori approssimati delle rotazioni specifiche e molari riferite al peso molecolare dell'unità monomerica, da essi dedotte (Tutte le misure sono state effettuate in decalina).

TABELLA II

Frazioni analizzate	Polimero non trattato con HCl				Polimero purificato (x)			
	g/100 cc	$\alpha_D^{27}$ (1-1)	$[\alpha]_D^{27}$	$[M]_D^{27}$ (xx)	g/100 cc	$\alpha_D^{25}$ (1-1)	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$ (xx)
Estratto acetoneo	0,220	+0,100°	+45,4°	+38,1°	0,114	+0,055°	+48,2°	+40,5°
Estratto etero	0,365	+0,355°	+97,3°	+81,7°	0,207	+0,245°	+118°	+99,1°
Estratto benzenico	0,595	+0,220°	+36,9°	+30,9°	0,108	+0,040°	+37,0°	+31,1°
Estratto proveniente da trattamento in autoclave a 280° C per 14 ore	0,040	+0,035°	+87,5°	+73,5°	-	-	-	-
Residuo al trattamento in autoclave, purificato (per trattamento con metanolo e HCl secondo quanto descritto nello esempio)	0,080	+0,090°	+112°	+94,1°	-	-	-	-
Residuo all'estrazione	praticamente in solubile in decalina	-	-	-	0,017	+0,020°	+117°	+98,3°

(x) La purificazione venne condotta depurando i residui, contenenti ancora tracce di impurezze inorganiche mediante ebollizione prolungata in atmosfera di N<sub>2</sub> prima con HCl concentrato poi con metanolo in modo da allontanare l'acidità; i residui furono infine filtrati, lavati con metanolo ed essiccati sotto vuoto a caldo.

(xx) L'attività ottica molare è riferita al peso molecolare di un'unità monomerica.

Il poli-3-metil-pentene-1 otticamente attivo e quello inattivo, purificati, come detto in nota alla tabella II hanno i seguenti punti di fusione: poli-3-metil-pentene 1 ottenuto dall'olefine attiva +p.f. 277° C

poli-3-metil-pentene-1 ottenuto dall'olefine racemo = p.f. 268° C.

L'esame con i raggi X dei due polimeri polverizzati mostrò che il polimero otticamente attivo aveva cristallinità molto più elevata del polimero racemo.

Esempio 2

g 1, 4 di (-)(S)-4-metil-esene-1 con purezza ottica

di 90% circa, avente  $n_D^{20} = 1,4003$  e  $[\alpha]_D^{20} = -2,52°$ , vennero chiusi in una fiala di vetro insieme a 0,15 g di TiCl<sub>3</sub>, e 0,58 g di triisobutil-alluminio distillato prima dell'uso.

L'olefina venne fatta polimerizzare a 20° C per 4 giorni; dopo tale periodo di tempo la fiala fu aperta ed il polimero venne purificato per ebollizione prolungata con metanolo e HCl conc. sotto azoto.

Il peso del polimero purificato ottenuto fu di 0,67 g.

Esso venne quindi frazionato con solventi in un estrattore Kumagawa e delle varie frazioni ottenute si misurarono le attività ottiche.

I dati che si riferiscono all'estrazione con i solventi etere ed acetone sono riportati nella

TABELLA III

Frazioni	g	%
Estratto acetoneo	0,071	11,3
Estratto etero	0,388	61,8
Residuo (per differenza)	0,169	26,9
Polimero purificato sottoposto ad estrazione	0,628	100,0

Nella tabella IV figurano gli angoli di rotazione misurati ed i poteri rotatori specifici da essi calcolati relativi alle varie frazioni.

La temperatura di fusione del residuo è risultata ad essere 178° C.

Il polimero otticamente attivo residuo all'estrazione presenta una cristallinità ai raggi X assai superiore al poli-4-metil-esene-1 racemo avente un ugual punto di fusione.

TABELLA IV

Frazioni	g/100 cc	$\alpha_D^{19}$ (1 - 2)	$[\alpha]_D^{19}$	solvente
Estratto acetoneo	0,336	+ 0,70°	+ 104°	benzolo
Estratto etero	0,924	+ 4,95°	+ 268°	etere
Residuo	0,043	+ 0,24°	+ 279°	benzolo

Esempio 3

g 2,79 di 4-metil-esene-1 racemo avente  $n_D^{20} = 1,4002$  vennero chiusi in una fiala di vetro insieme a 0,12 g di  $TiCl_3$  e 0,96 g di eterato del (+)-tris- [(S)-2-metil-butil]-alluminio distillato prima dell'uso  $[\alpha]_D^{27} = +23,89^\circ$ .

La fiala venne mantenuta alla temperatura ambiente di 18° C ca. per 7 giorni, quindi fu scaldata alla temperatura media di 90° C per 41 ore.

Dopo tale periodo di tempo la fiala fu aperta ed il polimero venne purificato per ebollizione prolungata sotto azoto, con metanolo e HCl conc.

Il polimero purificato ottenuto pesava 0,75 g

Il frazionamento di esso con i solventi etere ed acetone in un estrattore Kumagawa dette i risultati riportati nella tabella V.

TABELLA V

Frazioni	g	%
Estratto acetoneo	0,151	21,9
Estratto etero	0,198	28,6
Residuo altamente cristallino	0,342	49,5
Polimero purificato sottoposto ad estrazione	0,691	100,0

L'estratto acetoneo presentava in benzolo  $[M]_D^{17} = +2,9^\circ$  (riferito al peso dell'unità monomerica) e l'estratto etero in benzolo presentava  $[M]_D^{17} = +0,5^\circ$  (sempre riferito alla unità monomerica).

RIVENDICAZIONI

1. Polimero di un'alfa-olefina caratterizzato dal fatto che presenta attività ottica in soluzione.

2. Polimero isotattico secondo la rivendicazione 1.

3. Polimero secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la alfa olefina è il (+)

(S)-3-metil-pentene-1.

4. Polimero secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la alfa olefina è il (+) (S)-3-metil-pentene-1.

5. Polimero secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la alfa olefina è il (-) (S)-4-metil-esene-1.

6. Polimero secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che la alfa olefina è il (-) (S)-4-metil-esene-1.

7. Polimero secondo la rivendicazione 1 o 2 otticamente attivo, caratterizzato dal fatto che la alfa olefina è il 4-metil-esene-1 racemo.

8. Processo di preparazione di un polimero avente attività ottica in soluzione da una alfa olefina, caratterizzato dal fatto che si polimerizza, in presenza di catalizzatori a base di composti di metalli di transizione dei gruppi IV° V° e VI° del sistema periodico e composti metallorganici di elementi del I°, II° e III° gruppo del sistema stesso, una alfa olefina otticamente attiva della formula  $CH_2 = CHR$  in cui R è un radicale alifatico ramificato avente da 4 a 8 atomi di carbonio di cui almeno uno asimmetrico, o un radicale alchilarilico in cui l'alchile contiene almeno un atomo di carbonio asimmetrico.

9. Processo di preparazione di un polimero avente attività ottica in soluzione da un alfa-olefina secondo rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che l'alfa olefina otticamente attiva viene polimerizzata in presenza di catalizzatori a base di alluminio-trialchile e titanio tricloruro.

10. Processo di preparazione di un polimero avente attività ottica in soluzione da un alfa-olefina, caratterizzato dal fatto che si polimerizza una alfa olefina non avente attività ottica in presenza di catalizzatori a base di composti di metalli di transizione dei gruppi IV° e V° e VI° del sistema periodico e composti metallorganici otticamente attivi aventi una formula generale del tipo



dove Me è un metallo appartenente al I°, II° e III° gruppo del sistema periodico stesso, preferibilmente Al, Be, Mg e Li, n è un numero intero corrispondente alla valenza del Me e R<sub>1</sub> è un radicale idrocarburico contenente almeno un atomo di carbonio asimmetrico.

11. Processo di preparazione di un polimero avente attività ottica in soluzione da una alfa olefina secondo rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che si polimerizza una alfa olefina non avente attività ottica in presenza di un catalizzatore

ottenuto da un alogenuro di titanio ed eterato del (+)-tris-(S)-2-metil-butil-alluminio otticamente attivo.

12. Catalizzatori atti a polimerizzare idrocarburi insaturi, ottenuti da composti di metalli di transizione dei gruppi IV°, V°, e VI° del sistema periodico e di composti metallorganici otticamente attivi, aventi formula generale del tipo MeR<sub>n</sub><sup>1</sup> dove Me è un metallo appartenente al I°, II° o III° gruppo del sistema periodico stesso, n è un numero intero corrispondente alla valenza del Me, e R<sub>1</sub> è un radicale idrocarburico contenente almeno un atomo di carbonio asimmetrico.

15

30

Prezzo L. 200