

REPUBBLICA ITALIANA
 MINISTERO
 DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
 per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
 INDUSTRIALE 611357

U 248

— classe

C 08 f

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

Data di deposito: 25 giugno 1959
Data di concessione: 24 ottobre 1960

**Polimeri delle vinilpiridine aventi struttura stericamente regolare
 e procedimento per ottenerli**

Il presente trovato riguarda polimeri lineari ad alto peso molecolare, con struttura stericamente regolare delle vinilpiridine o di vinilpiridine sostituite nel nucleo con radicali alchilici aventi fino a quattro atomi di carbonio. Essi presentano nella catena principale una regolare successione di atomi di carbonio terziari aventi la stessa configurazione sterica. Tale regolarità di struttura comporta in generale particolari proprietà fisiche e meccaniche: ad esempio alta temperatura di fusione e scarsa solubilità nei solventi organici. Queste proprietà risultano tanto più rilevanti quanto maggiore è la cristallinità dovuta alla sovraindicata regolarità di struttura.

La presente invenzione ha inoltre per oggetto un procedimento di polimerizzazione mediante il quale si possono ottenere detti polimeri delle vinilpiridine.

Polimeri amorfi, a struttura irregolare delle vinilpiridine sono noti; tali polimeri vengono ottenuti di solito polimerizzando in presenza di catalizzatori radicalici. Detti polimeri non presentano proprietà meccaniche che ne consentano impieghi pregiati nel campo delle materie plastiche e delle fibre tessili. Inoltre questi polimeri assorbono facilmente acqua trasformandosi in prodotti gommosi.

E' stato anche proposto di copolimerizzare vinilpiridine con monomeri del tipo dell'acrilonitrile, butadiene, stirolo, per ottenere polimeri presentanti modifiche in

certe caratteristiche meccaniche, di tingersibilità eccetera.

Non sono però mai stati descritti sinora polimeri delle vinilpiridine presentanti una particolare struttura stericamente regolare.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che polimerizzando le vinilpiridine con catalizzatori costituiti da certi composti di metalli del I°, II° e III° gruppo del sistema periodico degli elementi, scelti fra

a) composti alchilici, arilici, compresi gli alchil-idruri e alchil-alogenuri di metalli del II° gruppo, specie Mg e Be;

b) composti alchilici e arilici di metalli del I° gruppo;

c) gli idruri di metalli del I°, II°, III° gruppo;

d) composti di metalli del I°, II° e III° gruppo nei quali sono presenti legami tra metalli e gruppi organici attraverso atomi di azoto,

si ottengono polimeri aventi una struttura stericamente regolare e presentanti caratteristiche del tutto nuove.

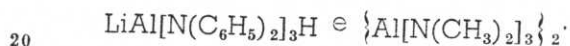
La Richiedente ha quindi trovato sorprendentemente un procedimento di polimerizzazione mediante il quale si possono per la prima volta ottenere dei polimeri aventi struttura regolare partendo da monomeri contenenti azoto.

Fra le vinilpiridine dalle quali si possono ottenere polimeri aventi queste caratteristiche citiamo la 2-vinilpiridina, la

3-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, le metil-2-vinilpiridine, le metil-4-vinilpiridine, le etil-2-vinilpiridine, le etil-4-vinilpiridine, eccetera.

5 Catalizzatori particolarmente idonei a polimerizzare secondo la presente invenzione le vinilpiridine a polimeri aventi una struttura stericamente regolare, sono il bromuro di fenil-magnesio, il dietil-magnesio, il dietil-berillio, il bromuro di magnesio-dietilamide, l'alluminotris(dimetilamide) e l'idruro di alluminio e litio.

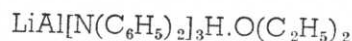
10 Si possono però usare come catalizzatori anche dei complessi contenenti nella molecola dei legami del tipo idruro e legami del tipo amidico, quali ad esempio i composti amidici aventi la formula



Il primo di questi composti può venir ottenuto nel modo seguente:

15 In un pallone di vetro della capacità di un litro, munito di agitatore meccanico, di refrigerante a ricadere ed imbuto gocciolatore, vengono introdotti, sotto atmosfera di azoto, g 9 di LiAlH_4 (titolo gasvolumetrico 80%), sospesi in 150 cm^3 di etere anidro. Dall'imbuto gocciolatore si lascia cadere poi, lentamente e con energica

agitazione, una soluzione di g 170 di difenilamina disciolta in 300 cm^3 di etere anidro, in modo da mantenere regolare e non eccessivo lo sviluppo di idrogeno. Terminata l'aggiunta si riscalda fino all'ebollizione dell'etere e si mantiene così in agitazione per circa 6 ore. Quindi si lascia decantare il prodotto solido cristallino formatosi e si allontana la massima parte dell'etere limpido soprastante, si aggiungono 3200 cm^3 di benzolo e si scalda sino a ricadere in modo da sciogliere completamente il prodotto solido. Dopo filtrazione in atmosfera di azoto, su setto poroso, la soluzione fornisce per riposo di qualche ora, grossi cristalli incolori di



80 Per aumentare la resa del prodotto cristallino la soluzione madre viene evaporata a pressione ridotta sino a piccolo volume e quindi ripresa con 100 cm^3 di etere anidro. Si separa così un altro abbondante quantitativo di cristalli della medesima composizione e purezza dei precedenti. Complessivamente si ottengono g 84 di prodotto i cui risultati di analisi sono i seguenti:

35	Al = 4,28% (calcolato per $\text{Li Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$); Al = 4,395%	95
	Li = 1,15% (calcolato per $\text{Li Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$); Li = 1,13%	
	N = 6,82% (calcolato per $\text{Li Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$); N = 6,85%	
40	H = (gas volumetrico) = 0,165%.	:; H = 0,164%

45 Per riscaldamento a 150°C a pressione ridotta (circa 1 mm Hg) si allontana tutto l'etere presente ottenendo il composto avente la formula



50 La preparazione dal composto avente la formula



55 può essere effettuata nel modo seguente:

60 In una autoclave della capacità di circa 1 litro vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 42,5 di $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ disciolti in 70 cm^3 di n-eptano e subito dopo, con cautela, una soluzione di 60 g di dimetilamina in

100 cm^3 di n-eptano.

Si mette l'autoclave in agitazione e si innalza rapidamente la temperatura sino a $190-200^\circ\text{C}$. Dopo 15 ore si interrompe il riscaldamento e, dall'autoclave fredda e capovolta, si travasa tutto il prodotto di reazione, in atmosfera di azoto, in un pallone di vetro della capacità di 500 cm^3 . Si allontana quindi l'amina in eccesso e la massima parte del n-eptano per distillazione a pressione ridotta, quindi si raffredda a 0°C .

Si separano allora i grezzi cristalli incolori aventi la composizione



come dimostrano i seguenti dati analitici

Al = 16,58% (calcolato per $\{Al[N(CH_3)_2]_3\}_2$) : Al = 16,94%

N = 26,15% (calcolato per $\{Al[N(CH_3)_2]_3\}_2$) : N = 26,40%

5 Peso molec. orioscopico (calcolato per $\{Al[N(CH_3)_2]_3\}_2$) : P.M. = 159,2

65

10 Preferibilmente i catalizzatori vengono introdotti sotto forma di soluzioni o sospensioni in solventi anidri, quali il benzolo, toluolo, eccetera.

15 La polimerizzazione può essere eseguita convenientemente ad una temperatura compresa tra - 20° e + 100°C, preferibilmente tra + 15° e +70°C.

20 A temperature più basse la polimerizzazione decorre con una velocità più bassa mentre a temperatura più alta la stereospecificità si riduce notevolmente.

25 Questi processi di polimerizzazione decorrono con alte rese ed in tempi relativamente brevi si raggiungono, alle temperature indicate, conversioni del monomero praticamente totali.

30 I polimeri ottenuti hanno un aspetto polverulento già allo stato grezzo. Per riscaldamento presentano un comportamento termoplastico e possono venire stampati per pressofusione e lavorati per iniezione o estrusione.

35 Nel caso della 2-vinilpiridina si ottiene un polimero altamente cristallino che non viene rigonfiato dall'acqua.

40 Questo polimero è insolubile in idrocarburi alifatici, in acetone e in etilmetilchetone bollente, mentre è solubile in benzolo, cloroformio e piridina all'ebollizione.

45 I polimeri ottenuti in presenza di catalizzatori costituiti ad esempio da bromuro di fenil-magnesio o da bromuro di magnesio dietilamide, risultano, dopo essere stati ricotti in acetone bollente, altamente cristallini ai raggi X e forniscono uno spettro di polveri (Cu K-alfa), che presenta le più intense riflessioni per angoli 2-teta eguali a 8°, 15; 12°, 45; 17°, 1; 18°, 0 e 21°, 3.

50 Il peso molecolare di questi polimeri può essere variato entro limiti abbastanza ampi, operando a temperature diverse come risulta anche dagli esempi 1, 2 e 3.

55 I polimeri a peso molecolare elevato possono essere estrusi in filamenti che, dopo breve ricottura a temperatura tra 100 e 150°, forniscono spettri di fibre orientati all'esame con i raggi X.

60 L'esame dello spettro delle fibre così ottenute dalla poli-2-vinilpiridina consente di concludere che la cristallinità è do-

vuta ad una struttura isotattica e che il periodo di identità lungo l'asse della catena è di circa 6,7 Å.

70 Le fibre tessili ottenute dalla poli-2-vinilpiridina per estrusione da massa fusa e successivo stiro, effettuato preferibilmente a temperature superiori a quella ambiente, hanno buone proprietà meccaniche e sono, a causa della presenza di un azoto avente caratteristiche basiche in ciascuna unità monomeriche, facilmente tingibili con coloranti acidi.

80 Il polimero della 4-vinilpiridina mostra in generale una cristallinità minore di quella dei polimeri della 2-vinilpiridina ottenuti nelle stesse condizioni. La poli-4-vinil-piridina ottenuta con il procedimento oggetto di questo brevetto è insolubile in benzolo bollente ed altri idrocarburi aromatici. La scarsa solubilità in questi idrocarburi indica che le macromolecole del polimero posseggono una struttura regolare nella catena principale.

90 La temperatura a cui scompare la cristallinità della poli-2-vinilpiridina è compresa tra 175° e 185°C. La poli-4-vinilpiridina presenta una temperatura di ram-mollimento tra 190 e 200°C. I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

ESEMPIO 1

100 In un pallone da 250 cm³, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere e mantenuto in atmosfera di azoto secco, si introducono 100 cm³ di toluolo anidro disaerato e 1 g di bromuro di fenil-magnesio secco. Nell'imbuto gocciolatore si pongono 10 g di 2-vinilpiridina, distillata di fresco e mantenuta al di fuori del contatto dell'aria e dell'umidità. Si porta la miscela, contenuta nel pallone, a 70°C, e agitando, si aggiunge lentamente il monomero.

110 Si mantiene quindi la miscela di reazione in agitazione per 5 ore a 70°C. Infine si interrompe la reazione, versando in 200 cm³ di eptano ottenendo così un precipitato bianco. Si filtra il polimero grezzo ottenuto e lo si discioglie in 150 cm³ di una soluzione N acido cloridrico. Si filtra la soluzione, la si neutralizza versando in una

120

soluzione ammoniacale di cloruro di ammonio. Si filtra il polimero ottenuto e, dopo lavaggio con acqua, lo si scioglie in 500 cm³ di benzolo. Si distilla il benzolo finchè si è eliminata tutta l'acqua contenuta nella soluzione e si precipita quindi il polimero con eptano.

Il polimero filtrato e seccato viene infine ricotto per due ore in acetone bollente. Dopo raffreddamento, si filtra e si secca.

Il polimero ottenuto, che si presenta sotto forma di una polvere bianca, è insolubile in acqua, in idrocarburi alifatici, in acetone, metilettilchetone, solubile in metanolo, benzolo, cloroformio. Esso risulta altamente cristallino ai raggi X e fornisce uno spettro di polveri, registrato con il contatore Geiger (Cu K-alfa), che presenta le più intense riflessioni per angoli 2-teta eguali a 8°,15; 12°,45; 17°,1; 18°,0 e 21°,9.

La poli-2-vinilpiridina così ottenuta presenta un netto punto di rammollimento a 173°C circa e si lascia estrarre, allo stato fuso, in filamenti che, ricotti a 150°C in vasellina, cristallizzano, presentando uno spettro orientato di fibre ai raggi X. La viscosità intrinseca, determinata a 30°C in benzolo, è di 0,15.

La polimerizzazione della 2-vinilpiridina, secondo il procedimento descritto in questo esempio, avviene con una praticamente totale conversione del monomero. La parte cristallina, insolubile in acetone, rappresenta il 75-80% del polimero totale ottenuto.

ESEMPIO 2

Effettuando la polimerizzazione in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma operando a 40°C anziché a 70°C e purificando la poli-2-vinilpiridina ottenuta analogamente a quanto descritto in quell'esempio, si ottengono 10 g di polimero (conversione del 100%) di cui la parte cristallina, insolubile in acetone bollente, rappresenta il 90%. Dopo trattamento in acetone bollente il polimero risulta cristallino, come quello nell'esempio precedente.

Il polimero così ottenuto si presenta sotto forma di un solido molto duro con proprietà analoghe a quelle del campione descritto in esempio 1. Il peso molecolare è tuttavia più alto essendo la viscosità intrinseca, determinata in benzolo a 30°C, di 0,45. A causa del più alto peso molecolare, questo campione si presta mag-

giormente per la filatura.

Il polimero ricotto a 150°C in olio di vasellina, risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X, effettuato sulla polvere, mediante contatore Geiger (Cu K-alfa).

ESEMPIO 3

Effettuando la polimerizzazione in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma operando a 15°C anziché a 70°C e purificando la poli-2-vinilpiridina ottenuta analogamente a quanto descritto in quell'esempio, si ottiene con una conversione che è praticamente del 100%, un polimero di cui la parte cristallina, insolubile in acetone bollente, rappresenta l'85%.

La cristallizzazione di questo polimero è favorita da un trattamento termico a 150°C in vasellina.

Il polimero così ottenuto si presenta sotto forma di un solido molto duro, cristallino all'esame con i raggi X, con proprietà analoghe a quelle del campione descritto in esempio 2. La viscosità intrinseca determinata in benzolo a 30°C è di 0,75. (peso molecolare circa 160.000).

ESEMPIO 4

In un pallone a 3 colli della capacità di 500 cm³ munito di agitatore e di imbuto gocciolatore, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 0,25 di Mg(C₂H₅)₂ insieme a cm³ 250 di benzolo anidro. Dopo 5 minuti di agitazione, a temperatura ambiente, si aggiunge, dall'imbuto gocciolatore, una soluzione di g 15 di 2-vinilpiridina in 40 cm³ di benzolo anidro.

Dopo 1 minuto circa, l'aggiunta del monomero è terminata e la temperatura della massa di reazione è aumentata da 20° a circa 30°C. Si lascia in agitazione a temperatura ambiente per circa 3 ore; quindi si versa tutto il prodotto di polimerizzazione in acido cloridrico concentrato agitando fino a completa dissoluzione. Questa soluzione vischiosa, contenente il cloridrato della poli-2-vinilpiridina, viene diluita con circa 2 volte il proprio volume di acqua. Quindi si rigenera la poli-vinil piridina per trattamento con una soluzione ammoniacale di NH₄Cl. Dopo filtrazione ed essiccamento il polimero ammontante a g 13,2 viene mantenuto sospeso in n-decano alla temperatura di 165°C per alcune ore, lasciando quindi raffreddare lentamente. Il prodotto così ottenuto risulta notevolmente

611357

fig. 1 B

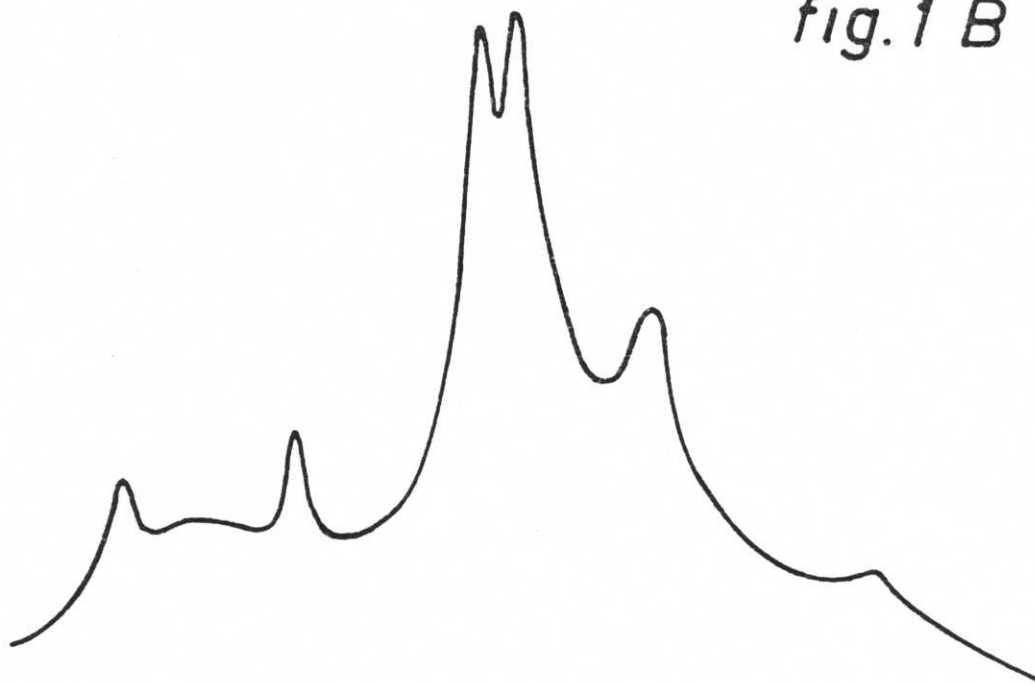
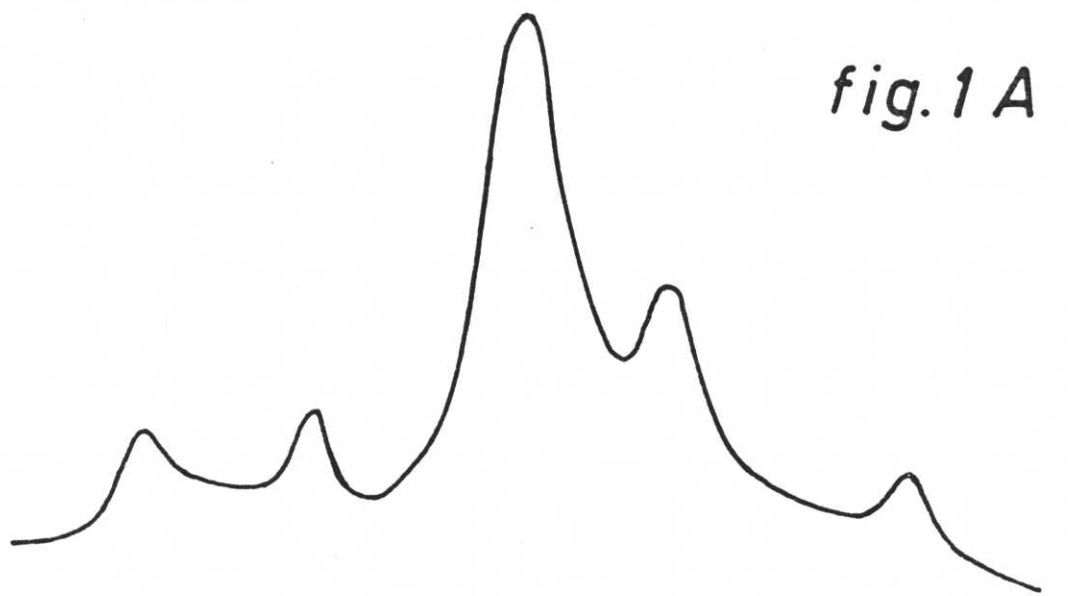


fig. 1 A



5 10 15 20 25 30

5 cristallino all'esame mediante ai raggi X effettuato sul polimero polverulento con contatore Geiger. La viscosità intrinseca, determinata in N,N-dimetilformamide a 30°, risulta essere di 0,61.

ESEMPIO 5

10 In un pallone di vetro della capacità di 350 cm³, munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 0,5 di Mg[N(C₂H₅)₂]Br finemente polverizzato insieme a cm³ 80 di toluolo anidro. Si mette in moto l'agitatore, si riscalda a 65° e quindi si aggiunge 15 goccia a goccia una soluzione contenente g 10 di 2-vinilpiridina, distillata di fresco, in 60 cm³ di toluolo anidro. Terminata la aggiunta del monomero, dopo circa 20 mi- 20 nuti, si continua ad agitare per altre 3,5 ore, poi si aggiungono circa 100 cm³ di acido cloridrico 5 N, agitando fino a completa dissoluzione della massa di polimerizzazione.

25 Per trattamento con soluzione acquosa di ammoniaca e cloruro ammonico, si rigenera quindi il polimero sotto forma di fiocchi bianchi che vengono facilmente filtrati, lavati con acqua più volte ed infine seccati per trattamento con benzolo 30 bollente, in modo da eliminare la miscela azeotropica benzolo-acqua. Dalla soluzione benzenica il polimero viene precipitato con n-eptano, filtrato e seccato. Per 35 trattamento prolungato con acetone una parte (g 0,8) viene disciolta, mentre la parte insolubile è costituita da g 8,2 di prodotto solido, polverulento che, esaminato ai raggi X, risulta cristallina per oltre il 50%. Lo spettro di diffrazione di 40 raggi X, effettuato sul polimero polverulento con contatore Geiger (Cu K-alfa) è riportato in figura 1 A.

Il polimero ricotto in decano a circa 45 150°C, per alcune ore presenta lo spettro di diffrazione indicato in figura 1 B. Come si può rilevare dalle figure le riflessioni più intense si hanno per angoli 2-teta uguali a 8°,15; 12°,45; 17°,1; 18°,0; 50 e 21°,3.

Nelle figure è indicato l'andamento dell'intensità di diffrazione ai raggi X (Cu K-alfa) registrata con contatore Geiger. Sulle ordinate è riportata l'intensità di 55 diffrazione in scala relativa, e sulle ascisse gli angoli di diffrazione 2-teta.

Questo polimero cristallino è insolubile in idrocarburi alifatici ed in etere etilico o isopropilico, acetone e metiletiletone 60 (intendendo di impiegare questi solventi

alla loro temperatura di ebollizione).

In capillare il polimero presenta una temperatura di ramollimento intorno ai 170-180. Il punto di fusione determinato al microscopio polarizzatore è di 177°C. 65

ESEMPIO 6

70 In un pallone di vetro della capacità di cm³ 500, munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, si introducono, in atmosfera di azoto, g 0,6 di Mg(C₂H₅)₂ e cm³ 120 di benzolo anidro. Si riscalda sino a 70°, quindi si aggiunge goccia a goccia una soluzione contenente g 15 di 4-vinilpiridina, 75 distillata di fresco, in 100 cm³ di benzolo. Dopo circa mezz'ora, terminata l'aggiunta di monomero, si continua ad agitare a 70° per altre 2 ore. Si versa quindi tutto il prodotto di polimerizzazione in una soluzione 80 contenente 60 cm³ di HCl conc. in 300 cm³ di acqua e si agita sino a completa dissoluzione del polimero.

Si separa allora, mediante imbuto separatore la fase benzenica soprastante, 85 mentre quella acquosa viene aggiunta lentamente ed agitando vigorosamente, ad una soluzione ammoniacale di cloruro ammonico. Il polimero fioccoso che si separa viene, dopo breve riposo, filtrato 90 e quindi disidratato per trattamento con cloroformio ed allontanamento della miscela azeotropica acqua-cloroformio. Dalla soluzione cloroformica il polimero viene poi precipitato, con n-eptano, filtrato 95 e seccato. Si ottengono così gr. 13 di prodotto polverulento che risulta insolubile in benzolo bollente. Un campione, preventivamente mantenuto a 170° in atmosfera di azoto per 1 ora e poi raffreddato 100 lentamente, mostra ai raggi X la presenza di una debole cristallinità. Il polimero inizia a rammollire, a 195°-200° e presenta una viscosità intrinseca, determinata in N,N-dimetilformamide a 30°, 105 di circa 0,45.

ESEMPIO 7

110 In un pallone di vetro della capacità di 300 cm³ munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, vengono introdotti in atmosfera di azoto, g 0,3 di Be(C₂H₅)₂ disciolto in 100 cm³ di toluolo anidro.

Si mette in moto l'agitatore, si scalda a 115 93°C, e si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione di g 10 di 4-vinilpiridina, distillata di fresco, in 80 cm³ di toluolo. Dopo ca. 30 minuti è terminata l'aggiunta del monomero e si continua ad agitare a 93° 120

per altre 2 ore.

Quindi il polimero viene isolato e purificato procedendo in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti. Si ottengono così g 9,2 di polimero bianco, polverulento, insolubile in benzolo o altri idrocarburi aromatici, diversamente dal polimero cristallino della 2-vinilpiridina. Un campione mantenuto a 170° per 2 ore e quindi raffreddato lentamente, presenta una debole cristallinità all'esame mediante raggi X effettuato su prodotto in polvere con contatore Geiger. Un campione di polimero riscaldato a 190-200° per parecchie ore in atmosfera di azoto, non ingiallisce. La viscosità intrinseca, misurata in N,N-dimetilformamide a 30°C, risulta ad essere 0,76.

ESEMPIO 8

Effettuando la polimerizzazione della 2-vinilpiridina in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando 0,3 g di litio alluminio idruro anziché 1 g di bromuro di fenil-magnesio come catalizzatore, si ottiene una poli-2-vinilpiridina che, purificata analogamente a quanto descritto in esempio 1, si presenta sotto forma di una polvere bianca. Essa risulta debolmente cristallina all'esame con i raggi X, presentando delle riflessioni registrate con il contatore Geiger, analoghe a quelle delle altre poli-2-vinilpiridine descritte negli esempi precedenti. Anche le altre proprietà fisiche, descritte in precedenza si riscontrano in questo campione. La quantità di polimero, non trattato in acetone, corrisponde ad una conversione del 100%.

Per prolungata ebollizione in acetone si ottiene un precipitato polverulento corrispondente all'83% del polimero totale ottenuto. Questa frazione insolubile in acetone risulta cristallina all'esame con i raggi X.

ESEMPIO 9

Procedendo come nell'esempio 5 vengono polimerizzati g 10 di 2-vinilpiridina alla temperatura di 80° impiegando g 0,4 di $Al[N(CH_3)_2]_3$ disciolti in 140 cm³ di toluolo anidro. Dopo 6 ore il prodotto di polimerizzazione viene trattato con HCl diluito, riprecipitando quindi il polimero con soluzione acquosa al 20% di KOH.

Il polimero ottenuto è completamente insolubile in acetone bollente e all'esame mediante raggi X presenta una elevata

cristallinità.

ESEMPIO 10

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 5 ma impiegando come catalizzatore gr. 0,5 di



si ottengono gr 8,7 di polimero della 2-vinilpiridina.

Dopo trattamenti analoghi a quelli descritti nell'esempio 5 si ottiene una polvere bianca, insolubile in acetone bollente (corrispondente a circa l'80% del polimero totale ottenuto) altamente cristallina all'esame mediante raggi X ed avente proprietà già descritte negli esempi precedenti per le poli-2-vinilpiridine cristalline.

RIVENDICAZIONI

1) Polimeri lineari di vinilpiridine contenenti macromolecole aventi struttura stericamente regolare.

2) Polimeri cristallini secondo rivendicazione 1, aventi proprietà termoplastiche.

3) Polimero secondo rivendicazione 1, ottenuto da 2-vinilpiridina, da 3-vinilpiridina e 4-vinilpiridina o da vinilpiridine sostituite nel nucleo con radicali alchilici aventi fino a 4 atomi di carbonio.

4) Polimero altamente cristallino della 2-vinilpiridina.

5) Polimero secondo la rivendicazione 4 presentante nelle macromolecole struttura isotattica.

6) Polimero secondo rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che presenta una temperatura di completa fusione superiore ai 170°C ed è insolubile in idrocarburi alifatici, in acetone o metiletilchetone bollenti.

7) Polimero come da rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il suo spettro ai raggi X (Cu K-alfa) presenta riflessioni per angoli 2-teta uguali a 8°,15; 12°,45; 17°,1; 18°,0 e 21°,3.

8) Polimero della 4-vinilpiridina presentante cristallinità ai raggi X.

9) Polimero secondo la rivendicazione 8, presentante nelle macromolecole struttura isotattica.

10) Polimero secondo le rivendicazioni 8 e 9, caratterizzato dal fatto che è insolubile in benzolo od altri idrocarburi

aromatici, e presenta una elevata temperatura di fusione.

11) Fibre, pellicole ed altri articoli aventi buone proprietà meccaniche ottenuti da polimeri secondo le precedenti rivendicazioni.

12) Procedimento di polimerizzazione di un monomero appartenente alla classe delle vinilpiridine, e delle vinilpiridine sostituite nel nucleo con radicali alchilici aventi fino a 4 atomi di carbonio, a polimeri aventi una struttura stericamente regolare, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore costituito da certi composti di metalli del I, II° e III° gruppo del sistema periodico scelti fra:

a) composti alchilici, arilici, compresi gli alchilidruri e alchil-alogenuri, di metalli del II° gruppo, specie Mg e Be

b) composti alchilici e arilici di metalli del I° gruppo,

c) gli idruri di metalli del I°, II° e III° gruppo

d) composti di metalli del I°, II° e III° gruppo nei quali sono presenti legami tra metalli e gruppi organici attraverso atomi di azoto.

13) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quali catalizzatori vengono impiegati composti di magnesio che contengono legami metallorganici o composti nei quali il magnesio è legato ai gruppi organici attraverso atomi di azoto.

14) Procedimento per ottenere polime-

ri cristallini della 2-vinilpiridina, caratterizzato dal fatto che quali catalizzatori vengono impiegati composti di magnesio che contengono legami metallorganici e composti nei quali il magnesio è legato ai gruppi organici attraverso atomi di azoto.

15) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il bromuro di fenil-magnesio.

16) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il dietil-magnesio.

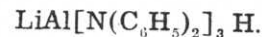
17) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il bromuro di magnesio dietilamide.

18) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il dietil-berillio.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato l'idruro di litio alluminio.

20) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato la dimetilamide di alluminio.

21) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la formula



Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 400