

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: 30 giugno 1959

Data di concessione: 7 novembre 1960

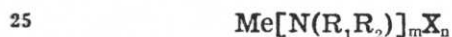
Procedimento per la polimerizzazione di monomeri acrilici

La presente invenzione riguarda un nuovo procedimento per la polimerizzazione di monomeri acrilici.

Monomeri tipici appartenenti a questa classe possono essere ad esempio gli esteri dell'acido acrilico, quali l'acrilato di metile, l'acrilato di isopropile o l'acrilato di terziario-butile, oppure esteri dell'acido metacrilico quali il metacrilato di metile o il metacrilato di isopropile, amidi dell'acido acrilico e metacrilico, o infine composti del tipo nitrile acrilico e nitrile metacrilico.

La preparazione di polimeri cristallini di idrocarburi del tipo $\text{CH}_2\text{-CHR}$, dotati di una elevata regolarità di struttura, impiegando catalizzatori preparati da composti amidici di metalli dal I al III gruppo del sistema periodico e da composti di metalli di transizione dei gruppi dal IV al VI, è stata già descritta.

I composti amidici usati in tale processo sono del tipo:



dove Me è litio, berillio, magnesio o alluminio, R_1 e R_2 possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchil-arilici distinti, eguali o diversi tra loro, oppure formare insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico, X è cloro, bromo o iodio, n può essere zero o un numero intero, $n+m$ è uguale alla valenza di Me. Come composti di metalli di transizione venivano impiegati ad

esempio alogenuri di titanio e vanadio a valenza inferiore alla massima, alogenuri di cromo ed anche alcolati di titanio.

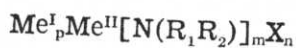
In particolare, è stato descritto un procedimento basato sull'impiego di tali catalizzatori per ottenere polimeri aventi struttura regolare di idrocarburi non saturi, alifatici con un doppio legame terminale. E' stata così descritta la preparazione di polimeri altamente cristallini dell'etilene, di polimeri del propilene ad elevato contenuto in macromolecole isotattiche e di polimeri del butadiene aventi particolari strutture steriche. Detti catalizzatori agivano perciò da iniziatori per polimerizzazioni stereospecifiche che precedentemente erano state effettuate solo con catalizzatori contenenti composti metallorganici (aventi legami diretti metallo-carbonio) degli stessi metalli.

I composti amidici sopra indicati non polimerizzano però da soli, cioè in assenza dei composti di metalli di transizione, gli idrocarburi insaturi.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che una particolare classe di composti amidici agiscono da soli come catalizzatori per la polimerizzazione stereospecifica di monomeri acrilici (come l'acrilato di t-butile, il metacrilato di metile, l'acrilato di metile e lo acrilato di isopropile).

Oggetto della presente invenzione è un procedimento per la polimerizzazione di monomeri acrilici, caratterizzato dal fat-

to che tale polimerizzazione viene effettuata in presenza di catalizzatori costituiti da composti aventi la seguente formula generale (A):



(in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti eguali o diversi tra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico; Me^I è un metallo alcalino, Me^{II} un metallo del I, II, o III gruppo del sistema periodico e X è un idrogeno o un alogeno: p è zero o un numero intero ed $m+n$ è uguale alla somma della valenze di Me^I e Me^{II}) oppure da eterati di detti composti.

Di preferenza quale Me^I viene impiegato litio e quale Me^{II} , berillio, magnesio o alluminio.

Si possono usare per esempio gli eterati di monidruri di litio alluminio triamidi, in cui il gruppo amidico (NR_2) contiene dei gruppi aromatici. Ad esempio il monoeterato del composto $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H}$, ossia il $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H.O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, agisce da attivo catalizzatore nella polimerizzazione degli acrilati.

Tale polimerizzazione, malgrado la presenza dell'etere legato al catalizzatore, risulta molto stereospecifica.

La Richiedente ha così sorprendentemente trovato che la presenza di atomi di ossigeno nel monomero non distrugge né deprime l'attività catalitica dei composti compresi nella formula generale (A), al contrario di quanto accadrebbe se i metalli di questi catalizzatori fossero legati direttamente al carbonio invece che all'azoto.

I composti amidici compresi nella formula generale (A) possono venire ottenuti in un alto grado di purezza, facendo reagire le dialchil- o diarilamine con i trialchil- o gli alchilalogenuri dei metalli rispettivi.

Mentre nel caso delle diarilamine la rea-

zione può essere effettuata in benzolo bollente, nel caso delle dialchilamine è conveniente effettuare la reazione a temperatura più elevata (150-200°C) e sotto pressione.

A titolo di esempio, riportiamo la descrizione dettagliata della preparazione di alcuni composti metallo-amidici, compresi nella formula generale (A), secondo il metodo sopra accennato.

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 gas-volumetrico 80%), sospesi in cm^3 150 di etere anidro. Dall'imbuto gocciolatore si lascia cadere poi, lentamente e con energica agitazione, una soluzione di g 170 di difenilamina disciolta in cm^3 di etere anidro, in modo da mantenere regolare e non eccessivo lo sviluppo di idrogeno. Terminata l'aggiunta si riscalda sino all'ebollizione dell'etere e si mantiene così in agitazione per circa 6 ore. Quindi si lascia decantare il prodotto solido cristallino formatosi, si allontana la massima parte dell'etere limpido soprastante, si aggiungono cm^3 3.200 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



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

50	Al = 4,28% (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H.O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$):	Al = 4,395%	110
	Li = 1,15% (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H.O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$):	Li = 1,13%	
	N = 6,82% (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H.O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$):	N = 6,85%	
55	H (gas volumetrico) = 0,165% (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H.O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$):	H = 0,164%	115

Si procede come sopra indicato ma si impiegano con la medesima quantità di LiAlH_4 , g 73 di dietilamina. Al termine del-

la reazione, si allontanano circa i 2/3 dell'etere e si filtra su setto poroso. Per raffreddamento si eparano piccoli cristalli in-

