

REPUBBLICA ITALIANA
 MINISTERO
 DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
 per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
 INDUSTRIALE 612117

— classe u 242 C 08 f

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

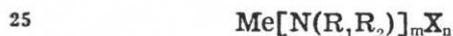
Procedimento per la polimerizzazione di monomeri acrilici

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.

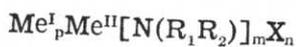
In particolare, è stato descritto un procedimento basato sull'impiego di tali catalizzatori per ottenere polimeri aventi struttura regolare di idrocarburi non saturi, alifatici con un doppio legame terminale. E' stata così descritta la preparazione di polimeri altamente cristallini dell'etilene, di polimeri 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%
	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%

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-

colori aventi la seguente composizione:

I risultati di analisi sono i seguenti:



5	Al = 11,04% (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{H}$):	65
	N = 16,45% (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{H}$):	Al = 10,73 %
		N = 16,72 %
10	H ₂ = (gas volumetrico) = 0,388 (calcolato per $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{H}$):	70
		H ₂ = 0,401 %

15 Impiegando un'apparecchiatura analoga a quella sopra descritta si fanno gocciolare lentamente g 32 di difenilamina, disciolti in 100 cm³ di benzolo anidro, in una soluzione contenente g 5,15 di berillio dietile in 50 cm³ di benzolo. Terminata l'aggiunta si scalda all'ebollizione del benzolo. Complessivamente si raccolgono 3,3 N-litri

di etano (calcolati per una reazione di scambio completa: N-litri 3,44). Dopo due ore di ebollizione si lascia raffreddare e il precipitato bianco che si forma, del peso di g 25, viene lavato 4 volte per decantazione in atmosfera di azoto, con 50 cm³ di benzolo ogni volta.

I risultati analitici sono i seguenti:

20		80
	Be = 2,59 (calcolato per $\text{Be}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$):	Be = 2,61 %
	N = 8,14 (calcolato per $\text{Be}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$):	N = 8,11 %
25		85

La preparazione dell'alluminio tris(dimetilamide) può essere effettuata nel modo seguente:

30 In un'autoclave della capacità di circa 1 litro vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 42,5 di $\text{Al}(\text{i-C}_2\text{H}_5)_3$ disciolti in 70 cm³ di n-eptano e, subito dopo, con cautela, una soluzione di g 60 di dimetilamina in 100 cm³ di n-eptano. Si mette l'autoclave in agitazione e si innalza rapidamente la temperatura sino a 190-200°. 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 cm³. 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 grossi cristalli incolori aventi la composizione: $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, come dimostrano i seguenti dati analitici:

40	Al = 16,58% (calcolato per $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$):	100
	N = 26,15% (calcolato per $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$):	Al = 16,94 %
		N = 26,40 %
	Peso molecolare	
45	crioscopico = 320 (calcolato per $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$):	105
		PM. = 159,2 %

50 I polimeri ottenuti con questi catalizzatori dai monomeri del tipo sopra indicato, denotano, all'esame mediante spettrografia infrarossa, un'elevata regolarità di struttura, ed assenza di ramificazioni lungo la catena polimerica, un concatenamento testa-coda tra le unità monomeriche ed, in certi casi, una cristallinità rilevabile anche mediante l'esame con i raggi X.

60 In casi in cui questi polimeri risultano cristallini, la loro cristallinità è dovuta a presenza di struttura isotattica nelle

macromolecole.

La stereospecificità dei catalizzatori oggetto di questo trovato si osserva in modo particolarmente evidente nel caso della polimerizzazione di acrilati che contengono dei gruppi alchilici ramificati in posizione 1 quale l'acrilato di isopropile o l'acrilato di t-butile. Infatti in questi casi i polimeri presentano elevata cristallinità.

Nel caso che si polimerizzino degli acrilati di alchili non ramificati i polimeri ottenuti risultano amorfi, ma ciò non è necessariamente un indizio di mancanza

di stereospecificità, come si può dimostrare trasformando un poliacrilato isotattico non cristallino in un poliacrilato isotattico cristallino per transesterificazione con un alcool ramificato il cui poliacrilato presenta più alta temperatura di fusione e maggiore tendenza alla cristallizzazione.

Alcuni dei poliacrilati così ottenuti, quale ad esempio il poliacrilato di t-butile, presentano alta cristallinità ed una elevata temperatura di fusione, superiore a quelle note per i poliacrilati preparati con altri procedimenti. Ciò denota una più alta regolarità di struttura che consente applicazioni più pregiate. Gli acrilati altamente cristallini possono venir fusi ed estrusi in filamenti che possono essere facilmente orientati per stiro a freddo, oppure meglio a temperatura un poco superiore a quella ordinaria. Si ottengono così delle fibre tessili cristalline che presentano elevate tonalità. Esse possono essere facilmente reticolate per transesterificazione con alcoli polifunzionali. Tali fibre tessili sono suscettibili di essere colorate con i coloranti usualmente impiegati per la tintura dell'acetato di cellulosa.

Per saponificazione parziale dei gruppi esteri esistenti nelle fibre è possibile rendere le fibre stesse più idrofile, più facilmente tangibili con i coloranti basici.

Mentre la massima parte delle fibre sintetiche cristalline non sono idrofile, le fibre dei metacrilati cristallini possono essere rese idrofile nel grado desiderato mediante una loro parziale e regolata saponificazione nelle stesse fibre. Inoltre una parziale reticolazione con alcoli od ammine polivalenti riduce la rigonfiabilità di tali fibre nei solventi ed impedisce un attacco da parte di certi detergenti e tensioattivi.

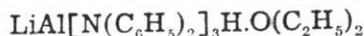
Per completa saponificazione dei poliacrilati altamente cristallini si possono ottenere degli acidi poliacrilici e dei loro derivati pure altamente cristallini. Si ha perciò la possibilità di ottenere nuove classi di composti isotattici ad elevata cristallinità.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

55

ESEMPIO 1

In un palloncino di capacità di cm³ 100 e munito di agitatore, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 0,05 di

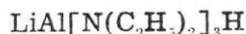


sciolti in cm³ 20 di toluolo. Si raffredda il palloncino a -70°C, quindi in agitazione si aggiunge, impiegando circa un'ora, una soluzione di g 10 di acrilato di t-butile, diluiti in cm³ 30 di toluolo. Al termine dell'aggiunta si lascia ancora in agitazione per 2 ore, quindi si versa tutto il prodotto di polimerizzazione, che si presenta sotto forma di una massa gelatinosa trasparente, in acetone bollente contenente alcuni cm³ di acido cloridrico. Dopo filtrazione ed essiccamento si ottengono g 8 di polimero bianco, polverulento che presenta una cristallinità di circa il 60% all'esame mediante raggi X. Lo spettro effettuato su una fibra orientata mostra un periodo di identità, lungo le catene polimeriche, di 6,5 Å, corrispondente ad una struttura isotattica delle macromolecole. La viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a 30°C risulta di 6,1.

ESEMPIO 2

85

Procedendo come nell'esempio precedente, ma impiegando g 0,04 di



90

sospesi in 20 cm³ di toluolo e operando alla temperatura di 20°C, si ottengono da g 12 di acrilato di t-butile, g 9,6 di polimero che risulta cristallino all'esame con i raggi X, effettuato con il metodo delle polveri.

Circa l'86% del polimero totale risulta insolubile in acetone bollente e presenta ai raggi X una cristallinità del 70% circa. Il punto di fusione, determinato con microscopio polarizzato, del polimero insolubile in acetone bollente è di circa 160°C.

ESEMPIO 3

105

Impiegando come catalizzatore di polimerizzazione, g 0,05 di Al[N(CH₃)₂]₃ e procedendo come indicato nell'esempio 2, si ottengono g 4 di polimero parzialmente solubile in acetone bollente.

ESEMPIO 4

Si effettua la polimerizzazione di g 10 di acrilato di t-butile a -10°C ed in presenza di g 0,05 di litiocarbazile (LiNC₁₂H₅) sospeso in 40 cm³ di toluolo. La polimerizzazione risulta molto rapida e praticamente quantitativa. Il polimero ottenuto contiene

60

120

meno del 10% di prodotto estraibile con acetone bollente.

ESEMPIO 5

5 Operando come è stato descritto nello esempio n. 1, ma impiegando come monomero, anzichè l'acrilato di t-butile, lo acrilato di isopropile, si ottengono g 9 di
10 polimero solido, bianco che ai raggi X mostra un'elevata cristallinità. Lo spettro di diffrazione ai raggi X di una fibra stirata dimostra che il polimero cristallino è costituito da macromolecole aventi
15 struttura isotattica, con un periodo di identità lungo la catena di 6,5 Å ed una elica a simmetria ternaria.

La viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a 30°C è di 1,4.

20

ESEMPIO 6

Procedendo come nell'esempio precedente, si impiegano come catalizzatori per la
25 polimerizzazione dell'acrilato di isopropile, g 0,02 di litio carbazile ($\text{LiNC}_{12}\text{H}_8$), ottenendo in 6 ore a -45°C da 10 g di monomero, g 8 di polimero fioccoso, bianco. Un campione di questo polimero, mantenuto a
30 135°C in atmosfera di azoto per 2 ore e quindi raffreddato lentamente, mostra un'elevata cristallinità all'esame con i raggi X, ed una struttura eguale a quella riscontrata nel polimero descritto nello
35 esempio precedente. La viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a 30°C , è di 7,2.

ESEMPIO 7

40 Impiegando l'apparecchiatura descritta nell'esempio 1, vengono messi a polimerizzare g 20 di metacrilato di metile diluiti con 20 cm³ di toluolo anidro, insieme a g 0,1 di litio carbazile ($\text{LiNC}_{12}\text{H}_8$) sciolti in cm³
45 20 di toluolo. Operando nel modo già descritto, dopo 4 ore si isola un polimero solido fioccoso per precipitazione con metanolo. Dopo ripetuti lavaggi con metanolo, il polimero seccato ammonta a g 18,5.
50 Un campione di questo prodotto, fuso e quindi raffreddato molto lentamente presenta uno spettro I.R. che differisce da quello del polimero fuso e da quelli dei polimeri normalmente prodotti con iniziatori di tipo
55 radicalico.

Più precisamente, nello spettro I.R. del polimero ottenuto secondo questo esempio, sono nettamente rilevabili le bande di assorbimento, già rilevate da R.C. Miller e
60 coll. (Chemistry and Industry 1958, 1323) a

955 e 755 cm^{-1} (mentre risultano assenti le bande a 1063, 965, 913, 825 e 747 cm^{-1}), e attribuite da questi autori ad una struttura regolare delle macromolecole.

65

ESEMPIO 8

Con il medesimo procedimento dell'esempio 5 si impiegano in questo caso g 0,05 di
70 $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H.O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ottenendo, da g 20 di metacrilato di metile, g 10 di polimero sotto forma di grumi molto compatti e trasparenti.

ESEMPIO 9

75

In questo caso si impiega come catalizzatore g 0,15 di $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, ma si effettua la polimerizzazione del metacrilato di metile a temperatura ambiente. Si ottengono, 80
da g 20 di monomero, g 17 di polimero.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la polimerizzazione 85 di monomeri acrilici, caratterizzato dal fatto che tale polimerizzazione viene effettuata in presenza di catalizzatori costituiti da composti aventi la seguente
90 formula generale (A)



(in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici, arilici, alchilarilici, distinti, eguali o diversi tra 95 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, X è idrogeno o un alogeno; p è zero oppure 1, n può essere 100 zero o un numero intero ed $m+n$ è uguale alla somma delle valenze di Me^I e Me^{II}).

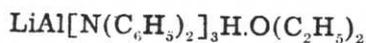
2) Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore si impiega un eterato di un 105 composto compreso nella formula generale (A).

3) Procedimento secondo rivendicazioni 1, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore 110 avente la seguente formula:



dove Me^{II} è Mg, Be o Al ed m è uguale alla 115 valenza di Me^{II} .

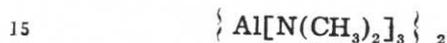
4) Procedimento secondo rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto 120 avente la formula seguente:



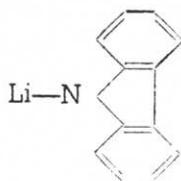
5) Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la seguente formula:



6) Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la seguente formula:



7) Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la seguente formula:



8) Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la seguente formula:



9) Procedimento secondo rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la seguente formula:



10) Poliacrilati aventi struttura isotattica ottenuti polimerizzando un acrilato di alchile in cui il gruppo alchilico contiene fino a 6 atomi di C, in presenza di un catalizzatore avente la formula generale (A).

11) Polimetacrilato di metile cristallino avente struttura isotattica ottenuto secondo il procedimento rivendicato nelle rivendicazioni da 1 a 9.

12) Poliacrilati cristallini aventi struttura isotattica ottenuti polimerizzando un acrilato di un alchile ramificato contenente da 3 a 6 atomi di carbonio, in presenza di un catalizzatore avente la formula generale (A).

13) Poliacrilato di butile-terz. cristallino avente struttura isotattica e temperatura di fusione superiore a 150°C.

14) Poliacrilato di isopropile cristallino avente struttura isotattica.

15) Fibre e film ottenuti da un poliacrilato di butile terz. secondo rivendicazione 13.

16) Fibre e film ottenuti da un poliacrilato di isopropile secondo rivendicazione 14.