

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **619752**

- classe

C 08 f

u 268

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Paolo Chini

Data di deposito: 6 novembre 1959

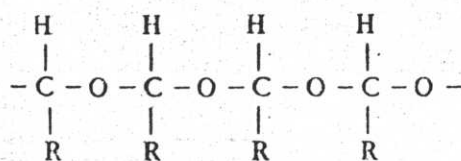
Data di concessione: 29 aprile 1961

Polimeri lineari ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione

Il presente brevetto riguarda una classe sinora non nota di polimeri lineari, ad alto peso molecolare (corrispondente almeno a centinaia o migliaia di unità monomeriche) di aldeidi della formula generale R-CHO dove R é alchile a 2-10 atomi di carbonio, cicloalchile o alchilarile, e di copolimeri pure lineari ed a alto peso molecolare, di dette aldeidi, fra loro e/o con acetaldeide e/o formaldeide, detti polimeri e copolimeri essendo stabili a temperatura ambiente e superiori.

Il brevetto riguarda inoltre un metodo per l'ottenimento di detti polimeri e copolimeri.

I polimeri e copolimeri della presente invenzione sono caratterizzati dal fatto che la loro catena principale é sostanzialmente lineare ed ha struttura poliacetalica del tipo:



Detti polimeri e copolimeri sono stabili anche a temperature superiori a quella ambiente.

Omopolimeri di tipo acetalico, ad alto peso molecolare, delle aldeidi formica e acetica, sono già noti e

sono stati preparati facendo uso di catalizzatori e procedimenti molto diversi.

Ad esempio, per la polimerizzazione della formaldeide sono stati proposti catalizzatori come il trifluoruro di boro, il nichel carbonile, la trifenilfosfina e il ferrocene. Per la polimerizzazione della acetaldeide tra -100° e -50° C, sono stati proposti il persolfato di ammonio, il trifluoruro di boro e l'allumina. E' evidente che i catalizzatori impiegati per la polimerizzazione di queste due aldeidi sono molto diversi tra loro e non raggruppabili in una stessa classe.

Delle aldeidi superiori all'acetica erano sinora noti soltanto polimeri instabili p. es. della n - butirrica, iso - butirrica, n - valerianica e n - eptanoica, ottenuti però in condizioni difficoltose e costose da realizzare in pratica.

Conant e Peterson (J. Am. Chem. Soc. 52, 1668 (1930), 54, 638 (1932)), hanno ottenuto polimeri solidi, amorfi di queste aldeidi, instabili a temperatura ambiente, impiegando pressioni dell'ordine di 12,000 atm. in presenza di catalizzatori costituiti da perossidi.

Questi autori attribuiscono ai polimeri struttura poliacetalica ed affermano esplicitamente che i polime-

ri stessi si decompongono completamente in 24 ore, a temperatura ambiente, e piú rapidamente a temperature dell'ordine di 50-70°.

5 Anche in una pubblicazione del 1952 (Bevington, Quarterly Reviews 6, 152 (1952) era previsto che i polimeri delle aldeidi superiori alla acetica sarebbero marcatamente instabili a 10 temperatura ambiente. Altri polimeri stabili e quindi utilizzabili in pratica, di aldeidi superiori all'acetica non erano sin qui noti.

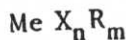
15 Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che esiste una classe di catalizzatori che consente di polimerizzare in fase liquida aldeidi superiori all'acetica con ottenimento di 20 polimeri lineari ad alto peso molecolare che sono stabili indefinitamente, non solo a temperatura ambiente ma anche a temperature assai superiori.

25 Il procedimento per la preparazione degli omopolimeri e dei copolimeri oggetto della presente invenzione si basa sull'impiego di catalizzatori acidi secondo Lewis, a temperature comprese tra -40° C e 100° 30 C, in presenza o in assenza di composti organici agenti come solventi. I catalizzatori impiegabili nel pro-

cedimento di polimerizzazione oggetto di questo brevetto, possono essere scelti nella classe costituita da:

a) composti corrispondenti alla formula generale:

65



ove Me é un metallo appartenente ai gruppi II, III, IV, V, VI e VIII del sistema periodico, 70

X é alogeno;

R puó essere alchile, arile, alcossi, acile o ossigeno, 75

n é un numero intero diverso da zero,

m puó essere zero o un numero intero,

n + m é uguale alla valenza del metallo. 80

b) complessi di addizione dei composti a) con basi di Lewis contenenti ossigeno o azoto.

c) un acido forte, usato allo stato 85 sostanzialmente anidro, avente in soluzione in solventi ad alta costante dielettrica una costante di dissociazione a 25° C superiore a 1.10⁻⁵.

Ad esempio possono essere impiegati i seguente composti appartenenti alle classi a) e b): 90

35 ZnCl₂; BF₃; BF₃ · O(C₂H₅)₂; BF₃ · C₅H₅N; AlCl₃; AlBr₃; 95

AlCl(C₂H₅)₂; AlCl₂(C₂H₅); AlCl₂(C₄H₉); AlCl₂OCH₃;

40 AlCl(OC₃H₇)₂; SnCl₄; ZrCl₄; TiCl₂(OC₃H₇)₂; TiCl₃(OC₄H₉); 100

TiCl₂(CH₃-COO)₂; TiCl₃; VCl₄; VOCl₃; CrCl₃; FeCl₃ e

45 FeCl₃ · O(C₂H₅)₂. 105

Tra i composti appartenenti alla classe c) possono essere impiegati ad esempio:

50 HCl; HAlBr₄; H₂SO₄; H₃PO₄; C₆H₅-SO₃H; HCo(CO)₄. 110

Tutti i suddetti catalizzatori devono essere impiegati in condizioni sostanzialmente anidre.

di monomero é desiderabile.

Le temperature di polimerizzazione sono generalmente comprese tra -40° e -100° C, preferibilmente tra -60° e -80° C. 115

55 Le quantità di catalizzatore impiegate sono in genere molto piccole e dipendono principalmente dal tipo di catalizzatore impiegato e dalla purezza del monomero. Si puó dire in generale che una concentrazione minima di 60 10⁻⁶ moli di catalizzatore per mole

Il comportamento delle aldeidi superiori all'acetica in contatto con catalizzatori delle classi indicate, in queste condizioni di temperatura, é sorprendentemente diverso da quello del 120

l'aldeide acetica stessa. Cosí per es. l'aldeide acetica, in presenza di $12,5 \times 10^{-3}$ g di fluoruro di boro eterato per 100 g di aldeide, reagisce violentemente a 78°C con formazione di sole paraldeide e metaldeide, mentre, nelle stesse condizioni la aldeide isobutittica si polimerizza ad alto polimero di struttura regolare. Un'analogia differenza di comportamento si osserva tra le due aldeidi in presenza di acido benzen-solfonico.

La imprevedibilita del comportamento delle aldeidi superiori nei riguardi di sostanze ad azione catalitica capaci di polimerizzare l'aldeide acetica é messa in evidenza anche da quanto recentemente trovato da Furukawa e collab. (makromol. Chemie XXXIII - pag. 32 (1959); questi nuovi autori descrivono infatti un metodo per polimerizzare l'acetaldeide a contatto con catalizzatori a base di ossidi metallici, specie allumina, ed osservano che l'aldeide propionica ed altre aldeidi non sono polimerizzabili, nelle condizioni sperimentate, con detti ossidi.

La polimerizzazione puó essere condotta in blocco, senza impiego di diluenti, oppure si possono usare solventi che non reagiscono con il monomero né con il catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione e che non solidificano alla temperatura adottata. Ad esempio, possono essere impiegati il propano, il pentano, il n - eptano, l'iso-ottano, il toluolo, il cloruro di etile, il cloruro di metile, il cloruro di metilene, il di-etil- etere e il di - isopropil - etere.

In generale si preferisce aggiungere il catalizzatore, o una sua soluzione, al monomero o ad una soluzione, del monomero, raffreddata alla temperatura di polimerizzazione, regolando la velocita con cui il catalizzatore viene aggiunto in base alla particolare attivita del catalizzatore impiegato.

Ovviamente la polimerizzazione puó anche essere effettuata in modo continuo; si puó per. es. introdurre separatamente la soluzione del catalizzatore e l'aldeide (o una sua soluzione) entrambe preraffreddate, in modo continuo in un apparecchio di reazione, p. es. tubolare, raffreddato, in modo da mantenere per tutto il

percorso dei fluidi la temperatura nell'intervallo richiesto.

In tempi compresi entro poche ore si possono raggiungere elevate conversioni del monomero a polimeri lineari ad alto peso molecolare.

Alla fine della polimerizzazione il polimero viene separato per via fisica dal mezzo di reazione, trattato con piccole quantita di una base capace di allontanare ogni acidita residua (ad es. una amina) e quindi essiccato.

I polimeri oggetto della presente invenzione sono stabili a temperatura ambiente e risultano generalmente stabili almeno fino a temperature dell'ordine di $60^\circ + 70^\circ\text{C}$.

La stabilita termica di questi polimeri puó in ogni caso essere notevolmente aumentata per aggiunta di opportuni composti aminici, e per aggiunta degli antiossidanti che vengono normalmente impiegati per la stabilizzazione dei polimeri.

Una maggiore stabilita termica puó essere ottenuta con opportuni trattamenti chimici tendenti ad alchilare od acetilare i gruppi terminali.

Gli omopolimeri delle aldeidi oggetto di questa invenzione sono costituiti da prodotti solidi, generalmente insolubili in acetone bollente e generalmente solo parzialmente solubili in eteri bollenti, ed aventi pesi molecolari dell'ordine di 105.

Noi abbiamo trovato che questi omopolimeri cristallini contengono elevate percentuali di macromolecole eutattiche, cristallizzabili, aventi almeno per lunghi tratti di catena una struttura sterica regolare di tipo isotattico.

La regolarita di struttura sterica di queste macromolecole conferisce a questi polimeri proprietá meccaniche sino ad ora non prevedibili per i polimeri delle aldeidi superiori all'acetica.

La presenza di macromolecole aventi struttura regolare che consente l'esistenza di regioni cristalline, é già rilevabile in base ad un esame con i raggi X, mediante contatore Geiger, dei prodotti grezzi di polimerizzazione, allo stato di polvere. Gli spettri di diffrazione cosí rilevati, impiegando un anticatodo di rame, presentano generalmente un massimo dell'intensita di diffrazione molto pronun-

ciato per angoli 2θ , caratteristici per ciascuna aldeide e dipendenti dalle dimensioni di R, compresi fra 6 e 11° , tipico di sostanze polimeriche con notevole grado di ordine.

L'esatta posizione di questo massimo corrisponde ad angoli di diffrazione diversi, a seconda del monomero di partenza, come risulta dalla tabella I.

TABELLA I

Angolo 2θ (per Cu K α) a cui si trova la prima diffrazione caratteristica per i polimeri delle aldeidi, esaminati allo stato di polvere, mediante contatore Geiger.

| Polimero | 2θ |
|-----------------------|------------|
| Poli-propionaldeide | 10,25 |
| Poli-isobutirraldeide | 9,90 |
| Poli-n-butirraldeide | 9,00 |
| Poli-iso-valeraldeide | 8,50 |
| Poli-enanti-aldeide | 6,70 |

I valori dell'angolo 2θ sono approssimati per $\pm 0,3^\circ$. Questa prima diffrazione \acute{e} da attribuire alla esistenza di una regolarit  nell'impacchettamento delle catene in senso normale rispetto all'asse delle catene stesse.

I molti casi, come ad esempio per i polimeri grezzi delle aldeidi propionica, valerianica ed enantica (V. esempi N $^\circ$ 6, 8 e 13 e fig. 1, 3, 4) nello spettro di diffrazione sono ben rilevabili anche altri massimi di diffrazione dovuti a cristallinit , e caratteristici di spiccato ordine tridimensionale. Questa cristallinit  non pu  essere originata che da una struttura sterica regolare lungo l'asse delle catene.

Questa regolarit  viene messa particolarmente bene in evidenza dall'esame degli spettri rilevanti su fibre orientate ottenute dai polimeri grezzi.

Ad esempio, nel caso delle fibre ottenute dal polimero grezzo dell'isoburrirraldeide, l'esame con i raggi X ha consentito di stabilire la esistenza di un periodo di identit  lungo l'asse della catena corrispondente

a circa 5 \AA .

Noi abbiamo anche trovato che mediante estrazioni con opportuni solventi \acute{e} possibile isolare dai polimeri grezzi frazioni aventi diversa cristallinit  e diverso grado di regolarit  nelle macromolecole e frazioni sostanzialmente amorfe, non cristallizzabili, costituite da macromolecole atattiche.

I solventi impiegabili a questo scopo variano a seconda del tipo di polimero da frazionare.

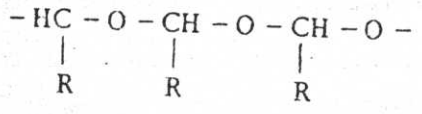
Ad esempio per estrazione di un polimero grezzo dell'aldeide normale butirrica, preparato a -78° C con catalizzatore costituito da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_{12}$, e impiegando successivamente acetone, di - isopropil etere e benzolo alle loro temperature di ebollizione si ottengono le seguenti 4 frazioni:

- un estratto acetoneo corrispondente al 4%, di aspetto oleoso;
- un estratto con di - isopropil etere corrispondente al 59%, costituito da un solido plastico, che risulta solo in piccola parte ordinato all'esame con i raggi X;
- un estratto benzenico, corrispondente al 6%, avente propriet  analoghe a quelle della frazione precedente;

- un residuo all'estrazione benzenica, corrispondente al 31%, che all'esame con i raggi X, con contatore Geiger (Cu K α), denota un elevato grado di cristallinit , dovuta a una elevata regolarit  della struttura delle macromolecole di tipo isotattico (V. fig. 2).

Lo spettro di una fibra orientata, preparata da questa frazione non estraibile con benzolo, mostra una elevata cristallinit  e consente di stabilire un periodo di identit  lungo l'asse della catena di circa 5 \AA .

L'esame mediante spettrografia infrarossa dei polimeri oggetto di questo brevetto conferma che le catene principali hanno struttura poliacetlica secondo la formula



Adottando il procedimento oggetto di questo brevetto \acute{e} anche possibile preparare copolimeri delle aldeidi su-

periori all'acetica tra loro e/o con formaldeide e/o con acetaldeide.

Le proprietà dei copolimeri così ottenuti risultano sensibilmente diverse da quelle degli omopolimeri degli stessi monomeri.

Così ad es., per copolimerizzazione di una miscela equimolecolare di aldeidi normale e iso-butirrica, abbiamo ottenuto un prodotto di copolimerizzazione solido, plastico, insolubile in acetone, ma che risulta, a differenza dei due omopolimeri degli stessi monomeri, quasi completamente estraibile con di-isopropil-etero bollente.

Analogamente, per copolimerizzazione di una miscela di isobutirraldeide e acetaldeide, abbiamo ottenuto un prodotto di copolimerizzazione, solido, plastico, pressoché insolubile in acetone (mentre l'omopolimero dell'acetaldeide è assai facilmente estraibile con acetone) e che risulta notevolmente estraibile in dietil-etero (a differenza dell'omopolimero della isobutirraldeide che è soltanto poco estraibile con etere).

I polimeri oggetto del presente brevetto possono essere impiegati, specialmente dopo che sia stata migliorata la loro stabilità termica con i trattamenti anzidetti, come materie plastiche, con l'impiego dei metodi di stampaggio e formatura usuali.

Le frazioni amorfe, ed i copolimeri amorfi presentano proprietà elastomeriche e possono essere utilizzati per la preparazione di particolari gomme elastiche. Le frazioni più cristalline degli omopolimeri si prestano particolarmente alla preparazione di pellicole e fibre tessili.

45 Esempio 1

Una miscela formata da 25 cm³ di dietil-etero anidro e 25 cm³ di isobutirraldeide viene introdotta in un provettone mantenuto in atmosfera di azoto e raffreddato a -78° mediante una miscela di acetone e CO₂. Con una pipetta a siringa si aggiungono 2 cm³ di soluzione all'1% di AlC₂H₅Cl₂ in dietil-etero. La massa diviene immediatamente gelatinosa. Dopo 24 ore si aggiungono 50 cm³ di acetone e 1 cm³ di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione ed essicca-

mento nel vuoto si ottengono 18,1 g di un polimero solido bianco. Tale polimero scaldato nel vuoto comincia decomporre sensibilmente solo al disopra degli 80° C. Tale polimero ai raggi X (per Cu K) presenta uno spettro di diffrazione con un picco principale a 2 9,80.

Tale polimero può essere stampato in lamine trasparenti a 75° C e 70 at. 5,0 g di tale polimero vengono posti ad estrarre con solventi bollenti in un estrattore del tipo Kumagawa in atmosfera di azoto. I risultati dell'estrazione sono i seguenti:

| Solventi | Tempo di estrazione | % estratto | Cristallinità nell'estratto |
|-------------------|---------------------|------------|-----------------------------|
| acetone | 15 ore | 5 | ---- |
| diisopropil-etero | 40 ore | 18 | bassa |
| benzolo | 10 ore | 11 | bassa |

Il residuo all'estrazione ammonta al 66% dell'originario ed è altamente cristallino. Tale residuo dopo 450 primi di riscaldamento a 90° C nel vuoto perde solo il 3% in peso.

2,15 g di tale polimero residuo all'estrazione vengono riscaldati a 81,5° C per 3 ore con 10 cm³ di piridina e 10 cm³ di anidride acetica, operando in ambiente di azoto. Quindi il polimero viene filtrato, lavato con n - eptano e metanolo ed essiccato; il peso del polimero recuperato è uguale a quello del polimero di partenza.

La stabilità termica del polimero così trattato è superiore a quella del polimero originario.

Esempio 2

25 cm³ di isobutirraldeide vengono introdotti in un provettone e raffreddati a -78°, quindi con una pipetta a siringa si aggiungono 0,25 cm³ di soluzione di BF₃.(C₂H₅)₂O al 2% in dietil-etero. Si ha una polimerizzazione immediata. Dopo 1 ora si lascia salire la temperatura al valore

ambiente. Il polimero si presenta come un blocco compatto, nelle pareti del provettone é presente un film di polimero che é trasparente.

5 La trasformazione é pressocché quantitativa. Operando nelle stesse condizioni, ma impiegando $ZnCl_2$ anidro al posto del fluoruro di boro eterato, si ha una lenta polimerizzazione con formazione di un polimero analogo a quello descritto sopra.

Esempio 3

15 Una miscela formata da 25 cm^3 di isobutirraldeide e 25 cm^3 di dietilene anidro viene introdotta in un provettone e raffreddata a -78° e quindi trattata con $0,05\text{ cm}^3$ di H_3PO_4 al 100%. Dopo 2 ore la miscela di reazione risulta completamente solidificata. Dopo 26 ore si aggiungono 25 cm^3 di acetone ed 1 cm^3 di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione ed essiccamento nel vuoto si ottengono $15,2\text{ g}$ di polimero solido bianco simile a quello dell'esempio N. 1.

Esempio 4

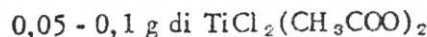
35 Una miscela formata da 25 cm^3 di isobutirraldeide e 25 cm^3 di n-eptano viene introdotta in un provettone e raffreddata a -78° e quindi con una pipetta a siringa si aggiungono $0,15\text{ cm}^3$ di una soluzione al 23% di $AlBr_3$ in toluolo. Dopo 27 ore si aggiungono 25 cm^3 di acetone ed 1 cm^3 di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione, lavaggio con acetone ed essiccamento nel vuoto si ottengono $3,7\text{ g}$ di polimero che si presenta in forma di polvere fine. Tale polimero ha una stabilità termica ed uno spettro di diffrazione ai raggi X simili a quelli del polimero preparato nell'esempio 1.

Esempio 5

55 Una miscela formata da 25 cm^3 di isobutirraldeide e 50 cm^3 di dietilene anidro viene introdotta in un provettone mantenuto in atmosfera di azoto e raffreddato a -78° e quindi con una pipetta a siringa si aggiun-

gono $0,9\text{ cm}^3$ di una soluzione al 2% di $Al(C_2H_5)_2Cl$ in dietilene. Dopo 14 ore si aggiungono 25 cm^3 di acetone e $0,25\text{ cm}^3$ di NH_3 conc. e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione, lavaggio ed essiccamento si ottiene $1,25\text{ g}$ di polimero solido.

Impiegando come catalizzatore



ed operando nelle stesse condizioni si ottengono, dopo 7 ore, $2,96\text{ g}$ di polimero solido.

Impiegando come catalizzatore



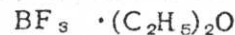
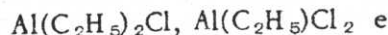
ed operando nelle stesse condizioni si ottengono, dopo 7 ore, $3,3\text{ g}$ di polimero solido avente densità

$d_4^{20} = 0,937.$

I polimeri così ottenuti hanno stabilità termica e spettro di diffrazione ai raggi X simili a quelli del polimero preparato nell'esempio 1.

Esempio 6

Una miscela di 45 cm^3 di propionaldeide e 50 cm^3 di dietilene viene introdotta in un provettone e raffreddata a $-78^\circ C$ e quindi con una pipetta a siringa si aggiungono $1,15\text{ cm}^3$ di una miscela preparata mescolando



nel rapporto in volumi 100:10:2. La polimerizzazione é immediata. Dopo 5 ore si aggiungono 50 cm^3 di dietilene e 2 cm^3 di NH_3 conc. e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Si svapora l'etere alla pompa ad acqua, si riprende con 150 cm^3 di metanolo e si filtra. Dopo lavaggio ed essiccamento nel vuoto si ottengono 8 g di un polimero solido pulverulento lievemente colorato in giallo.

Il polimero comincia a depolimerizzare solo al disopra degli $80^\circ C$. Lo

spettro di diffrazione ai raggi X (per Cu K α) presenta un picco principale a $2\theta = 10^{\circ},25$ (V. figura 1, nella quale \acute{e} riportata una registrazione mediante contatore Geiger della diffrazione ai raggi X (CuK α) rilevata sul polimero allo stato di polvere; in ascisse sono riportati gli angoli di diffrazione, e in ordinate le intensit \grave{a} in scala relativa).

Dopo 24 ore di estrazione con diisopropilene bollente in atmosfera di azoto, rimane un residuo che ammonta al 45% del peso originario e che \acute{e} altamente cristallino.

Esempio 7

Una miscela di 25 cm³ di n - butirraldeide e 25 cm³ di dietilene anidro viene introdotta in una provetta e raffreddata a -78 $^{\circ}$ C, quindi in 45 primi si sgocciolano 3 cm³ di una soluzione all'1% di Al(C₂H₅)Cl₂ in dietilene. Si forma immediatamente molto polimero gelatinoso. Dopo 16 ore si aggiungono 50 cm³ di acetone e 1 cm³ di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente; per filtrazione, lavaggio, ed essiccamento nel vuoto si ottengono 12 g di polimero solido bianco.

Tale polimero comincia a depolimerizzare solo al di sopra degli 80 $^{\circ}$ C.

Lo spettro di diffrazione ai raggi X (per la riga Cu K α) presenta un picco principale a $2\theta = 9^{\circ},10$. 5,0 g di tale polimero vengono posti ad estrarre con solventi bollenti in un estrattore del tipo Kumagawa in atmosfera di azoto. I risultati dell'estrazione sono i seguenti:

| Solventi | Tempo di estrazione | % estratto | Cristallinit \grave{a} nell'estratto |
|----------------|---------------------|------------|--|
| acetone | 15 ore | 4 | ---- |
| diisopropilene | 40 ore | 59 | bassa |
| benzolo | 19 ore | 6 | ---- |

Il residuo all'estrazione \acute{e} pari al 30% del peso originario e risulta altamente cristallino. (V. fig. 2). Il prodotto estratto con etere mostra

una viscosit \grave{a} intrinseca in toluolo, a 30 $^{\circ}$ C, di 1,15, corrispondente ad un peso molecolare dell'ordine di 105. Operando in condizioni analoghe ma impiegando come catalizzatore l'acido benzensolfonico, si ottiene un polimero che presenta lo stesso spettro di diffrazione ai raggi X.

Esempio 8

Una miscela costituita da 32 cm³ di isovaleraldeide (aldeide 3 - metilbutanoica) e 25 cm³ di dietilene viene introdotta in un provettone e raffreddata a -78 $^{\circ}$ C. Con una pipetta a siringa si aggiungono 0,7 cm³ di una miscela preparata mescolando Al(C₂H₅)₂Cl e Al(C₂H₅)Cl₂ nel rapporto in volume 13:1. La polimerizzazione \acute{e} immediata. Dopo 2 ore si aggiungono 50 cm³ di acetone e 2 cm³ di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione, lavaggio con acetone ed essiccamento nel vuoto rimangono 7,7 g di un polimero solido pulverulento lievemente colorato in giallo.

Tale polimero comincia a depolimerizzare solo al di sopra degli 80 $^{\circ}$ C. Lo spettro di diffrazione ai raggi X (per Cu K α) presenta un picco principale a $2\theta = 8^{\circ},5$. (V. fig. 3).

Dopo 24 ore di estrazione con diisopropilene bollente in atmosfera di azoto, rimane un residuo che ammonta al 57% del peso originario e che \acute{e} altamente cristallino.

Esempio 9

Una miscela costituita da 10 cm³ di n - butirraldeide, 10 cm³ di isobutirraldeide e 25 cm³ di dietilene anidro viene introdotta in un provettone e raffreddata a -78 $^{\circ}$ C. Quindi in 15 primi si sgocciolano 3 cm³ di una soluzione all'1% di Al(C₂H₅)Cl₂ in dietilene. La soluzione diviene sempre pi \acute{u} vischiosa ed infine gelifica. Dopo 3 ore si aggiungono 75 cm³ di acetone e 2 cm³ di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione, lavaggio con acetone ed essiccamento nel vuoto si ottengono 10,5 g di un polimero solido bianco. Tale polimero comincia a depolimerizzare solo al di sopra de-

gli 80° C.

5,0 g di tale polimero vengono posti ad estrarre con solventi bollenti in un estrattore del tipo Kumagawa in atmosfera di azoto. I ri-

sultati dell'estrazione confrontati con quelli ottenuti nel caso dei corrispondenti omopolimeri mostrano che si tratta effettivamente di un copolimero:

| Solvente | Tempo di estrazione | Estratto % | | |
|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| | | Omopolimero n-butirrica | Omopolimero i-butirrica | Copolimero n-butirrica i-butirrica |
| acetone | 15 ore | 5 | 4 | 7 |
| diisopropil-etero . | 40 ore | 18 | 59 | 90 |

Il prodotto estratto con etere ha una viscosità intrinseca, in toluolo a 30° c, di 0,87, corrispondente ad un peso molecolare dell'ordine di 105.

Esempio 10

Una miscela costituita da 25 cm³ di isobutirraldeide, 5 cm³ di acetaldeide e 25 cm³ di dietiletere anidro viene introdotta in un provettone e raffreddata a -78°. Con una pipetta a siringa si aggiungono 0,5 cm³ di una soluzione all'1% di Al(C₂H₅)Cl₂ in dietiletere. La polimerizzazione comincia immediatamente. Si eseguono ulteriori uguali aggiunte di catalizzatore dopo 1 ora e dopo 3 ore. Dopo 23 ore si aggiungono 25 cm³ di acetone ed 1 cm³ di trietilamina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. La massa solida gelificata viene finemente suddivisa, posta in un filtro, lavata con acetone e quindi essiccata nel vuoto. Rimangono 18,2 g di polimero translucido omogeneo.

4,46 g di tale polimero vengono posti ad estrarre con solventi bollenti in un estrattore di tipo Kumagaw z in atmosfera di azoto. I risultati dell'estrazione sono i seguenti:

| Solvente | Tempo di estrazione | % di estratto |
|---------------|---------------------|---------------|
| acetone . . . | 8 ore | 4 |
| dietiletere . | 44 ore | 66 |

Il loro confronto con i dati di e-

strazione riportati nell'esempio N. 1 ed il fatto che l'omopolimero dell'acetaldeide è facilmente estraibile con acetone provano che si tratta di un copolimero. Inoltre lo spettro infrarosso della frazione non estraibile in acetone, ma estraibile con etere, conferma che il prodotto è un copolimero. Infatti nello spettro infrosso di tale frazione si nota una netta variazione del rapporto tra le intensità delle bande presenti a 6,78 e 7,33 μ, che nel caso dell'omopolimero della isobutirraldeide è circa uguale ad 1. Tale variazione, dovuta ad un aumento d'intensità nella banda a 7,23 μ, è attribuibile al contributo del gruppo metilico isolato dell'aldeide acetica che cade in posizione assai vicina (7,25 μ).

La frazione estratta con etere mostra, in toluolo a 30°, una viscosità intrinseca di 1,69 corrispondente ad un peso molecolare dell'ordine di 105.

Esempio 11

Una miscela costituita da 10 cm³ di isobutirraldeide 20 cm³ di acetaldeide e 25 cm³ di dietiletere anidro viene polimerizzata a -78° operando come descritto nell'esempio precedente. In questo caso si ottengono 17 g di un polimero bianco gommoso solubile in acetone.

Esempio 12

ad una soluzione di circa 1 g di formaldeide in 10 cm³ di dietiletere, preparata depolimerizzando la paraformaldeide a 160° e condensando

la for
lico,
butirr
tenuta
cia a
al 2%
La po
po 15
ficata
Dop
limer
analogo
otteng
lido.
aspett
vi om
Esem
Una
di al
di tol
vetton
una p
0,5 cm
al 33
viene
ora è
20 or
tilam
perat
aggiu
ne, s
Dopo
no 0
color
zione
tale
princ
golo
che
fig. 4
94°
Esen
Un
di is
tilet
-78°
g di
la m
la p
aggi
e 50
lire
bien
acet
si c
60 solli

la formaldeide a -78° nell'etere etilico, si aggiungono 50 cm^3 di n-butirraldeide. La miscela viene mantenuta a -78° e vengono aggiunti goccia a goccia 5 cm^3 di una soluzione al 2% di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in dietilere. La polimerizzazione é immediata; dopo 15 primi la massa é solidificata in maniera omogenea.

Dopo 14 ore si interrompe la polimerizzazione, ed operando in modo analogo a quanto già descritto, si ottengono g 21,4 di un copolimero solido. plastico che si presenta con un aspetto diverso da quello dei rispettivi omopolimeri.

Esempio 13

Una miscela costituita da 10 cm^3 di aldeide n - eptanoica e 25 cm^3 di toluolo viene introdotta in un proiettore e raffreddata a -78°C . Con una pipetta a siringa si aggiungono $0,5 \text{ cm}^3$ di una soluzione di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ al 33% in n - eptano. Il liquido diviene sempre più viscoso e dopo 1 ora é completamente gelificato. Dopo 20 ore si aggiungono $0,5 \text{ cm}^3$ di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Si aggiungono ancora 200 cm^3 di acetone, si filtra e si lava con acetone. Dopo essiccamento nel vuoto rimangono $0,8 \text{ g}$ di un polimero plastico di color bianco. Lo spettro di diffrazione ai raggi X (per $\text{Cu K } \alpha$) di tale polimero presenta due picchi principali in corrispondenza degli angoli $2\theta = 6^{\circ},70$ e $7^{\circ},50$ e conferma che il prodotto é un alto polimero (V. fig. 4). Tale polimero fonde tra 84° e 94°C .

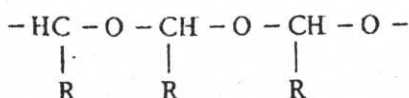
Esempio 14

Una miscela formata da 25 cm^3 di isobutirraldeide e 25 cm^3 di dietilere anidro viene raffreddata a -78°C e quindi trattata con circa $0,05 \text{ g}$ di FeCl_3 sublimato. Dopo 3 ore la massa é solidificata. Dopo 16 ore la polimerizzazione viene interrotta aggiungendo $0,5 \text{ cm}^3$ di trietilammina e 50 cm^3 di acetone, lasciando salire la temperatura fino al valore ambiente. Per filtrazione, lavaggio con acetone ed essiccamento nel vuoto, si ottengono g 12,3 di un polimero solido, cristallino ai raggi X, aven-

te proprietà simili al polimero descritto nell'esempio 1.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri lineari, stabili, ad alto peso molecolare, di aldeidi della formula generale $\text{R} - \text{CHO}$, dove R é alchile con 2 a 10 atomi di C, cicloalchile o aril-alchile, e copolimeri delle stesse fra loro e/o con aldeide formica e/o acetica, le cui catene principali hanno struttura poli-acetalica del tipo



2. Omopolimeri come da rivendicazione 1, cristallini, costituiti in parte da macromolecole aventi, almeno parzialmente, regolare struttura sterica lungo l'asse della catena principale.

3. Omopolimeri come da rivendicazione 1, cristallini, ad alto punto di fusione, costituiti da macromolecole aventi, almeno parzialmente, regolare struttura sterica lungo l'asse della catena principale.

4. Omopolimeri ad alto peso molecolare, come da rivendicazione 1, sostanzialmente amorfi, non cristallizzabili.

5. Omopolimero cristallino della aldeide propionica non estraibile con diisopropil - etere bollente.

6. Omopolimero cristallino della aldeide butirrica non estraibile con benzolo bollente ed avente un periodo di identità lungo l'asse della catena di circa 5 \AA .

7. Omopolimero cristallino della aldeide isobutirrica non estraibile con benzolo bollente, ed avente un periodo di identità lungo l'asse della catena di circa 5 \AA .

8. Omopolimero cristallino della aldeide 3 - metil butanoica non estraibile con di - isopropil - etere bollente.

9. Omopolimero cristallino della aldeide n - eptanoica.

10. Copolimeri ad alto peso molecolare della aldeide formica con aldeide n - butirrica.

11. Copolimeri ad alto peso molecolare della aldeide butirrica con aldeide isobutirrica, sostanzialmente

estraibili in etere diisopropilico bollente.

12. Copolimeri ad alto peso molecolare della aldeide acetica con aldeide isobutirrica non estraibili con acetone ed estraibili con etere etilico bollente.

13. Copolimeri ad alto peso molecolare della aldeide acetica con aldeide isobutirrica solubili in acetone.

14. Procedimento per la preparazione dei polimeri e copolimeri di cui alle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che le aldeidi, o miscele di esse, vengono messe a contatto in fase liquida in condizioni sostanzialmente anidre con un catalizzatore acido secondo Lewis scelto nel gruppo comprendente:

a) composti della formula generale $Me X_n R_m$, dove Me è un metallo appartenente ai gruppi II° sino a VI° e VIII° del sistema periodico, X è alogeno, R può essere alchile, arile, alcossi, acile o ossigeno, n è un intero, m può essere zero o un intero ed $n + m$ è uguale alla valenza del metallo;

b) complessi di addizione di detti composti con basi di Lewis contenenti ossigeno o azoto;

c) acidi aventi in solventi ad alta costante dielettrica una costante di dissociazione a 25° superiore a 1.10⁻⁵.

15. Procedimento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega fluoruro di boro o un suo eterato.

16. Procedimento come da rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si usa un composto alogenato di alluminio scelto nella classe comprendente alogenuri, alogenuri di dialchile e dialogenuri di monoalchile o loro miscele, eventualmente eterati.

17. Procedimento come da rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si usano cloruri di ferro o di zinco anidri.

18. Procedimento come da rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si usa un

alogenuro di titanio acile, es.

$TiCl_2(CH_3COO)_2$.

19. Procedimento da rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si usa acido fosforico.

20. Procedimento come da rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si usa acido benzensolfonico.

21. Procedimento da rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega una miscela di due o più sostanze della classe indicata.

22. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra -40° e -100° C, preferibilmente fra -60° e -80° C.

23. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un liquido solvente organico, inerte verso il monomero e non polimerizzabile nelle condizioni di operazione.

24. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si polimerizza un solo monomero aldeidico e che si isola il polimero altamente cristallino per eliminazione delle porzioni amorfe o a bassa cristallinità mediante estrazione con solventi, come chetoni, eteri e idrocarburi aromatici.

25. Procedimento per la preparazione di omo- e copolimeri delle aldeidi come specificato nella descrizione e negli esempi.

26. Impiego degli omopolimeri e copolimeri delle aldeidi, di cui alle rivendicazioni precedenti, come materie plastiche nel campo della preparazione di articoli formati.

27. Impiego degli omopolimeri cristallini sostanzialmente esenti da macromolecole atattiche delle aldeidi, di cui a rivendicazioni precedenti, nella preparazione di pellicole, nastri, fibre e filamenti.

28. Impiego degli ompolimeri e copolimeri amorfi delle aldeidi, di cui a rivendicazioni precedenti, nel campo degli elastomeri.

Allegati 4 fogli di disegni

Prezzo L. 600

es.
ione
ome 60
rico.
ven-
tatto
cido 65
ione
co-
mi-
bella 70
en-
zato
ture
pre-
° C. 75
ven-
zato
enza
ner-
poli-
ope- 80
ven-
zato
solo 85
la il
r e
fe o
e-
toni, 90
ara-
e al-
cri- 95
ri e
alle
ma-
pre- 100
cri-
ma-
eidi,
enti,
na- 105
e co-
li cui
cam- 110

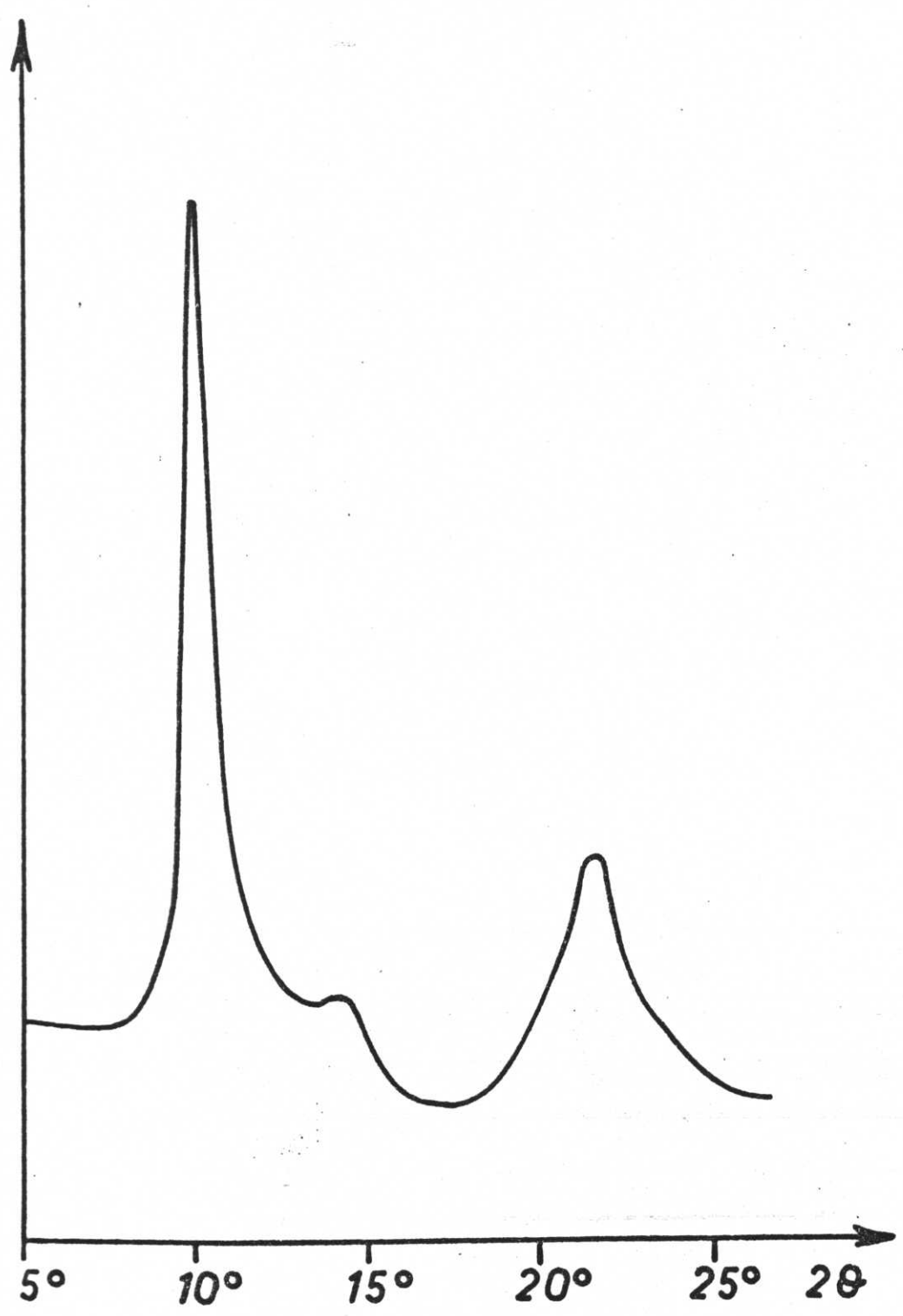


Fig. 1

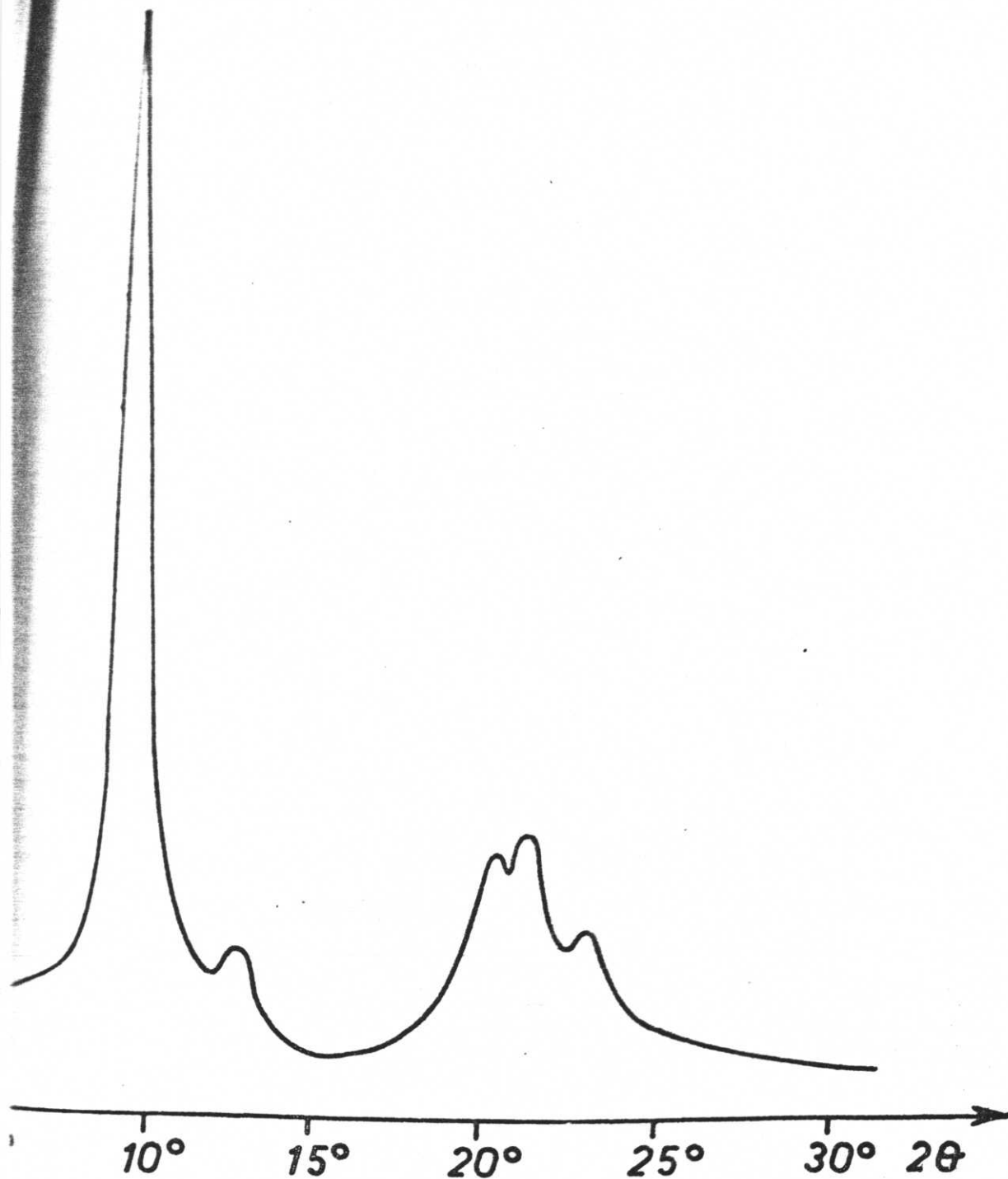


Fig. 2

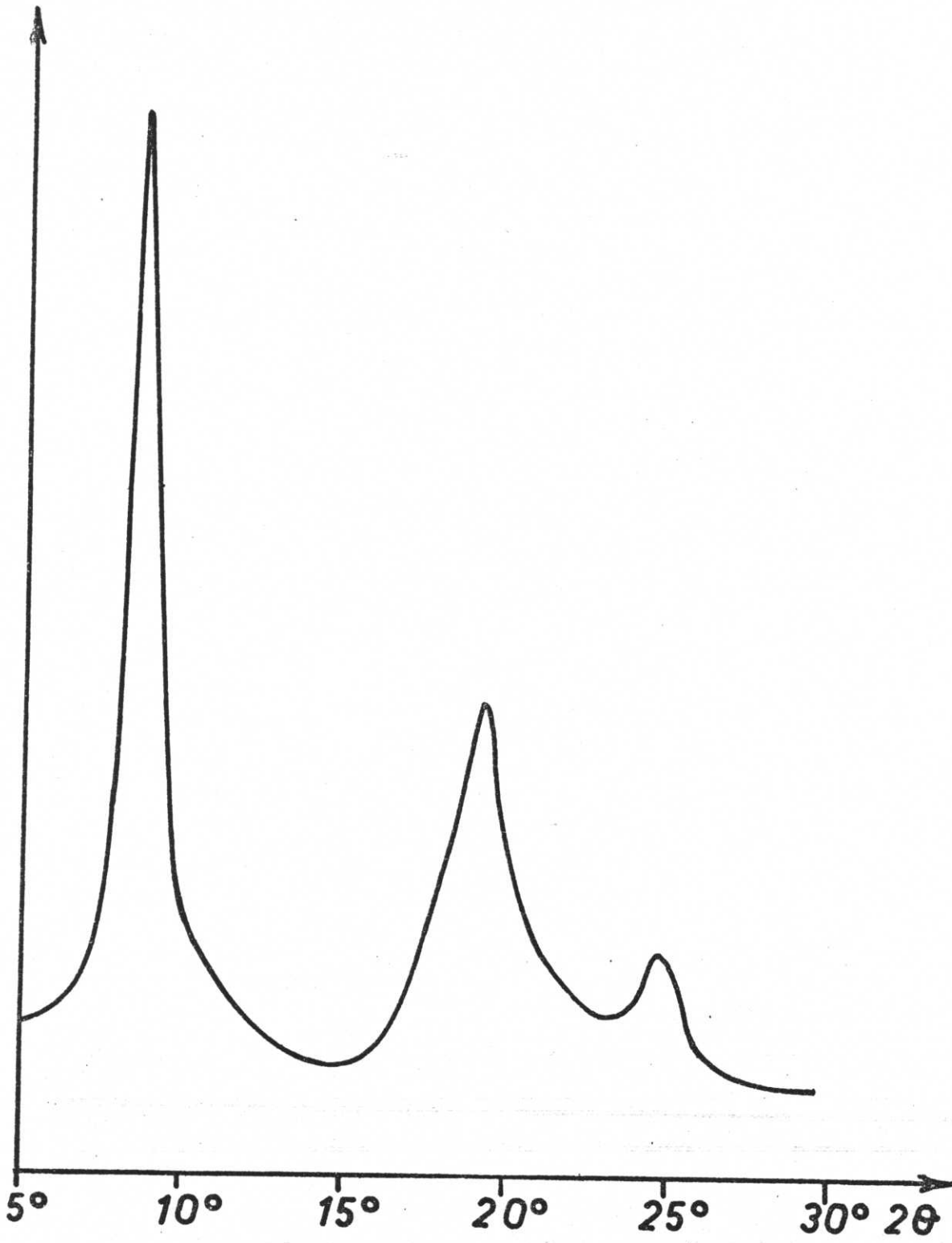


Fig. 3

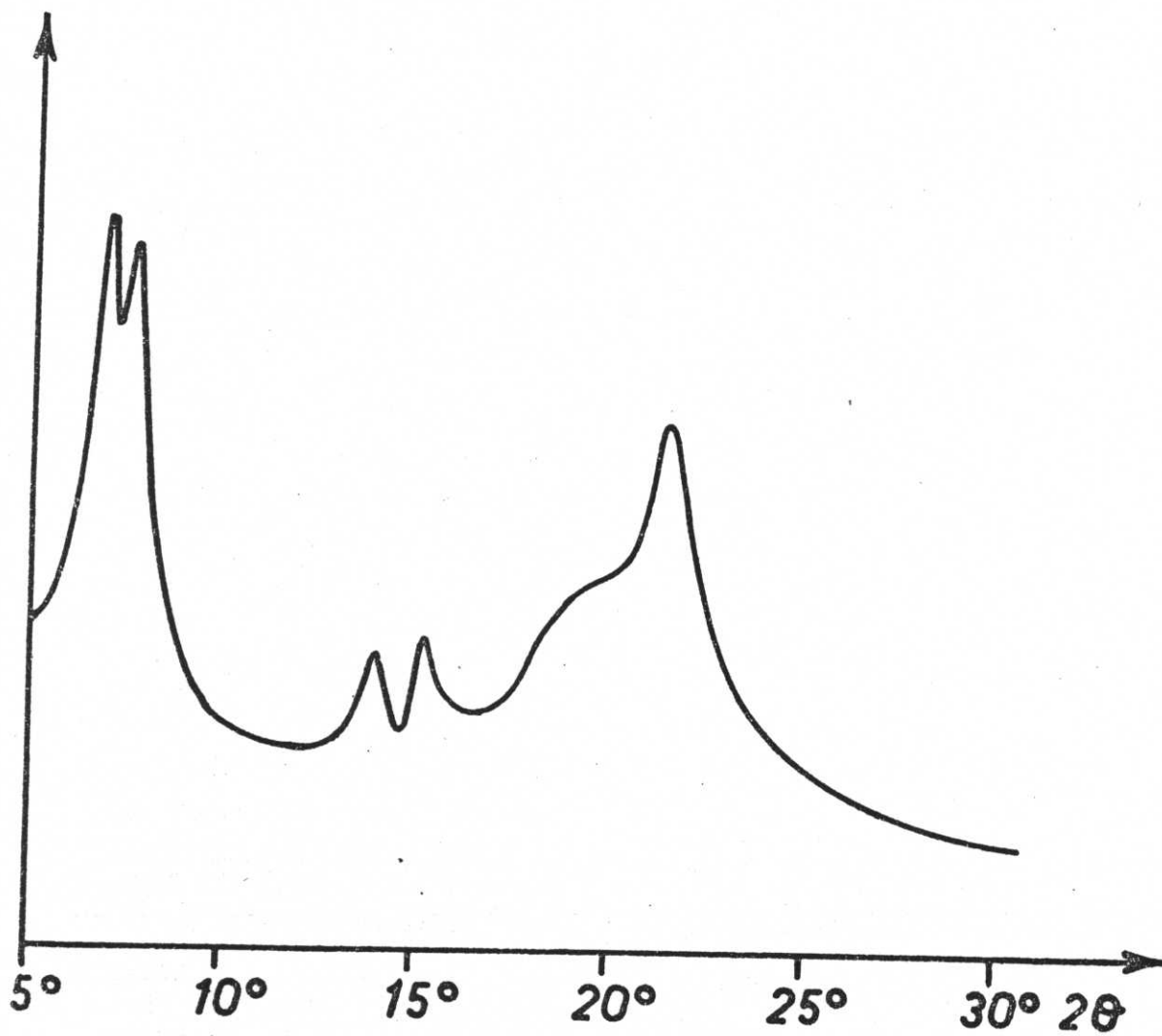


Fig. 4