

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

161
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 620872

- classe

C 08 f

u 270

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Paolo Chini, Giorgio Mazzanti e Amelia Brizi

Data di deposito: 24 novembre 1959

Data di concessione: 25 maggio 1961

Polimeri lineari, cristallini e processo per la loro preparazione

Il presente brevetto riguarda nuovi polimeri lineari, cristallini dell'aldeide acetica ed un procedimento per la loro preparazione. Un altro oggetto del presente brevetto è costituito da copolimeri lineari, ad alto peso molecolare dell'aldeide acetica con l'aldeide formica e da un procedimento per la loro preparazione.

Altri oggetti del presente brevetto appariranno evidenti dalla descrizione del trovato e dagli esempi riportati.

Polimeri amorfi, ad alto peso molecolare, dell'aldeide acetica erano già stati ottenuti operando sul monomero solido. Operando a temperature inferiori a quella della sua solidificazione (-623° C), pur agendo così sulle molecole dell'acetaldeide orientate nei cristalli, il polimero ottenuto risultava tuttavia amorfo.

Recentemente è stato trovato che è possibile preparare alti polimeri amorfi dell'acetaldeide anche a temperature intorno ai -80° C, impiegando come catalizzatori il trifluoruro di boro o il persolfato di ammonio (M. Letort, *Camp. Rend.*, 6 luglio 1959) oppure condensando vapori di acetaldeide alla temperatura di -80° C su allumina (J. Furukawa e coll., *Makom. Chemie*, 33, 32 (1959)).

La polimerizzazione in presenza di trifluoruro di boro presenta lo

svantaggio che, oltre al polimero lineare ad alto peso molecolare, vengono prodotti anche trimeri e tetrameri e che piccole variazioni nella quantità di catalizzatore impiegato possono deviare completamente la polimerizzazione verso la formazione di queste ultime sostanze. L'impiego di catalizzatori costituiti da persolfato di ammonio conduce invece a relativamente basse conversioni del monomero, con lunghi tempi di polimerizzazione.

Il processo che impiega allumina richiede che si operi in particolari condizioni, cioè che l'acetaldeide gassosa venga condensata sull'allumina a bassissima temperatura, e ciò è ovviamente poco pratico e dispendioso.

I polimeri così ottenuti, pur essendo preparati su catalizzatore solido, sono amorfi e presentano proprietà elastomeriche.

Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che composti metallorganici di certi metalli sono capaci di catalizzare la polimerizzazione dell'acetaldeide a polimeri lineari ad alto peso molecolare in molti casi con formazione di polimeri cristallini non noti prima d'ora. Ciò è tanto più sorprendente se si considera che, secondo la letteratura esistente, composti metallorganici (come

40

45

50

55

60

65

70

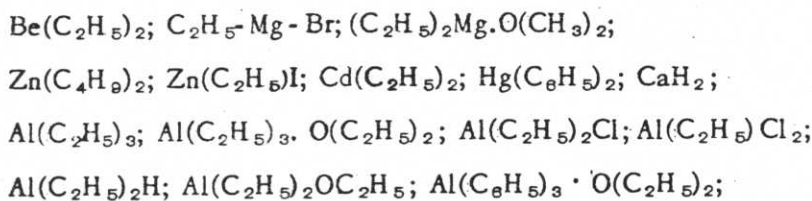
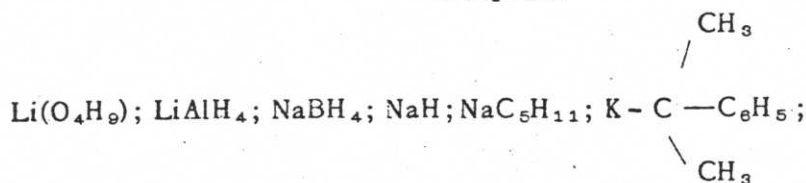
to zinco diotile) non promuoverebbe la polimerizzazione dell'acetaldeide (J. Furukawa, lavoro citato).

Piú precisamente noi abbiamo ora trovato che trattando l'acetaldeide liquida a temperature comprese tra -50° C e -100 ° C con composti metallorganici, o idruri di metalli appartenenti al sottogruppo A del I gruppo ed ai Gruppi II e III del sistema periodico, si ha formazione di polimeri lineari ad alto peso molecolare. Ovviamente tra i composti sopra indicati si devono considerare inclusi anche quelli nei quali sono presenti contemporaneamente legami metallo-idrogeno e metallo-carbonio.

Se il metallo nel composto metalorganico o nell'idruro é polivalente, tutte le sue valenze, meno una, possono essere saturate da atomi di alogeno o gruó alcossilici.

Sono cosí particolarmente utili come catalizzatori gli alchili, gli arili e gli idruri dei metalli Li, Na, K, e gli alchili, arili, idruri, alchilidruri, alogeno alchili e alcossi-alchili dei metalli Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Al e del B nonch  i complessi di detti composti con basi organiche contenenti ossigeno quali gli eteri.

Ad esempio possono essere impiegati come catalizzatori i seguenti composti:



La polimerizzazione secondo il processo oggetto del presente trovato puó essere effettuata in presenza o in assenza di un diluente che non decomponga il catalizzatore e non reagisca con il monomero nelle condizioni di polimerizzazione.

A questo scopo possono essere impiegati ad es. Gli idrocarburi alifatici o aromatici, i derivati alogenati degli idrocarburi e gli eteri.

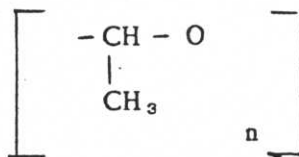
Alla fine della polimerizzazione é conveniente diluire la massa con un solvente, per es. acetone, cui puó essere aggiunta una piccola quantit  di una sostanza atta a bloccare eventuale acidit , per es. un'ammina, ed eventualmente uno stabilizzante, per es. fenil-beta-naftilammina.

L'esame mediante spettrografia infrarossa effettuato su tutti i polimeri oggetto di questo brevetto conferma che essi possiedono una struttura di tipo poliactalico, indicabile con la formula seguente..

I polimeri preparati secondo il presente procedimento sono lineari, e le loro soluzioni presentano una alta

viscosit . Da misure di viscosit  in trinseca risulta che il P.M. medio puó raggiungere valori corrispondenti a diverse centinaia di migliaia. Inoltre é stato trovato che in generale con i catalizzatori sopra indicati si formano dei polimeri che differiscono notevolmente nelle loro propriet  fisiche da tutti i polimeri precedentemente noti dell'acetaldeide.

Infatti con i catalizzatori suindicati si ha generalmente formazione di polimeri greggi che sono, almeno in parte, insolubili in certi solventi ossigenati quali acetone, etere, ecc. a differenza dei polimeri lineari dell'acetaldeide precedentemente noti. Tali frazioni insolubili presentano poi propriet  fisiche diverse: Sono piú dure, si possono plasmare a caldo nella forma desiderata per pressatura, come delle materia termoplastiche e non presentano (o presen-



tano in modo ridotto,, ad es. ad alta temperatura) le proprietà di elastomeri, che sono caratteristiche per le frazioni ad alto P.M. dei polimeri lineari amorfi dell'acetaldeide solubili nei solventi sopra indicati.

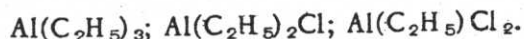
La struttura lineare e la bassa temperatura di transizione di secondo ordine fa sì che la macromolecole di questi polimeri si orientano in modo permanente quando campioni pressati a caldo vengono sottoposti a laminazione od a stiro meccanico. I campioni così orientati assumono un elevato carico di rottura a trazione nel senso dello stiro. Tali proprietà sono dovute al fatto che questi polimeri, oltre ad essere lineari, come certi altri polimeri dell'acetaldeide già noti, e ad avere analoga struttura chimica (poliacetalica), presentano una particolare conformazione della catena principale, che li rende cristallizzabili come è stato dimostrato dall'esame con i raggi X.

Infatti l'esame con i raggi X ci ha permesso di stabilire la presenza di struttura isotattica nella catena poliacetalica dei polimeri cristallizzabili della acetaldeide preparati secondo il procedimento oggetto di questo brevetto.

I polimeri della acetaldeide non estraibili con acetone bollente possono ritenersi costituiti da macromolecole isotattiche, in cui gli atomi di carbonio terziari di unità monomeriche successive hanno la stessa configurazione sterica.

Prima del presente ritrovato non si conosceva nessun processo catalitico che agisse in modo stereospecifico nella polimerizzazione della acetaldeide, né era possibile prevederne la esistenza.

La quantità di polimeri cristallini presenti nel grezzo di polimerizzazione dipende a parità di condizioni, dal tipo di catalizzatore impiegato ad esempio nella serie



operando come descritto negli esempi N. 1, 3 e 5, il primo composto fornisce rilevanti quantità di polimeri cristallini, il secondo piccole quantità ed il terzo fornisce un polimero sostanzialmente amorfo.

Come abbiamo già detto sopra i nuovi polimeri cristallini dell'acetaldeide sono insolubili in acetone e in dietilere, a differenza dei polimeri amorfi precedentemente descritti.

È così facilmente possibile, o ciò costituisce un altro oggetto del presente trovato, separarli dai polimeri amorfi estraendo questi ultimi con i solventi sopra indicati, o con solventi aventi paragonabili proprietà.

Per estrazioni successive con solventi diversi, aventi proprietà solventi crescenti, è possibile separare delle frazioni di diversa cristallinità, dovuta alla presenza di catene aventi parziale regolarità di struttura (polimeri a stereoblocchi)

I polimeri dell'acetaldeide non estraibili con acetone bollente sono altamente cristallini, come risulta all'esame con i raggi X, anche allo stato di polvere non orientata. In fig. 1 riportiamo i risultati della registrazione effettuata mediante contatore Geiger ($\text{CuK}\alpha$) di un polimero dell'acetaldeide, insolubile in acetone, preparato secondo l'esempio 1.

In ascisse sono riportati di diffrazione 2θ e in ordinate le intensità su scala relativa.

Dalla figura è evidente che il polimero ha un cristallinità molto elevata.

Dallo spettro di diffrazione ai raggi X delle fibre orientate risulta che il polimero è lineare e possiede una elevata regolarità di struttura lungo l'asse delle catene. Più precisamente dall'esame di questi spettri è stato possibile dedurre la presenza di un periodo di identità lungo l'asse delle catene di circa 4,8 Å e che la cella cristallina possiede una simmetria di tipo tetragonale.

La catena principale del polimero risulta spiralizzata ed in ciascun periodo di identità sono contenute quattro unità monomeriche.

Il fatto che i nuovi polimeri cristallizzabili dell'acetaldeide possiedono una struttura isotattica è deducibile appunto dalla interpretazione degli spettri di diffrazione dei raggi X dei polimeri stessi.

I polimeri amorfi dell'acetaldeide, solubili in acetone, che accompagnano il polimero cristallino e

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

che possono in certi casi costituire anche la totalità del prodotto di polimerizzazione, sono costituiti da polimeri lineari, ad alto peso molecolare e presentano proprietà analoghe a quelle di un elastomero non vulcanizzato.

Operando secondo il procedimento oggetto del presente brevetto è anche possibile preparare nuovi copolimeri lineari, ad alto peso molecolare dell'aldeide acetica con la aldeide formica.

Questi prodotti presentano interessanti proprietà tecnologiche diverse da quelle dei due omopolimeri.

I nuovi polimeri cristallizzabili oggetto di questo brevetto possono trovare interessanti impieghi, ricorrendo ai metodi di stampaggio e formatura normalmente impiegati, nel campo delle materie plastiche delle fibre, dei film.

I copolimeri dell'aldeide acetica con aldeide formica possono essere impiegati nel campo degli elastomeri.

Esempio 1

Operando in atmosfera di azoto si introducono 25 cm³ di acetaldeide in un provettone e di raffreddano a -78° C. Per aggiunta di 0,5 cm³ di una soluzione al 10,4 di AL (C₂H₅)₃ in n-eptano si osserva una immediata polimerizzazione. Dopo 40 minuti si esegue un'uguale aggiunta di catalizzatore. Dopo 6 ore si aggiunge 1 cm³ di trietilammina e 200 cm³ di acetone e di lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Il polimero solido viene separato meccanicamente e lavato con acetone. Dopo essiccamento a pressione ridotta, rimangono 6,2 g di un solido bianco.

Tale polimero dá luogo ad uno spettro di diffrazione ai raggi X, sia in polvere che in fibra stirata, caratteristico dei polimeri cristallini. Per estrazione del polimero con solventi bollenti in atmosfera di azoto ed in estrattore di tipo Kunagawa si isolano le seguenti frazioni:

Frazione	Tempo di estrazione in ore	% del totale	Caratteristiche della frazione
estratto acetone	24	39	amorfa
estratto con dietil etero	24	4,5	
residuo	-	56,5	cristallina

Il residuo è il solido bianco altamente cristallino nell'esame con i raggi X, praticamente insolubile in benzolo.

Dalla soluzione acetone proveniente dalla polimerizzazione, per precipitazione con acqua, separazione meccanica ed essiccamento a pressione ridotta si ottengono altri 4,7 g di un polimero translucido. Lo spettro di diffrazione ai raggi X di questo prodotto è quello caratteristico dei prodotti amorfi. La viscosità in trineca in metilacetone a 27,6° è di 1,63 e corrisponde ad un P.M. di circa 350.000

Esempio 2.

20 cm³ di acetaldeide vengono introdotti in un provettone e diluiti con 20 cm³ di dietil etero, operando in atmosfera di azoto. La miscela viene raffreddata a 78° C e polimerizzata

per aggiunta di 1 cm³ di soluzione al 10,4% di AL (C₂H₅)₃ in n-eptano. Dopo 8 ore si aggiungono 20 cm³ di acetone e 0,5 cm³ di trietilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Si evapora l'etere alla pompa ad acqua, si aggiungono 50 cm³ di acetone e si precipita con acqua. Dopo aver separato meccanicamente il prodotto ed averlo essiccato a 50° C e 0,2 Torr. rimangono 7,1 g di un polimero solido plastico. Per estrazione in atmosfera di azoto con solventi bollenti, in estrattore di tipo Kumagawa, si ottengono le seguenti frazioni.

Il residuo è un solido bianco altamente cristallino all'esame coi raggi X. Operando in maniera simile, impiegando 10 cm³ di acetaldeide diluiti con 25 cm³ di cloruro di metilene, si ottengono 1,85 g di polimero contenenti circa il 10% di frazione cristallina insolubile in acetone.

	Frazione	Tempo di estrazione in ore	% del totale	Caratteristiche della frazione	
5	estratto con acetone	24	25	amorfa	65
	estratto con dietil- tere	24	3		
10	residuo	-	72	cristallina	70

Operando in maniera simile impiegando 10 cm³ di acetaldeide di luiti con 50 cm³ di toluolo, si ottengono 2,0 g di polimero contenenti circa il 50% di frazione cristallina insolubile in acetone.

Esempio 3

Si opera come nell'esempio n. 1 ma s'impiegano come catalizzatori 1,5 cm³ di una soluzione al 2% di AL (C₂H₅)₂ CL in dietil-
tere. Si ottengono 0,5 g di polimero solido cristallino, simile a quello preparato nell'esempio n. 1 e 2,8 g di polimero amorfo solubile in acetone, avente $[\eta]$ 0,63, misurata in metiletiletone a 27,6°.

Esempio 4

8 cm³ di acetaldeide e 50 cm³ di dietil-
tere vengono introdotti in un provettone e raffreddati a -78°, operando in atmosfera di azoto. Si raggiunge lontanamente 1 cm³ di soluzione eterea di LiALH₄ al 5%. Dopo 5 ore si aggiungono 2 o 3 g di CO₂ solida e 5 cm³ di n-butanolo contenente l'1% di β -naftilammina, quindi si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente e si svapora l'etere. Si riprende con metanolo, si filtra e si leva con metanolo. Dopo essiccamento a pressione ridotta rimangono 1,25 g di un polimero cristallino completamente insolubile in acetone. Il polimero amorfo è assente.

Esempio 5

Operando in atmosfera di azoto s'introducono in un provettone 40 cm³ di acetaldeide e 50 cm³ di dietil-
tere e si raffredda la miscela a -78° C. Per introduzione di 0,25 cm³ di una soluzione di AL (C₂H₅)₂ CL₂

al 2% in dietil-
tere si ha immediata formazione di un gele che lentamente si addensa in seno al liquido.

Dopo 20 ore si aggiungono 150 cm³ di acetone contenente lo 0,2% di β -naftilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Dopo aver allontanata la massima parte dell'etere nel vuoto, si precipita con acqua e si separa meccanicamente il polimero ottenuto. Dopo essiccamento a 0,2 Torr rimangono 17,6 g di un polimero lineare solido elastico, solubile in acetone, amorfo ai raggi X ed avente un PM di circa 4.10⁵.

$[\eta]$ 2,29 misurata in metiletiletone a 27,6° C. Tale polimero si conserva inalterato a temperatura ambiente e depolimerizza sensibilmente solo al disopra degli 80° C.

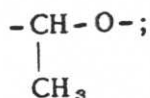
Esempio 6

Ad una soluzione di circa 5 g di formaldeide in 50 cm³ di dietil-
tere, preparata depolimerizzando la paraformaldeide a 160° e condensando la formaldeide a -78° C nello etere etilico, si aggiungono 20 cm³ di acetaldeide e si mantiene a -78° C la miscela così preparata. Per aggiunta di 1 cm³ di una soluzione al 2% di al (C₂H₅)₂ Cl in dietil-
tere si ha una polimerizzazione immediata.

Dopo 17 ore si aggiungono 25 cm³ di acetone ed 1 cm³ di trietilammina e si lascia risalire la temperatura fino al valore ambiente. Il polimero viene separato per precipitazione con acqua ed essiccamento a 0,2 Torr. Rimangono 6,4 g di un polimero bianco plastico.

3,4 g di tale polimero vengono posti ad estrarre in atmosfera di azoto con solventi bollenti, in estrattore di tipo Kumagawa. In 8 ore

l'acetone estrae il 43% del polimero ed il dietilere in 44 ore il 5% del polimero. Il residuo, che ammonta al 52%, contiene sia il raggruppamento $-\text{CH}_2-\text{O}-$ che il raggruppamento



infatti il suo spettro infrarosso presenta bande sia a 4,93 μ , 6,81 e 7,80 μ che a 6,92; 7,50; e 11,80 μ . Tale residuo è alquanto elastico e presenta quindi caratteristiche diverse da quelle degli omopolimeri della acetaldeide e della formaldeide.

Esempio 7

10 cm^3 di acetaldeide vengono introdotti in un provettone e raffreddati a -78°C operando in atmosfera di azoto.

Per lenta aggiunta di 0,5 cm^3 di una soluzione al 10% di berillio dietile in n-eptano ha inizio la polimerizzazione. Dopo 18 ore l'aldeide appare totalmente solidificata; si aggiungono 30 cm^3 di acetone contenente l'1% di trietilammina e lo 0,5% di fonil- β -naftilammina e si precipita in acqua. Dopo aver separato meccanicamente il polimero, questo viene essiccato a 50°C a pressione ridotta. Rimangono 5,5 g di un polimero solido translucido contenente circa il 2% di frazione cristallina non estraibile in acetone.

Esempio 8

Si opera come nell'esempio precedente, ma s'impiega come catalizzatore 1 cm^3 di una soluzione al 20% di $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ in n-eptano. Si ha immediata formazione di polimero. Dopo 18 ore la massa è totalmente solidificata. Si aggiungono 30 cm^3 di acetone contenente l'1% di trietilammina e lo 0,5% di fonil- β -naftilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente.

Si filtra e si lava con acetone; dopo essiccamento a pressione ridotta rimangono 2,4 g di un polimero solido insolubile in acetone, altamente cristallino. Il polimero amorfo è praticamente assente.

Esempio 9

10 cm^3 di acetaldeide e 20 cm^3 di dietilere anidro vengono introdotti in un provettone operando in atmosfera di azoto. La miscela viene raffreddata a -78°C e trattata con 2 cm^3 di una soluzione eterea $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ circa 3 molare.

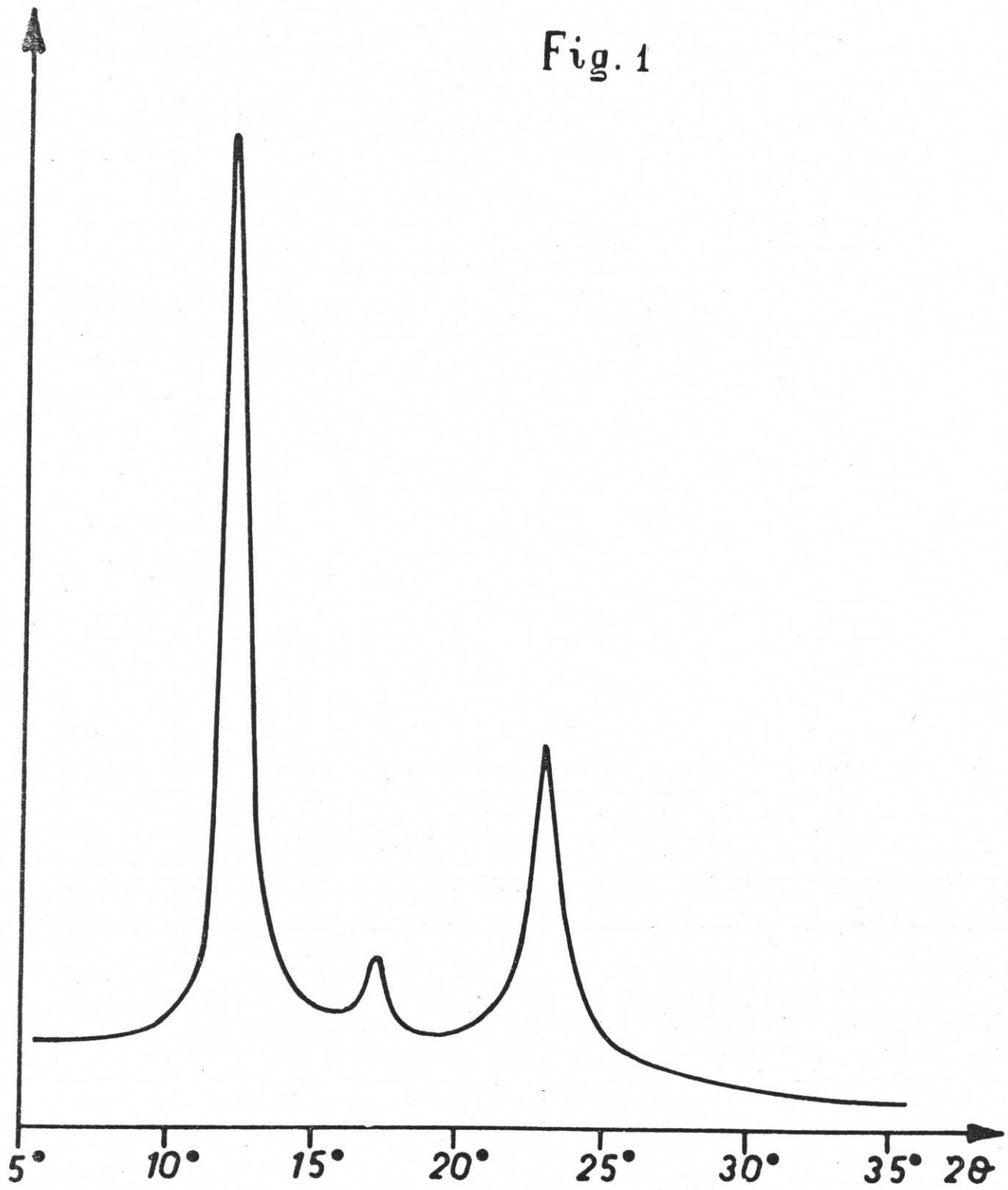
Si ha un'immediata formazione di polimero. Dopo 16 ore la massa è totalmente solidificata. Si aggiungono 20 cm^3 di acetone contenente l'1% di trietilammina e lo 0,5% di fonil- β -naftilammina e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente. Si evapora l'etere, si riprende con 50 cm^3 di acetone, si filtra e si lava con acetone. Dopo essiccamento a pressione ridotta, rimangono 1,5 g di un polimero solido insolubile in acetone e altamente cristallino.

Dal filtrato acetonicò si ottengono per precipitazione con acqua 0,2 g di polimero amorfo.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri ad alto peso molecolare, lineari, a struttura poliacetica, cristallizzabili, dell'aldeide acetica. 90
2. Polimeri come la rivendicazione 1, contenenti macromolecole aventi almeno in parte struttura isotattica. 95
3. Polimeri come da rivendicazione 1 costituiti da macromolecole aventi almeno in parte struttura isotattica. 100
4. Polimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole isotattiche, aventi allo stato solido una elevata cristallinità. 105
5. Polimeri come da rivendicazione 2 prevalentemente non estraibili con acetone bollente. 110
6. Polimeri come da rivendicazione 2 sostanzialmente non estraibili con acetone bollente. 110
7. Polimeri come da rivendicazione 1 precedenti contenenti macromolecole caratterizzate da un periodo di identità lungo l'asse della catena di circa 4,8 Å. 115
8. Copolimeri ad alto peso molecolare, lineari, a struttura poliacetica dell'aldeide acetica con al-

Fig. 1



- deide formica.
- 5 9. Procedimento per la preparazione di polimeri ad alto peso molecolare, linari, a struttura poliacetica dell'aldeide acetica e di copolimeri della stessa con formaldeide, caratterizzato dal fatto che i monomeri vengono messi a contatto a temperature comprese fra -50° e -100°
- 10 C con un catalizzatore scelto nel gruppo comprendente composti metalorganici e idruri di metalli appartenenti al sottogruppo A del 1° gruppo od al II e III gruppo del sistema
- 15 periodico.
- 10 Procedimento come da rivendicazione precedente, in cui si usa un catalizzatore scelto fra gli alchilari, e gli idruri dei metalli Li, Na, K, o gli alchili, arili, idruri, alchili-idruri, alogenoalchili o alcossi
- alchili dei metalli Be, Hg, Ca, Zn, Cd= Al e del B, nonché complessi di detti composti con basi organiche contenenti ossigeno.
11. Procedimento come da rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che si usano come catalizzatori alluminio trialchili, monoalogenuri di alluminio dialchile, zinco dialchile o gli strati di litio-alluminio idruroo di alogenuri di alchilmagnesio, e che si ottengono polimeri costituiti almeno in parte da macromolecole cristallizzabili.
12. Impiego dei polimeri cristallizzabili secondo le precedenti rivendicazioni nel campo delle materie plastiche, film e fibre.
13. Impiego dei copolimeri della aldeide acetica con aldeide formica nel campo degli elastomeri.
- 25
- 30
- 35
- 40

Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 400