

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

162
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **621635**

- classe

u 267

C 08 f

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Gino Dell'Asta

Data di deposito: 11 dicembre 1959

Data di concessione: 12 giugno 1961

Polimeri lineari a struttura regolare di monomeri ciclici vinilici contenenti sostituenti alcossilici e procedimento per la loro preparazione

Il presente ritrovato si riferisce a polimeri lineari a struttura regolare di monomeri ciclici vinilici contenenti sostituenti alcossilici e al procedimento per la loro preparazione. Più particolarmente si riferisce ai polimeri degli orto e para - alcossi - stiroli e degli alcossi - vinilcicloesani, in cui l'alchile presente nel gruppo alcossilico contiene da 1 a 5 atomi di carbonio.

Polimeri dello stirolo cristallizzabili, aventi struttura stereoregolare ottenuti per polimerizzazione del monomero in presenza di catalizzatori preparati da alogenuri di metalli di transizione e composti metallorganici di metalli del primo, secondo e terzo gruppo del sistema periodico degli elementi, sono noti.

E' pure noto il fatto che con gli stessi sistemi catalitici possono anche venir preparati polimeri cristallizzabili di monomeri derivati dello stirolo per sostituzione di uno o più idrogeni del nucleo aromatico con gruppi alchilici o con atomi di alogeno.

Detti sistemi catalitici però, non polimerizzavano in modo stereospecifico i monomeri nella cui molecola vi sia contenuto un ossigeno etero. In presenza dei catalizzatori sopra indicati, preparati ad esempio da alluminio trialchili e alogenuri di tita-

nio. l'atomo di ossigeno etero si associa fortemente al composto alluminio alchilico, formando con questo un legame di tipo dativo. Conseguentemente il catalizzatore perde completamente, o riduce notevolmente, la sua azione catalitica.

Con il para - metossi - stirolo ad esempio vennero ottenuti, con tali sistemi catalitici, solamente tracce di polimeri amorfi.

Polimeri a struttura ordinata degli alcossi - stiroli, e degli alcossi - vinil - cicloesani od in particolare dell'orto - e del para - metossi - stirolo e dell'orto - metossi - vinilcicloesano, non erano sinora noti nella letteratura specializzata. Effettuando la polimerizzazione con i normali processi a meccanismo cationico o radicalico, i polimeri ottenuti non possedevano una struttura regolare.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla richiedente che, impiegando opportuni sistemi catalitici, è possibile ottenere polimeri a struttura regolare degli orto - e dei para - alcossi - stiroli ed in particolare dell'orto - e del para - metossi - stirolo.

I sistemi catalitici che possono promuovere questa polimerizzazione stereospecifica sono quelli già noti per la polimerizzazione degli eteri di vinile. Ad esempio, possono essere usa-

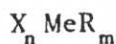
ti come agenti catalitici i composti che corrispondono alla formula generale:



dove Me é un atomo di metallo scelto fra alluminio, titanio tetravalente, stagno tetravalente, vanadio tetra - pentavalente, cromo trivalente e ferro trivalente; X é un alogeno; R é un radicale organico scelto fra radicali alchilici, arilici, alcossilici e di acidi monocarbossilici; e n ed m sono ciascuno uguale a, o maggiore di 1, la somma m + n, essendo uguale alla valenza di Me.

Mediante idrogenazione dei summenzionati polimeri si ottengono i rispettivi polimeri degli alcossi - vinil - cicloesani che presentano una struttura regolare ed una elevata cristallinitá all'esame mediante i raggi X.

Un oggetto del presente ritrovato é quindi un procedimento per la preparazione dei summenzionati polimeri lineari ad alto peso molecolare aventi struttura regolare od una elevata cristallinitá. Tale procedimento é caratterizzato dal fatto che un alcossi - stirolo, in cui l'alchile nel gruppo alcossilico contiene fino a cinque atomi di carbonio, viene polimerizzato in presenza di catalizzatori del tipo



in cui Me, X, R, m ed n, hanno il summenzionato significato, sottoponendo susseguentemente il polimero ottenuto ad un'idrogenazione catalitica sotto pressione.

Nel caso dell'orto - metossi - stirolo particolarmente adatto per la polimerizzazione stereospecifica é risultato il dicloro - monoetil - alluminio, mentre per il para - metossi - stirolo molto indicati sono risultati sia il dicloro - monoetil - alluminio che il monocloro - dietil - alluminio.

La polimerizzazione stereospecifica degli alcossi - stiroli puó essere effettuata con i catalizzatori sopra indicati a temperature comprese tra 0° e -100° C in assenza od in presenza di un mezzo diluente che puó essere costituito da un idrocar-

buro alifatico o aromatico.

Benché fosse noto che i sistemi catalitici, piú sopra indicati, erano capaci a promuovere la polimerizzazione stereospecifica degli eteri di vinile, non era affatto possibile prevedere che, con gli stessi sistemi catalitici, si sarebbe potuto realizzare una polimerizzazione stereospecifica degli alcossi - stiroli.

Infatti la stereospecificitá nella polimerizzazione dei vinileteri ora attribuibili al fatto che l'ossigeno legato al gruppo vinilico provoca una particolare associazione del monomero al catalizzatore all'atto della polimerizzazione.

Questa associazione fa si che le molecole di monomero si inseriscono sulla catena polimerica in accrescimento con la stessa presentazione.

Era logico pensare che questa azione orientante dovuta alla presenza di un atomo di ossigeno etero nella molecola poteva esistere soltanto nel caso in cui l'ossigeno é legato ai gruppi vinilici.

Non era quindi prevedibile, che vi potesse essere un'azione orientante dello stesso tipo, e quindi una stereospecificitá, nel caso della polimerizzazione di monomeri nei quali l'ossigeno etero si trovava relativamente lontano dal doppio legame polimerizzabile.

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato sono i polimeri lineari a struttura regolare ottenuti mediante il summenzionato procedimento da monomeri ciclici vinilici contenenti sostituenti alcossilici, ed in particolare i polimeri del metossi - stirolo e quello del metossi - vinil - cicloesano, il quale presenta oltre ad una struttura regolare, anche un elevato grado di cristallinitá.

La struttura regolare del metossi - stirolo, in particolare dell'orto - e e del para - metossi - stirolo é provata dal fatto che mediante una idrogenazione catalitica i polimeri corrispondenti dei metossi - vinil - cicloesani, hanno una struttura stereoregolare.

In particolare la richiedente ha trovato che, per idrogenazione del polimetossi - stirolo, ottenuto secondo il procedimento oggetto del presente ritrovato, é possibile preparare polimeri lineari ad alto peso molecola

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

- re aventi strutture stereoregolare del metossi - vinil - cicloesano che presentano una elevata cristallinità all'esame mediante i raggi X. Dallo spettro roentgenografico (radiazioni Cu K α) registrati con il contatore Geiger su polvere di poli - orto - metossi - vinil - cicloesano, si registra la riflessione principale ad un angolo $2 \theta = 8,2^\circ$.
- La trasformazione di un poli metossi - stirolo stereoregolare, non cristallizzabile in poli - metossi - vinil - cicloesano stereoregolare e cristallizzabile risulta chiaramente dal confronto dei punti di fusione dei due polimeri. Infatti, nel caso dell'orto derivato, il punto di fusione del polimero aromatico è di 120° C circa, mentre il corrispondente polimero idrogenato presenta un punto di fusione di 230° C circa. La sua cristallinità appare particolarmente evidente, qualora esso venga sottoposto previamente ad un trattamento termico prolungato a temperatura superiore ai 150° C, comportamento questo analogo a quello di molti polimeri stereoregolare cristallizzabili, per i quali la velocità di cristallizzazione è fortemente ridotta a causa del forte ingombro sterico dei gruppi laterali.
- ### ESEMPIO 1
- In un pallone della capacità di 250 cm^3 , munito di agitatore, imbuto gocciolatore e tubo per l'introduzione di azoto, si introducono, in ambiente anidro di azoto, 100 cm^3 di toluolo anidro e $0,21 \text{ cm}^3$ (1,95 millimoli) monoetil - dicloruro di alluminio.
- Si raffredda quindi a -78° C tenendo la miscela in buona agitazione. Attraverso l'imbuto gocciolatore si introducono poi, durante 5 ore, 10 g (75 millimoli) di orto - metossi - stirolo puro (rapporto molare monomero/catalizzatore = 38:1). La miscela, la cui viscosità aumenta man mano che si introduce il manomero, viene tenuta in agitazione per altre 3 ore a -78° C. Si interrompe quindi la reazione aggiungendo 5 cm^3 di metanolo e, dopo aver portato a temperatura ambiente, si versa la soluzione sciropposa ottenuta in 500 cm^3 di metanolo. Il precipitato bianco viene filtrato, lavato con metanolo e secca-
- to a pressione ridotta su bagno maria. Il poli - orto - metossi - stirolo così ottenuto, è costituito da 7,5 g di prodotto pulverulento, bianco, solubile in idrocarburi aromatici, parzialmente solubile in etere ed in idrocarburi alifatici (insolubile in n - pentano bollente, solubile per il 30% circa in n - ottano bollente), insolubile in alcoli anche all'ebollizione (metanolo, etanolo).
- La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30° C, è di 0,14. Il punto di rammollimento è di 120° C circa.
- In un'autoclave da 600 cm^3 di capacità, si introduce una soluzione di 120 cm^3 di 1,2 - dietossi - etano, contenente disciolti 4,5 g del poli - orto - metossi stirolo ottenuto come sopra.
- Si aggiunge una sospensione di circa 2 g di Nichel-Raney in 15 cm^3 di alcool etilico anidro. Dopo aver chiuso l'autoclave, si introduce idrogeno sino ad una pressione di 110 at. L'autoclave, che viene tenuta in agitazione, viene riscaldata a 180° C, dopo di che si scarica il prodotto di reazione. La soluzione ottenuta viene separata dal Nichel in sospensione per filtrazione. Si precipita poi il polimero versando la soluzione in circa 800 cm^3 di metanolo.
- Il precipitato viene filtrato, lavato con metanolo e seccato a pressione ridotta a 150° C. Si ottengono in questo modo 4,3 g di poli - orto - metossi - vinil - cicloesano corrispondenti ad una conversazione del 95%. La completa idrogenazione dei nuclei aromatici viene provata dal fatto che nello spettro infrarosso non sono più rilevabili le bande di assorbimento dovute a nuclei aromatici.
- Il polimero si presenta sotto forma di una polvere bianca, solubile in idrocarburi aromatici od in eteri del tipo dell'1 - 2 - dietossietano, insolubile a freddo in idrocarburi alifatici nonché in alcoli, come metanolo. Esso possiede un punto di fusione di 230° C. circa. I poli - orto - metossi - vinil - cicloesani preparati secondo questo esempio, risultano cristallini all'esame con i raggi X. Nel loro spettro roentgenografico (radiazione CuK α) registrato con contatore Geiger, su polvere si riscontra la riflessione principale ad un angolo $2 \theta =$

= 8,2°.

5 La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo, a 30° C, è praticamente uguale a quella del corrispondente poli - orto - metossi - stirolo impiegato per l'idrogenazione.

ESEMPIO 2

10 Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando 0,54 (5,0 millimoli) anziché 0,21 cm³ (1,95 millimoli di monoetil - dicloruro di alluminio (rapporto molare monomero/catalizzatore = 15:1) ed impiegando 9 ore anziché 5 ore per l'introduzione del monomero, con
15 continuando quindi la polimerizzazione per altre 14 ore, anziché per altre 3 ore, si ottengono 9,9 g di un polimero
20 avente proprietà analoghe a quelle descritte nell'esempio 1.

ESEMPIO 3

25 Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 2, ma usando 0,1 cm³ (0,9 millimole) anziché
30 0,54 cm³ monoetil - dicloruro di alluminio (rapporto molare monomero/catalizzatore = 80:1) ed impiegando un'ora e mezzo per l'introduzione del monomero, continuando quindi la polimerizzazione per altre 5 ore, si
35 ottengono 9,7 g, corrispondenti ad una conversione del 97% di un polimero avente proprietà analoghe a quelle descritte nell'esempio 1. La viscosità intrinseca, determinata in toluolo a
40 30° C, è di 0,15.

ESEMPIO 4

45 Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 3, ma usando n - eptano anziché toluolo come solvente e 0,27 cm³ (2,5 millimoli) anziché
50 0,1 cm³ monoetil - dicloruro di alluminio (rapporto molare monomero/catalizzatore = 30:1) il polimero precipita dalla soluzione già durante la polimerizzazione. Dopo purificazione per dissoluzione in benzolo e precipitazione con metanolo, si ottengono
55 3,2 g, corrispondenti ad una conversione del 32%, di un polimero avente proprietà analoghe a quelle descritte nell'esempio 1.

60 La viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30° C, è di 0,09.

ESEMPIO 5

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 0,24 cm³ (1,95 millimoli) di etil - mono - cloruro di alluminio, si ottengono 0,5 g, corrispondenti ad una conversione del 5%, di un polimero avente proprietà analoghe a quelle descritte in esempio
65 1. 70

ESEMPIO 6

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 470 mg (1,95 millimoli) di acetato - dicloruro di titanio, si ottiene un polimero avente proprietà analoghe a quelle descritte nell'esempio 1. 80

ESEMPIO 7

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come monomero 10 g (75 millimoli) di para - metossi - stirolo, anziché orto - metossi - stirolo, si ottengono 2,7 g corrispondenti ad una conversione del 27%, di poli - para - metossi - stirolo, sotto forma di una polvere bianca, molto dura che scaccata a 170° non fonde. 90

Esso risulta praticamente insolubile in molti solventi, anche all'ebollizione, come p.o. in idrocarburi alifatici (n - pentano, n - eptano), alcoli, (metanolo, etanolo), eteri (diethylotere, diisopropilettere). Si scioglie invece in alcuni solventi all'ebollizione, come p.e. in toluolo, diossano, cloroformio. 95 100

ESEMPIO 8

Procedendo in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando come monomero 10 g (75 millimoli) di para - metossi - stirolo, anziché
110 orto - metossi - stirolo, si ottengono 8,2 g, corrispondenti ad una conversione dell'82% di poli - para - metossi - stirolo, avente proprietà analoghe a quelle descritte nell'esempio 7. 115

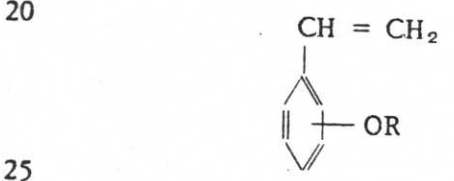
ESEMPIO 9

Procedendo in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando 120

come monomero 10 g (75 millimoli) di para - metossi - stirolo, anziché orto - metossi - stirolo, si ottengono 1,0 g, corrispondenti ad una conversione del 10% di poli - para - metossi - stirolo avente proprietà analoghe a quelle descritte in esempio 7.

10 RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di preparazione di polimeri cristallini lineari ad alto peso molecolare avente struttura regolare di alcossi - vinyl - cicloesani, caratterizzato dal fatto che alcossi - stiroli, corrispondenti alla formula generale



in cui R é un gruppo alchilico contenente da 1 a 5 atomi di carbonio, vengono polimerizzati ad una temperatura compresa tra 0° e - 100° C in presenza di catalizzatori del tipo



in cui Me rappresenta un metallo scelto nel gruppo consistente di alluminio, titanio tetravalente, vanadio tetra - o pentavalente, cromo trivalente e ferro trivalente, X rappresenta un alogeno, R un radicale alchilico, arilico, alcossico, o carbossilico, $m > 1$, $n > 1$; $m + n =$ valenza di Me, e susseguentemente si sottopongono i polimeri ot-

45

tenuti a una idrogenazione catalitica.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale alcossi - stirolo viene impiegato l'orto - metossi - stirolo. 50

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore scelto nel gruppo consistente di dicloro - monoetil - alluminio e dicloro - diacetato di titanio. 55

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale alcossistirolo viene impiegato il parametossi - stirolo. 60

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore scelto nel gruppo consistente di monocloruro - dietil - alluminio e dicloruro - diacetato di titanio. 65

6. Polimeri lineari, ad alto peso molecolare di monomeri ciclici vinilici contenenti sostituenti alcossilici aventi struttura regolare. 70

7. Polimeri come da rivendicazione 6, aventi una struttura stereoregolare. 75

8. Poliorto - metossi - stirolo a struttura stereoregolare.

9. Poli - para - metossi - stirolo a struttura stereoregolare.

10. Poli - orto - metossi - vinyl - cicloesano cristallino a struttura stereoregolare avente un punto di fusione intorno ai 230° C. 80

11. Poli - orto - metossi - vinyl - cicloesano come da rivendicazione 10, il cui spettro roentgenografico (radiazioni CuK α) registra la riflessione principale ad un angolo $2\theta = 8.2^\circ$. 85

90

Prezzo L. 200