

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Gianfranco Pregaglia

Data di deposito: 24 dicembre 1959

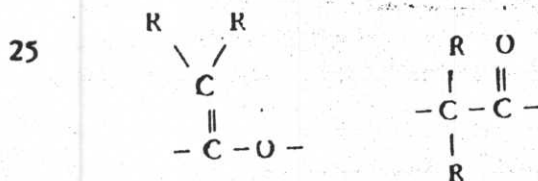
Data di concessione: 27 settembre 1961

Polimeri lineari, ad alto peso molecolare, a struttura chimica regolare, e procedimento per la loro preparazione

Il presente brevetto riguarda nuovi polimeri lineari ad alto peso molecolare, a struttura chimica regolare dei chetoni di formula generale $R_2C = V = O$ ove R è un gruppo alchilico contenente da uno a sei atomi di carbonio, cicloalchilico o alchilarilico, ed un procedimento per la loro preparazione.

I nuovi polimeri, oggetto della presente invenzione, presentano, a causa della loro elevata regolarità di struttura, cristallinità rilevabile all'esame con i raggi X.

La possibilità di preparare polimeri a struttura regolare, cristallizzabili di cheteni $R_2C = C = O$, era sino ad ora non prevedibile. Infatti nei monomeri di formula $R_2C = C = O$ esistono due doppi legami polimerizzabili, che possono dare origine ad unità monomeriche aventi struttura chimica diversa, ad es.



L'unico esempio fino ad ora noto di polimeri di chetoni del tipo suddetto è costituito dai prodotti di polimerizzazione del di-metil-chetone $(CH_3)_2C = C = O$, preparati da

Staudinger (Helvetica Chimica Acta 8, 306 (1925)) operando a temperature comprese tra $-80^\circ C$ e $0^\circ C$ in presenza di trimetilamina come catalizzatore.

Secondo l'Autore i polimeri così ottenuti sono sempre amorfi, non cristallizzabili, anche variando le condizioni di polimerizzazione, e contengono sempre nella catena principale sia legami eteri che legami tra atomi di carbonio. I prodotti di polimerizzazione così ottenuti debbono pertanto essere considerati come copolimeri di entrambe le due unità monomeriche sopra indicate.

Secondo Staudinger i prodotti da lui ottenuti dovrebbero corrispondere ad una formula ciclica, contenente tre unità monomeriche di dimetil-chetene polimerizzate sul legame etilenico, e due unità polimerizzate per apertura del legame $C = O$.

Tutti i prodotti di polimerizzazione ottenuti da Staudinger sono termicamente instabili, e, per riscaldamento a temperature comprese tra 130 e $200^\circ C$, si decompongono fornendo prodotti volatili.

Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che è possibile preparare alti polimeri lineari dei cheteni $R_2C = C = O$, dove R è alchile, con 1-6 atomi di carbonio, cicloalchile o arile, che, già allo stato di polimeri

40

45

50

55

60

65

70

grezzi, non frazionati, risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X.

5 Noi abbiamo inoltre sorprendentemente trovato che è possibile, mediante processi fisici di trazionamento, come, ad esempio, per estrazione con opportuni solventi, isolare dai polimeri grezzi diverse frazioni, altamente cristalline all'esame con i raggi X, che sono costituite da macromolecole lineari, ad alto peso molecolare, che presentano necessariamente una successione di elementi costitutivi ripetentisi regolarmente.

15 Così, ad esempio, dai polimeri grezzi ottenuti a partire dal di - metil - chetene con il procedimento di questo brevetto, è possibile isolare una frazione non estraibile con acetone, ma estraibile con toluolo, che risulta altamente cristallina all'esame con i raggi X. Tale cristallinità si osserva anche nel polimero allo stato di pol
20 vere come proviene dall'estrazione e sul prodotto che non ha subito ulteriori trattamenti termici o meccanici di orientamento (vedi fig. 1).

La frazione non estraibile con toluolo bollente risulta invece costituita da macromolecole che presentano una struttura cristallina completamente diversa dall'altra frazione.

35 Non si tratta di diverse modificazioni cristalline di uno stesso prodotto, poiché le due frazioni presentano spettri di assorbimento I.R. molto diversi anche se esaminate allo stato fuso. Per esempio, nello spettro I.R. della frazione estraibile in toluolo bollente sono nettamente rilevabili intense bande di assorbimento intorno ai 9 micron attribuibili a una struttura poliacetilica, mentre queste bande non si trovano nello spettro I.R. della frazione non estraibile con toluolo bollente.

La frazione non estraibile con toluolo è anch'essa altamente cristallina all'esame con i raggi X. Una elevata cristallinità si osserva in tale frazione già allo stato di polvere non orientata quale proviene dall'estrazione (vedi fig. 2). Pure altamente cristallina, ma con diversa struttura reticolare, è la modificazione che si ottiene dopo fusione e raffreddamento dello stesso prodotto.

60 Per estrusione del polimero non e-

straibile con toluolo bollente e successivo stiro sono state ottenute fibre che risultano ben orientate all'esame con i raggi X (fig. 3, rappresentante lo spettro ai raggi X (Cu K α) di una fibra orientata, registrato in camera cilindrica, raggio 28,65 mm). Dallo studio di questo spettro di fibre è stato possibile stabilire che le macromolecole presentano in questa modificazione un periodo di identità di circa 8,8 Å e che nel tratto di catena corrispondente a questo periodo sono verosimilmente contenute quattro unità monomeriche.

Il poli - dimetilchetene cristallino, non estraibile con toluolo, presenta una temperatura di fusione al microscopio polarizzatore di 250-255° C. Inoltre noi abbiamo riscontrato che per riscaldamento a questa temperatura non si ha né nel caso di questo polimero, che del polimero non estraibile con acetone ma estraibile con toluolo bollente, decomposizione con formazione di sostanze volatili, a basso peso molecolare. Ciò differenzia ulteriormente questi polimeri da quelli precedentemente descritti in letteratura, che risultavano termicamente instabili, anche a temperature inferiori ai 200° C.

I nuovi polimeri dei dialchil - cheteni sono stati da noi preparati secondo un procedimento di polimerizzazione, che viene effettuato in presenza di catalizzatori costituiti da composti corrispondenti alla formula generale al R_nX_m o dai complessi di addizione di questi composti, in particolare con basi organiche contenenti ossigeno, come ad esempio eteri, o da loro dimeri o loro miscele.

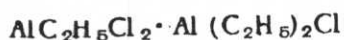
Nella formula generale:

R è un gruppo alchilico, arilico, cicloalchilico, alcossilico o un atomo di idrogeno,
X è alogeno
m può essere zero o un numero intero fra uno e tre,
n = 3 - m.

Possono ad esempio essere impiegati come catalizzatori di polimerizzazione i composti aventi formula bruta:

$AlCl_2(C_2H_5)$; $AlCl(C_2H_5)_2$; $Al(C_6H_5)Cl_2$; $Al(OC_3H_7)Br_2$; $AlBr_3$; $AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

5 od i loro dimeri, oppure i sesqui-
alogenuri del tipo:



10 Si nota che variando il tipo di ca-
talizzatore, fra quelli summenzio-
nati, varia, nel polimero greggio otte-
nuto, il rapporto fra le quantità di
15 polimero estraibile e di polimero non
estraibile con toluolo, e che, ten-
denzialmente, i catalizzatori a più
forte attività cationica favoriscono,
a parità di temperatura, la forma-
zione di polimero non estraibile con
toluolo.

20 La polimerizzazione secondo il pro-
cedimento oggetto del presente tro-
vato può essere effettuata a tempe-
rature comprese tra -100 e $+25^\circ C$,
preferibilmente tra $-80^\circ C$ e $-20^\circ C$,
25 in presenza o in assenza di compo-
sti organici, agenti come solventi.
Come solventi di polimerizzazione
possono essere impiegati composti
organici che non reagiscono con il
30 monomero e non decompongono il
catalizzatore nelle condizioni di po-
limerizzazione. Possono essere ad
esempio convenientemente impiegati
come solventi gli idrocarburi alifa-
35 tici o aromatici.

Un notevole interesse, a causa
della loro alta temperatura di fusio-
ne e della loro alta cristallinità, pre-
sentano i polimeri del dimetilchete-
40 ne insolubili in toluolo bollente. Es-
si possono essere facilmente impie-
gati come polimeri termoplastici e
venire stampati, estrusi e iniettati
col normale macchinario usato per
45 la lavorazione di resine termoplasti-
che. L'elevata velocità di cristalliz-
zazione e l'elevata cristallinità con-
sentono di ottenere degli oggetti fini-
ti evitando operazioni di ricottura e
50 deformazione degli oggetti successi-
vi allo stampaggio. La catena prin-
cipale malgrado la presenza di ato-
mi di carbonio quaternario presenta
ancora una buona flessibilità e ciò
55 favorisce l'orientamento per mezzo
di operazioni meccaniche unidireziona-
li come la laminazione e lo stiro.
Così è possibile per stiro di fila-
menti estrusi ottenere fibre ben o-
60 rientate, altamente cristalline che pos-

siedono anche elevati carichi di rot-
tura.

Gli esempi che seguono illustrano
con maggior dettaglio l'invenzione.
Oltre al dimetilchetene possono eg-
sere polimerizzati con risultati ana-
loghi gli omologhi superiori della se-
70 rie: dietil-, dipropil-, dibutilchetene
ed i dicitcloalchil - e difenil - che-
teni sostituiti o non sostituiti.

ESEMPIO 1

In un provettone da 50 cm^3 mante-
nuto in atmosfera di azoto, si intro-
ducono, a $-78^\circ C$, 20 cm^3 (circa 16
g) di dimetilchetene. La polimerizza-
80 zione del monomero inizia per ag-
giunta di $0,3\text{ cm}^3$ di soluzione tolu-
enica $0,5$ molare di $Al\beta r_3$, mantenen-
do la temperatura a $-78^\circ C$. Lenta-
mente la soluzione diviene più vischio-
sa mentre la colorazione gialla, ini-
zialmente intensa, tende a scom-
parire. Dopo circa 20 ore, si ripren-
de con pochi cm^3 di etere etilico
90 per estrarre il catalizzatore, e quin-
di si aggiunge un eccesso di metano-
lo. Il polimero bianco liberato così
del monomero residuo si tratta con
metanolo all'ebollizione per breve tem-
95 po, e si presenta infine come un pro-
dotto polverulento.

Il polimero, filtrato ed essiccato,
pesa 8,5 gr.

Per estrazione con vari solventi bol-
lenti in estrattore Kumagawa si sepa-
100 rano 4 frazioni:

estratto acetonic	6,15 %	
» etereo	0,55 %	
» toluenico	11,6 %	105
residuo	81,6 %	

Le frazioni estraibili con acetone e
con etere sono costituite da prodotti
solidi, amorfi all'esame con i rag-
gi X.

La frazione estratta con toluolo
fornisce all'esame con i raggi X,
115 effettuato su polimero allo stato pol-
verulento, uno spettro di diffrazione
riportato in fig. 1, che dimostra che
questa frazione possiede un'elevata
cristallinità.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

La frazione non estraibile con toluolo é costituita da un prodotto solido, bianco, polverulento, che presenta punto di fusione al microscopio polarizzatore intorno ai 255° C.

In fig. 2 é riportato lo spettro di diffrazione ai raggi X registrato con contatore Geiger (Cu K α) del polidimetilchetene, non estraibile con toluolo, esaminato allo stato di polvere. Come appare evidente dalla figura 2, questa frazione possiede una cristallinitá molto elevata, nettamente differente dalla cristallinitá mostrata dalla frazione estraibile con toluolo. Anche gli spettri infrarossi dell'estratto toluenico e del residuo sono completamente diversi tra loro.

ESEMPIO 2

20 cm³ di dimetilchetene distillato di fresco sono raffreddati a -50° C e si aggiunge 1 cm³ di soluzione etera al 10% di AlBr₃. Si opera come é descritto piú dettagliatamente nell'esempio 1, si lascia a riposo la massa per alcune ore e quindi si riprende con etere. Alla sospensione cosí ottenuta si aggiunge un eccesso di CH₃OH, si filtra e si essicca a pressione ridotta il prodotto ottenuto.

Il polidimetilchetene cosí isolato pesa 10 g ed é solubile in dimetilformammide alla temperatura di 140-150° C. La solubilitá é parziale in decaidronaftalina e in xilolo bollente, pressoché nulla in CCl₄, toluolo, benzolo.

Il frazionamento con solventi in estrattore tipo Kumagawa dá i seguenti risultati:

45	estratto acetonicò	11,3 %
	• etereo	4,6 %
	• benzenico	44,9 %
50	residuo	38,8 %

Gli estratti acetonicò ed etereo sono amorfi ed i loro spettri di diffrazione dei raggi X sono analoghi a quelli ottenuti esaminando i polimeri preparati, secondo Staudinger, in presenza di amine terziarie. L'esame ai raggi X dell'estratto benzenico e del residuo conferma l'esistenza di due strutture chimiche diverse, entrambe

cristalline, analogamente a quanto é stato stabilito nell'esempio 1.

Il residuo all'estrazione benzenica ha P.F. 247° al microscopio polarizzatore, ma mostra all'esame con i raggi X e I.R. la presenza di piccole quantità di polimero cristallino del tipo che nella massima parte é estraibile con benzolo. La frazione estraibile con benzolo ha una viscosità intrinseca, in tetralina a 135° C, di 0,30.

ESEMPIO 3

9 cm³ di dimetilchetene purificato per distillazione a bassa pressione sono polimerizzati per aggiunta di 1 cm³ di una soluzione eptanica al 10% di AlCl₃C₂H₅. La temperatura del bagno é mantenuta intorno ai -60° C.

Dopo alcune ore si riprende con etere per eliminare il catalizzatore e quindi con metanolo in eccesso. Il precipitato filtrato ed essiccato pesa gr 1,1.

L'esame con i raggi X del prodotto grezzo fornisce uno spettro di diffrazione da cui risulta evidente che il polidimetilchetene ottenuto é molto cristallino, ed é sostanzialmente costituito da una miscela di due polimeri cristallini che possono essere separati per estrazione con toluolo bollente.

ESEMPIO 4

A 20 cm³ di dimetilchetene distillato di fresco si aggiunge, in atmosfera di azoto e a -80° C, 1 cm³ di soluzione eptanica al 10% di alluminio trietile. La temperatura del bagno di raffreddamento é portata a -30° C e la soluzione viene lasciata in riposo. La vischiosità della massa rapidamente aumenta e dopo poche ore essa é completamente gelificata. Si aggiunge un eccesso di metanolo, dapprima a freddo poi a caldo, riscaldando a ricadere.

Il prodotto bianco, di aspetto polverulento, viene filtrato ed essiccato; il suo peso é g 8,4.

Il polimero grezzo, non orientato, risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

L'estrazione con solventi in estrattore Kumagawa dimostra che il polimero é per circa il 5% non estraibile

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

con toluolo bollente.

RIVENDICAZIONI

- 5 1. Polimeri lineari, ad alto peso molecolare, a struttura chimica regolare, di cheteni $R_2 - C = O$, dove R é un gruppo alchilico con 1 a 6 atomi di carbonio, un gruppo cicloalchilico o arilico.
- 10 2. Polimeri, come da rivendicazione 1, cristallini, ad alto punto di fusione.
- 15 3. Polimeri come da rivendicazioni precedenti, costituiti da macromolecole ciascuna delle quali é formata sostanzialmente da unitá monomeriche chimicamente identiche, collegata testa - coda.
- 20 4. Polimeri del dimetilchetene come da rivendicazione 1.
- 5. Polimeri del dimetilchetene come da rivendicazione 3.
- 25 6. Polimeri cristallini del dimetilchetene non estraibili con acetone.
- 7. Polimeri cristallini del dimetilchetene, come da rivendicazione 6, estraibili con toluolo bollente.
- 30 8. Polimeri cristallini del dimetilchetene non estraibili con toluolo bollente, e aventi punto di fusione superiore a $240^\circ C$.
- 9. Polimero cristallino del dimetilchetene non estraibile con toluolo bollente e avente un periodo di identitá lungo l'asse della catena di circa 8,8 A.
- 35 10. Impiego dei polimeri cristallini di cui alle precedenti rivendica-
- 40

zioni nella preparazione di manufatti plastici, film e fibre tessili.

11. Procedimento per la polimerizzazione di chetene $R_2 - C = C = O$, dove R é un gruppo alchilico con 1 a 6 atomi di carbonio, un gruppo cicloalchilico o arilico, caratterizzato dal fatto che i monomeri vengono messi a contatto con catalizzatori costituiti da composti della formula generale $Al R_n X_m$, dove R é un gruppo alchilico, arilico, cicloalchilico, alcossilico, o un atomo di idrogeno, X é alogeno, m puó essere zero o un numero intero fra uno e tre, ed $n = 3 - m$, oppure da loro dimeri o loro miscele o dai relativi eterati.

12. Procedimento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione é condotta ad una temperatura inferiore a 25° , e preferibilmente fra -20° e $-80^\circ C$.

13. Procedimento per ottenere dal dimetilchetene polimeri lineari cristallini ad alto peso molecolare, caratterizzato dal fatto che il monomero é messo a contatto con un catalizzatore costituito da un alogenuro di alluminio, un alogenuro di alluminio alchile o un alluminio trialchile, o loro eterati, a temperatura inferiore a $-20^\circ C$ e che il prodotto greggio di polimerizzazione é liberato dagli eventuali polimeri amorfi, non cristallizzabili in esso presenti mediante estrazione con solventi come acetone o etere dietilico.

- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- 70
- 75
- 80

Allegati 3 fogli di disegni

Prezzo L. 400

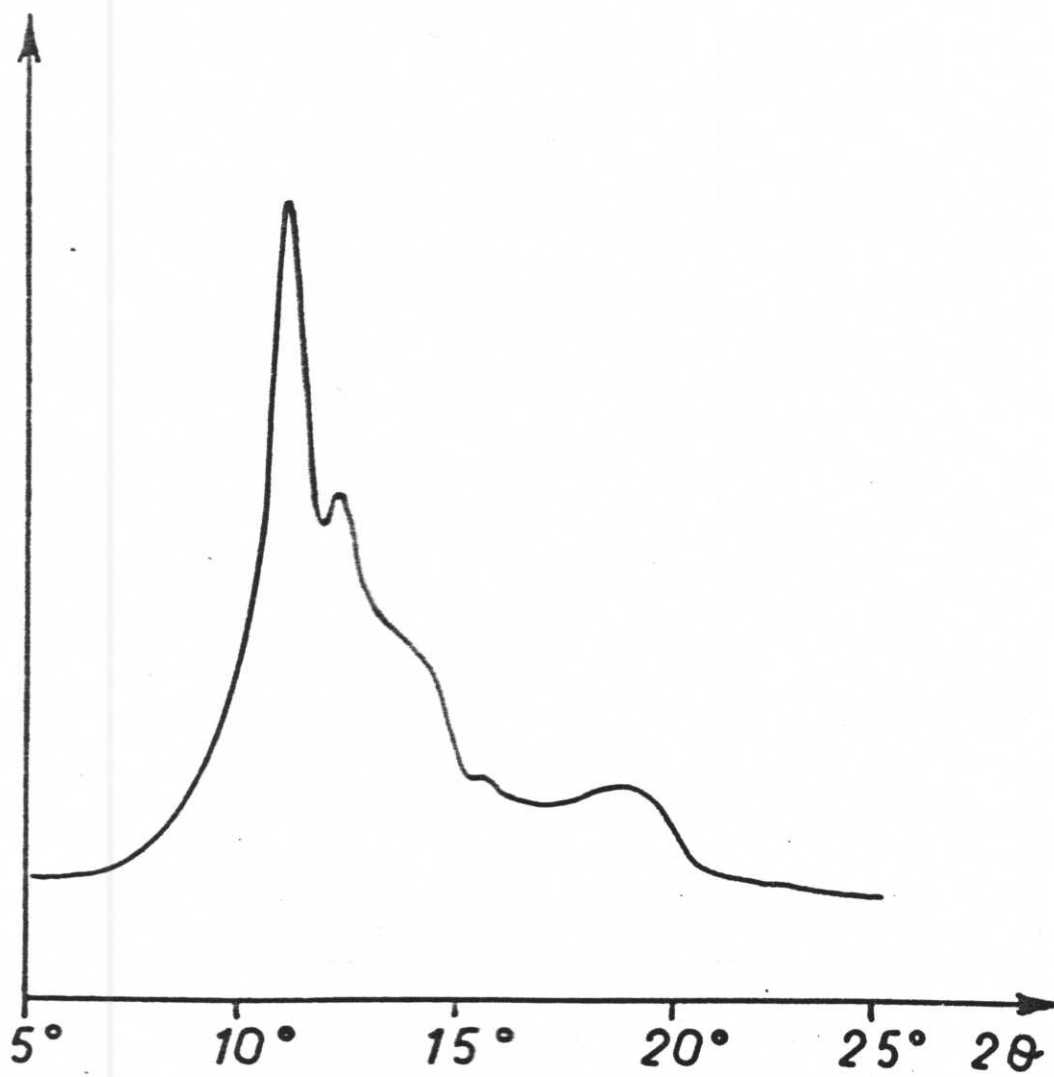


Fig. 1

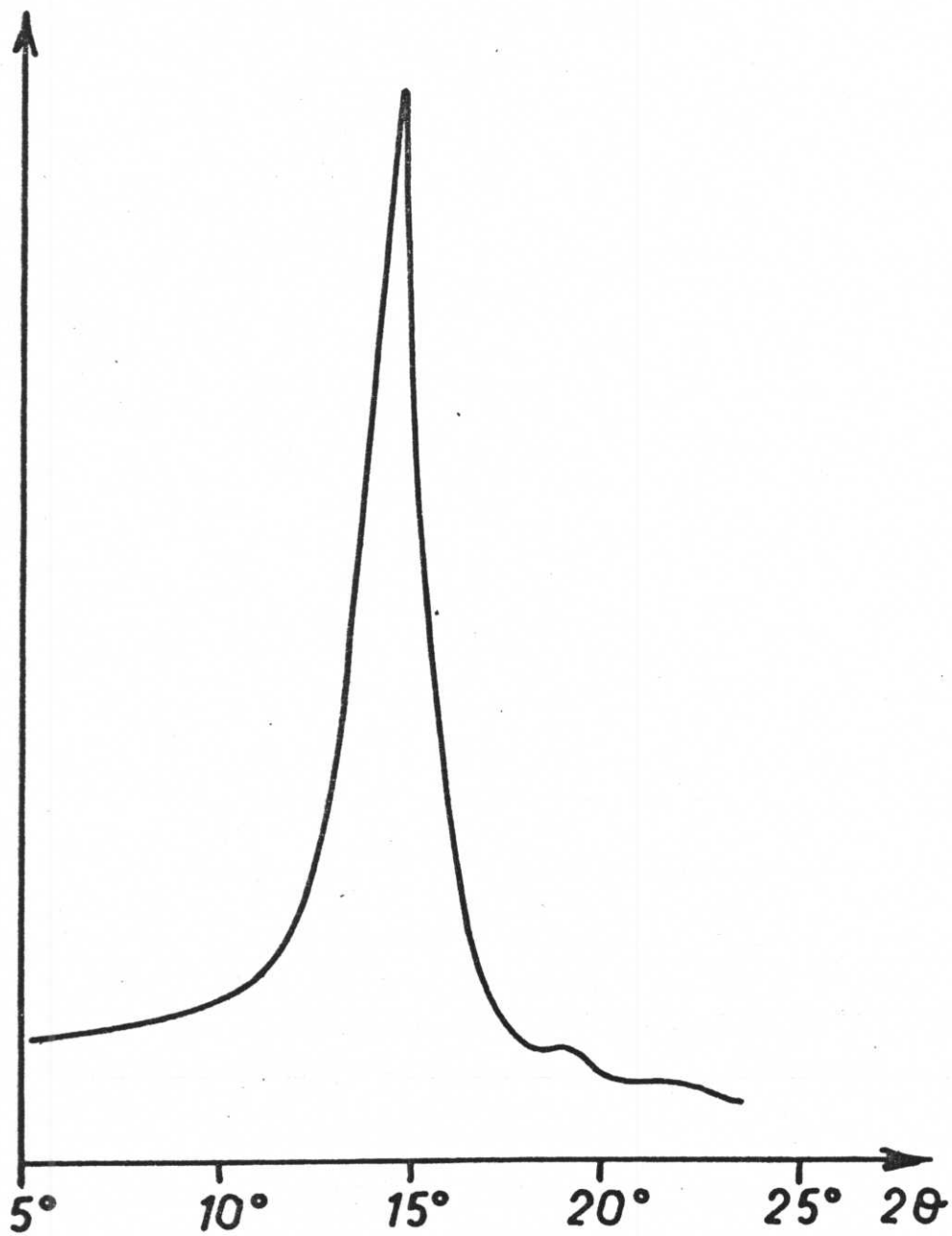
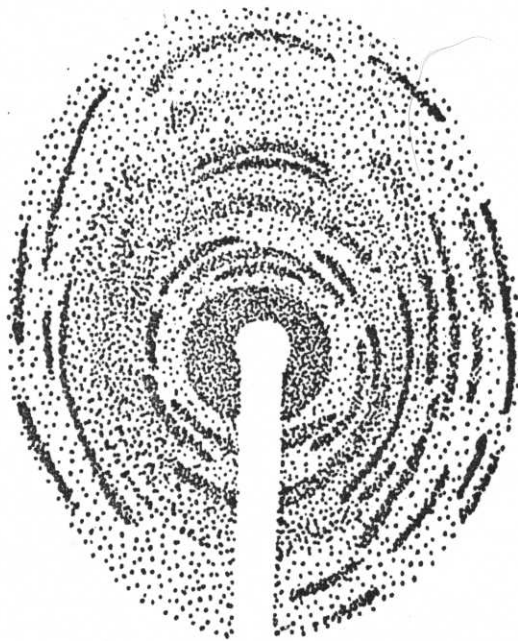


Fig. 2



1 cm

FIG. 3