

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

167  
BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE **626551**

- classe

C 08 f

u 280

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

Data di deposito: 18 febbraio 1960

Data di concessione: 13 ottobre 1961

Polimerizzazione delle aldeidi con catalizzatori contenenti legami metallo amidici

Il presente trovato si riferisce ad un nuovo metodo di polimerizzazione delle aldeidi in presenza di catalizzatori contenenti legami metallo - azoto.

E' noto il fatto che alti polimeri lineari, aventi struttura poli - acetilica, di aldeidi di formula generale RCHO ove R è un gruppo alchilico, cicloalchilico o alchilarilico contenente fino a 10 atomi di carbonio, possono venire ottenuti per polimerizzazione del monomero in presenza di catalizzatori diversi.

I più tipici catalizzatori sinora impiegati erano costituiti da alogenuri, alogeno alchili e alchili di metalli appartenenti al 1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6° e 8° gruppo del sistema periodico degli elementi.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che monomeri di questo tipo possono venire anche polimerizzati in presenza di catalizzatori a base di composti metallo - amidici nei quali l'azoto è legato direttamente al metallo.

Oggetto della presente invenzione è un procedimento per la polimerizzazione di aldeidi, caratterizzato dal fatto che tale polimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra -20°C e -100°C in presenza di catalizzatori costituiti da composti aventi la seguente formu-

la generale:



in cui R<sup>I</sup> e R<sup>II</sup> sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti uguali o diversi tra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico; Me<sup>I</sup> è un metallo alcalino, Me<sup>II</sup> un metallo appartenente al 1°, 2° o 3° gruppo del sistema Periodico; X è idrogeno o un alogeno; p è zero o un numero intero; m + n è uguale alla somma delle valenze di Me<sup>I</sup> e Me<sup>II</sup>, o dai loro eterati.

Di preferenza quale Me<sup>I</sup> viene impiegato litio e quale Me<sup>II</sup>, berillio, magnesio o alluminio.

Sono in genere sufficienti quantità di catalizzatori molto piccole per ottenere elevate conversioni del monomero, specialmente impiegando monomeri aventi un alto grado di purezza. In tal caso è sufficiente una concentrazione dell'ordine di 10<sup>-6</sup> moli di catalizzatore per mole di monomero da polimerizzare.

Le temperature di polimerizzazione sono comprese preferibilmente tra -60° e -80°C.

La polimerizzazione può essere condotta in blocco, senza impiego di diluenti, oppure si possono usare solventi che siano inerti nelle condizio-

ni di polimerizzazione e che non solidificano alla temperatura alla quale viene effettuata detta polimerizzazione.

5 Ad esempio quali solventi inerti possono venire impiegati il propano, il pentano, il n - eptano, l'iso - otano, il toluolo, il di - etilene e il di - isopropilene oppure una miscela di essi.

10 La polimerizzazione può essere effettuata in condizioni operative diverse, sia in modo continuo che in modo discontinuo.

15 Si può ad esempio aggiungere il catalizzatore, o una sua soluzione in un solvente inerte, al monomero o ad una soluzione del monomero, raffreddata alla temperatura di polimerizzazione, regolando la velocità con cui il catalizzatore viene aggiunto in base alla particolare attività del catalizzatore impiegato.

25 Nel caso che si desideri avere un polimero avente una distribuzione di pesi molecolari più ristretta, è conveniente operare con una quantità di catalizzatore costante, aggiungendo poco per volta il monomero ben purificato.

30 Quando la polimerizzazione viene effettuata in modo continuo, si può per esempio introdurre separatamente la soluzione del catalizzatore e l'aldeide (o una sua soluzione) entrambe preraffreddate, in modo continuo in un apparecchio di reazione, opportunamente raffreddato, in modo da mantenere, per tutto il percorso dei fluidi, la temperatura nell'intervallo desiderato.

35 Già dopo qualche ora di polimerizzazione si possono raggiungere elevate conversioni del monomero a polimeri lineari ad alto peso molecolare.

40 La Richiedente ha trovato che gli omopolimeri, ottenuti con il processo oggetto della presente invenzione, sono cristallini e contengono elevate percentuali di macromolecole aventi, almeno per lunghi tratti di catena, una struttura isotattica.

45 La presenza di macromolecole aventi struttura regolare, che consente l'esistenza di regioni cristalline, è già rilevabile in base ad un esame con i raggi X, mediante contatore Geiger, dei prodotti grezzi  
60 come provengono direttamente dalla

polimerizzazione, allo stato di polvere, senza che sia necessario alcun trattamento di cottura.

Mediante estrazioni con opportuni solventi selettivi è possibile isolare dai polimeri grezzi frazioni, aventi diversa cristallinità attribuibile ad un diverso grado di regolarità sterica nelle macromolecole, e frazioni sostanzialmente amorfe, non cristallizzabili, costituite da macromolecole staccate od aventi un grado di ordine sterico insufficiente per consentire che una cristallinità sia rivelabile all'esame con i raggi X.

I polimeri delle aldeidi ottenuti mediante il procedimento oggetto del presente trovato possiedono pesi molecolari molto elevati. Infatti anche le frazioni che sono estraibili con solventi dai grezzi di polimerizzazione, presentano viscosità intrinseche corrispondenti a pesi molecolari dello ordine delle centinaia di migliaia.

Detti polimeri, ottenuti mediante il procedimento oggetto della presente invenzione, presentano inoltre una stabilità termica superiore a quelli ottenuti con catalizzatori noti, ad esempio con catalizzatori costituiti da composti metallorganici contenenti atomi di alogeno soprattutto nel caso che la depurazione dei polimeri ottenuti con detti catalizzatori non sia particolarmente accurata.

La stabilità dei polimeri ottenuti secondo il procedimento rivendicato può essere aumentata mediante metodi di stabilizzazione basati su reazioni che trasformano opportunamente i gruppi terminali analogamente a quanto già noto per i polimeri lineari della formaldeide.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

#### Esempio 1

In un provettono della capacità di  $\text{cm}^3$  50 e munito di tubo laterale per l'immissione di azoto, vengono posti, in atmosfera di azoto,  $\text{cm}^3$  10 di aldeide n - butirrica, rettificata di recente. Si raffredda quindi il provettono a  $-80^\circ\text{C}$  e si aggiunge un  $\text{cm}^3$  di soluzione benzenica contenente g 0,005 di



- Si nota subito la formazione di un  
abbondante precipitato gelatinoso e,  
dopo qualche minuto, la massa divie-  
ne completamente solida. Dopo circa  
5 un'ora si aggiungono, in atmosfera  
di azoto,  $\text{cm}^3$  10 di n - butanolo, si  
agita e quindi si aggiungono  $\text{cm}^3$  20  
di metanolo.
- Si filtra il prodotto solido, bianco  
10 separatosi; si lava più volte con me-  
tanolo ed infine si secca a pressione  
ridotta riscaldando sino a  $40^\circ\text{C}$
- Il polimero così ottenuto ammonta a  
15 g 7,2 (corrispondenti ad una conver-  
sione del monomero dell'88%) e risul-  
ta cristallino all'esame mediante rag-  
gi X.
- Il 9,2% del polimero risulta estraibi-  
le con acetone bollente, e la frazione  
20 estratta è costituita da polimero amor-  
fo a basso peso molecolare.
- Il 23,6% risulta successivamente e-  
straibile con di - isopropil - etere  
25 bollente, presenta viscosità intrinse-  
ca in toluolo a  $30^\circ\text{C}$  di circa 0,13 ed  
è costituito da un polimero parzial-  
mente cristallino all'esame con i  
raggi X.
- Il residuo all'estrazione è costi-  
30 tuito da un polimero isotattico, alta-  
mente cristallino all'esame con i  
raggi X.
- Esempio 2
- 35 Si procede come nell'esempio 1 ma  
si impiega come catalizzatore una so-  
luzione di g 0,052 di litio N - carbo-  
zile
- 40  $\text{Li} [\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_9)]$
- in cui  $\text{cm}^3$  5 di etere etilico anidro.  
Alla fine il catalizzatore viene al-  
lontanato dal polimero per tratta-  
45 mento con metanolo. Si ottengono g  
4 di polimero di aspetto analogo al  
precedente ed altamente cristallino  
all'esame mediante raggi X. Il poli-  
50 mero allo stato grezzo non stabiliz-  
zato presenta già una elevata stabi-  
lità termica anche a pressione ridot-  
ta (perdita di peso a  $90^\circ\text{C}$  e 0,5 mm  
Hg: - 0,5% in peso per ora).
- 55 Esempio 3
- Si procede come nell'esempio 1  
60 ma si impiegano come catalizzatore  
g 0,05 di
- $\text{LiAl} [\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3 \text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- disciolti in  $\text{cm}^3$  10 di etere etilico.  
La purificazione del polimero otte-  
nuto (g. 3,5) viene effettuata nel mo-  
do descritto all'esempio 1. 65
- Esempio 4
- 70 In questo caso il catalizzatore è  
costituito da g 0,05 di
- $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Br}$
- in  $\text{cm}^3$  10 di etere etilico. La poli-  
75 merizzazione procede più lentamente  
che negli esempi precedenti e per-  
tanto sono necessarie alcune ore per  
ottenere g 4 di polimero dotato di una  
elevata cristallinità all'esame me-  
80 diante raggi X.
- Il 90% del polimero risulta non e-  
straibile con diisopropiletere bollen-  
te.
- Esempio 5
- 85 Operando nel modo descritto nel-  
l'esempio 1, vengono messi a poli-  
merizzare  $\text{cm}^3$  20 di aldeide acetica  
distillata di recente, con g 0,05 di 90
- $\text{LiAl} [\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3 \text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- in  $\text{cm}^3$  10 di etere etilico, alla tem-  
95 peratura di  $-80^\circ\text{C}$ .
- Dopo due ore il prodotto di poli-  
merizzazione, divenuto completamen-  
te solido, viene trattato con n - bu-  
tanolo, il metanolo e quindi seccato  
a pressione ridotta a temperatura  
100 non superiore ai  $40^\circ\text{C}$ . Si ottengono  
così g 5 di polimero solido, in gros-  
si grumi bianchi, dotato di una ele-  
vata cristallinità, come dimostra lo  
105 esame mediante raggi X. Il 5,2% è  
estraibile con acetone bollente, men-  
tre l'84,4% risulta non estraibile con  
diisopropiletere bollente.
- Esempio 6
- 110 Si procede come nell'esempio 5 ma  
impiegando g 0,02 di
- $\text{Al} [\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$
- 115 disciolti in  $\text{cm}^3$  2 di benzolo.
- Dopo 4 ore la massa è diventata  
completamente solida e viene tratta-  
120

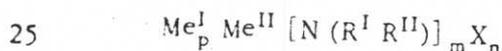
ta nel modo descritto nell'esempio precedente.

Si ottengono g 2 di polimero solido dell'acetaldeide non contenente frazioni solubili in acetone bollente.

Circa il 50% del polimero risulta estraibile con diisopropilene bollente.

10 RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione di aldeidi del tipo RCHO dove R è un gruppo alchilico, cicloalchilico, o alchilarilico contenente fino a 10 atomi di carbonio, caratterizzato dal fatto che tale polimerizzazione viene effettuata a una temperatura compresa tra -20°C e -100°C in presenza di catalizzatori costituiti da composti aventi la seguente formula generale:



in cui R<sup>I</sup> e R<sup>II</sup> sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti uguali o diversi fra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico; Me<sup>I</sup> è un metallo alcalino; Me<sup>II</sup> un metallo appartenente al I°, II° o III° Gruppo del Sistema Periodico, X è un idrogeno o un alogeno; p è zero oppure un numero intero, m + n è uguale alla somma delle valenze Me<sup>I</sup> e Me<sup>II</sup>; o dai loro eterati.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra -60°C e -80°C.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene disciolto prima dell'impiego in un solvente inerte.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che quale solvente inerte viene impiegato benzolo o etere etilico.

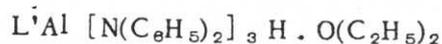
5. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato dal

55

fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore avente la formula:



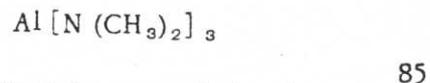
6. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore avente la seguente formula:



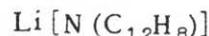
7. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore avente la seguente formula:



8. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore avente la seguente formula:



9. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore avente la seguente formula:



10. Polimeri lineari di aldeidi di formula generale RCHO, in cui R è un gruppo alchilico, cicloalchilico o alchilarilico contenente fino a 10 atomi di carbonio, ottenuti mediante il procedimento secondo rivendicazioni 1 a 9.

11. Polimeri altamente cristallini secondo rivendicazione 10.

12. Polimeri isotattici secondo rivendicazioni 10 e 11.

13. Polimeri della n - butirraldeide secondo rivendicazione 12.

14. Polimeri dell'aldeide acetica secondo rivendicazione 12.

110

Prezzo L. 200