

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria
del Commercio e dell'ArtigianatoUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **712267**

Int. Cl. C 08 f

U 227/C

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Mario Peraldo e Mario Farina

Data di deposito: 9 maggio 1960

Data di concessione: 3 agosto 1966

IIP Completivo del brevetto n. 599.950 richiesto il 12 dicembre 1958 e concesso il 23 novembre 1959

Procedimento di polimerizzazione di alchenil-eteri a polimeri ad elevata regolarità di struttura

Il presente ritrovato si riferisce ad un nuovo procedimento per ottenere polimeri cristallini ad elevata regolarità di struttura da monomeri insaturi aventi doppio legame non terminale e contenenti in posizione rispetto al doppio legame un gruppo etero. Nella domanda di brevetto italiano avente n. di classifica 4828/59 è stato descritto che monomeri appartenenti alla classe degli alchenil-eteri, del tipo $\text{CHR}^I - \text{CHOR}^V$ (in cui R^I può essere diverso o uguale a R^V ed entrambi possono essere radicali alifatici o aromatici contenenti fino a 10 atomi di carbonio) polimerizzano in presenza di certi catalizzatori stereospecifici, a polimeri ad elevato peso molecolare aventi due serie di atomi di carbonio terziari, con possibilità di assumere nello spazio posizioni relative diverse.

Nella summenzionata domanda di brevetto venne inoltre specificato che solamente i polimeri derivati dai trans-alchenil-eteri erano cristallini e ad essi venne attribuita una struttura da noi chiamata "treo - diisotattica".

Per ottenere detti polimeri cristallini dagli alchenil-eteri era però necessario, secondo il procedimento descritto in detta domanda di brevetto, separare previamente nei detti monomeri della forma cis la forma trans ad un elevato grado di purezza sterica.

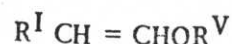
E' stato ora sorprendentemente trova-

to dalla Richiedente che, polimerizzando a bassa temperatura in presenza di un catalizzatore di tipo cationico compreso nella formula;



(in cui X rappresenta un alogeno, Y un composto organico donatore di elettroni ed n zero o un numero intero) si ottengono polimeri cristallini a struttura regolata di tipo "treo - di - isotattico" anche da monomeri in cui la separazione degli stereoisomeri non sia stata eseguita.

Oggetto del presente ritrovato è quindi un procedimento per ottenere polimeri cristallini, ad elevata regolarità di struttura, da monomeri del tipo



(in cui R^I ed R^V , uguali o diversi, rappresentano un radicale alifatico, cicloalifatico, aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio) caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene ad una temperatura compresa tra +50 e -150° C. preferibilmente tra +20 e -120° C. in presenza di un catalizzatore del tipo



bianco, cristallino all'esame ai raggi X. Viscosità intrinseca in toluolo a 30° C = 0,16. 100 cm³/g.

5 in cui X rappresenta un alogeno, Y un composto organico donatore di elettroni ed n zero oppure un numero intero. In particolare Y può essere un etere, un estere, una base aminica, un alcool etc.

Esempio 2.

Si opera come in 1, ma con 0,72 g di 1 - metil - 2 - metossi etilene contenente il 70% di forma trans. Si ottengono g 0,39 di polimero cristallino.

10 Preferibilmente quale catalizzatore viene impiegato trifluoruro di boro eterato.

Esempio 3.

15 Il catalizzatore viene usato secondo la presente invenzione in quantità comprese tra lo 0,1 e il 15% rispetto al monomero.

Si opera come in 1, ma con 0,4 g di 1 - metil - 2 - metossi etilene contenente il 57% di forma trans. Si ottengono 0,1 g di polimero poco cristallino.

20 E' stato possibile ottenere dei polimeri aventi una certa cristallinità partendo da monomeri contenenti i due stereoisomeri in rapporto 1 : 1.

Esempio 4.

25 La cristallinità del polimero è però sempre in dipendenza del grado di purezza sterica del monomero: si passa infatti da prodotti poco cristallini per rapporti trans / cis 1 : 1, a prodotti medio cristallini per rapporti 3 : 1, a prodotti molto cristallini per rapporti superiori a 10 : 1.

Si opera come in 1, ma con 1,6 g di 1 - metil - 2 - iso - butossi - etilene, contenente il 95% di forma trans (propenil isobutil etere). Si ottengono 1,5 g di polimero cristallino $[\eta] = 0,7$

30 La struttura dei polimeri è qualitativamente uguale a quella descritta nella domanda di brevetto avente il n. di classifica 4828/59; essi presentano elevata temperatura di fusione, che per il poli (trans - propenil - isobutilettere) è di 185° C.

Esempio 5.

Si opera come in 1, ma con 2,0 g di 1 - metil - 2 - isobutossi etilene contenente il 76% di forma trans. Si ottengono 1,6 g di polimero cristallino $[\eta] = 0,20$

35 I prodotti aventi maggior peso molecolare, sono stati ottenuti in presenza di solvente idrocarburico, a bassa temperatura (-78° C), quale solvente idrocarburico viene preferibilmente impiegato il toluolo.

Esempio 6.

Si opera come in 1, ma con 2,25g di 1 - metil - 2 - isobutossi etilene contenente il 65% di forma trans. Si ottengono 2,0 g di polimero cristallino $[\eta] = 0,25$

40 Si possono tuttavia usare anche solventi di altro tipo come ad esempio il dietil-tere e l'acetato d' etile.

Esempio 7.

Si opera come in 1, ma con 2,6 g di 1 - metil - 2 - isobutossi etilene contenente il 50% di forma trans. Si ottengono 2,1 g di polimero debolmente cristallino $[\eta] = 0,17$

Esempio 1.

45 1, 7 g di 1 - metil - 2 - metossi etilene (propenil - metil - etere) contenente il 96% di forma orans viene polimerizzato a -78° C in atmosfera di N₂ e in ambiente anidro, usando come catalizzatore 0,1 cm³ di BF₃. (C₂H₅)₂O e come solvente toluolo anidro (30 cm³). Si tiene in agitazione a bassa temperatura per 15 h; si versa poi la soluzione in 200 cm³ di metanolo; il polimero separatosi viene lavato con metanolo ed essiccato.

Esempio 8.

Si opera come in 1, ma con 1,75 g di 1 - metil - 2 - isobutossi etilene contenente il 94% di forma trans e a -110° C. Si ottengono 0,35 g di polimero cristallino e 0,15 g di polimero oleoso.

Esempio 9.

Si opera come in 4, a temperatura di -40 gradi centigradi. Si ottiene 1,28 g di

60 Si ottengono g 1,25 di prodotto solido

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

poli (1 metil - 2 - isobutossi etilene) cristallino.

Esempio 10.

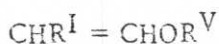
5 Si opera come in 1, ma con 1,6 g di 1 - metil - 2 - metossi etilene contenente il 96% di forma trans, 0,2 cm³ BF₃.(C₂H₅)₂O e 20 cm³ di acetato di etile. Si ottengono 0,38 g di polimero molto cristallino.

Esempio 11.

15 Si opera come in 1, ma con 2,15 g di 1 - metil - 2 - metossi - etilene contenente il 96% di forma trans, 0,4 cm³ di BF₃.(C₂H₅)₂O e 20 cm³ di etere etilico anidro. Si ottengono 0,17 g di polimero molto cristallino.

RIVENDICAZIONI

25 1. Procedimento di polimerizzazione di monomeri del tipo



30 in cui R^I e R^V rappresentano un radicale alifatico, cicloalifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio, a polimeri cristallini ad elevata regolarità di struttura, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene ad una temperatura compresa tra +50 e - 150° C in presenza di un catalizzatore del tipo



45 in cui X rappresenta un alogeno, Y un composto organico donatore di elettroni ed n zero oppure un numero intero.

2. Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che ^V è un alcool, un etere, un amina oppure un estere.

3. Procedimento secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene impiegato in una quantità compresa tra lo 0,1 e il 15% rispetto al monomero.

4. Procedimento secondo rivendicazioni 1 a 3 caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il BF₃.(C₂H₅)₂.

5. Procedimento secondo rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene ad una temperatura compresa tra +20 e - 120° C.

6. Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente.

7. Procedimento secondo rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che si impiega quale solvente un composto scelto nella classe consistente in idrocarburo, estere e etere.

8. Procedimento secondo rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si impiega quale solvente il toluolo.

9. Procedimento secondo rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si impiega quale solvente l'acetato di etile.

10. Procedimento secondo rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si impiega quale solvente l'etere etilico.

11. Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che quale monomero viene impiegato lo 1 - metil - 2 - metossi etilene.

12. Procedimento secondo rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che quale monomero viene impiegato l'1 - metil - 2 - isobutossi etilene.

13. Polimeri ottenuti secondo il procedimento rivendicato e descritto.

50