

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **631620**

Classe

u 297

C08f

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
*Inventori designati: Giulio Natta, Piero Pino e e Gian Paolo Lorenzi**Data di deposito: 13 maggio 1960**Data di concessione: 11 gennaio 1962***Procedimento per la preparazione di polimeri otticamente attivi**

La presente invenzione ha per oggetto un nuovo procedimento per la preparazione di polimeri che presentano attività ottica in soluzione.

- 5 Polimeri aventi attività ottica in soluzione, in particolare polimeri di alfa-olefine, sono già stati rivendicati in una precedente domanda di brevetto della Richiedente (domanda di brevetto italiano numero N. 731/59) nella quale sono descritti anche due metodi di preparazione. Il primo di essi consiste nel polimerizzare alfa-olefine otticamente attive aventi la formula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in cui R è un radicale alifatico a 4 + 8 atomi di carbonio di cui almeno uno asimmetrico, o un radicale alchilarilico in cui l'alchile contiene almeno un atomo di carbonio asimmetrico, in presenza di catalizzatori a base di composti di metalli di transizione del 4°, 5° o 6° gruppo del sistema periodico e di composti organometallici di elementi del 1°, 2° o 3° gruppo.

- 25 Il secondo metodo consiste invece nel polimerizzare alfa-olefine otticamente inattive in presenza di catalizzatori dello stesso tipo di quelli usati nel primo metodo ma preparati partendo da composti organo-metallici otticamente attivi.

- 30 E' stato ora trovato che polimeri otticamente attivi possono essere ottenuti da polimeri otticamente inattivi per mezzo di un procedimento che consiste nel separare i due antipodi ottici mediante adsorbimento selettivo su polimeri cristallini

in presenza di un solvente per il polimero otticamente inattivo nel quale però il polimero cristallino usato come massa adsorbente sia insolubile, adsorbimento seguito da frazionamento con solventi.

Nel caso delle poli- α -olefine raceme, come massa adsorbente si usa una poli- α -olefina otticamente attiva cristallina, insolubile in un solvente della poli- α -olefina racema.

Come supporto per l'adsorbimento selettivo si possono usare in particolare polimeri alto fondenti otticamente attivi, cristallini, della serie alifatica aventi gruppi laterali ramificati contenenti atomi asimmetrici, preferibilmente in posizione alfa o beta rispetto alla catena principale, che siano insolubili o meno solubili del polimero da separare nei solventi impiegati per il frazionamento.

Detti polimeri possono essere preparati ad es. secondo i metodi citati nella suddetta domanda di brevetto italiano numero 731/59.

In particolare è stato impiegato vantaggiosamente il (+)-poli-(S)-3-metil-1-pentene cristallino ottenuto dal polimero greggio (preparato con catalizzatori stereospecifici) come residuo ad una prolungata e praticamente completa estrazione con benzene alla temperatura di ebollizione del solvente. Tale residuo è pochissimo solubile in tutti i solventi idrocarburi, negli esteri e negli alcoli a temperature inferiori a 200°C. Un altro esempio

40

45

50

55

60

65

70

- di polimero cristallino otticamente attivo impiegabile come supporto nel procedimento che forma oggetto del presente trovato è fornito dal (+)-poli(S)-4-metil-1-esene residuo all'estrazione eterea. 5
- Come solventi o eluenti secondo il procedimento oggetto del presente trovato si possono usare eteri, ad es. l'etere etilico, l'etere propilico cc.; esteri, ad es. l'acetato d'etile; idrocarburi basso bollenti, ad es. n-pentano; o anche chetoni, ad es. acetone, metiletilchetone, ecc. 10
- Il procedimento secondo la presente invenzione per la preparazione di poli-alfa-olefine otticamente attive partendo da poli-alfa-olefine otticamente inattive e separando i due antipodi ottici mediante adsorbimento selettivo su poli-idrocarburi olefinici otticamente attivi e frazionamento con solventi, può essere realizzato in vari modi. 15
- Secondo una delle forme di realizzazione dell'invenzione si può operare in una colonna cromatografica contenente il polimero cristallino otticamente attivo finemente polverizzato, ad es. (+)-poli(S)-3-metil-1-pentene sospeso in un solvente per il polimero otticamente inattivo, ad es. etere. Attraverso questa colonna si fa percolare una soluzione di un polimero otticamente inattivo (ad es. poli-4-metil-1-esene otticamente inattivo ottenuto per polimerizzazione del monomero otticamente inattivo con catalizzatori stereospecifici) nello stesso solvente usato per la sospensione di polimero cristallino già presente nella colonna e infine si eluisce sempre con lo stesso solvente. Si ottengono inizialmente frazioni aventi attività ottica negativa mentre le frazioni aventi attività ottica positiva restano fortemente adsorbite. Nel caso del poli-4-metil-1-esene le frazioni otticamente positive sono così fortemente adsorbite sul supporto che non vengono eluite nè con etere nè con iso-ottano. Esse possono essere separate dal supporto mediante l'impiego di migliori solventi ed operando a temperature più alte, ad esempio per estrazione con benzolo a caldo. Secondo un'altra forma di realizzazione del presente trovato il polimero cristallino otticamente attivo viene sospeso in una soluzione di polimero otticamente inattivo; la sospensione di polimero viene agitata a lungo eventualmente riscaldando e la fase solida viene separata da quella sciolta e sottoposta a frazionamento. 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- 70
- 75
- 80
- 85
- 90
- 95
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120
- senti pesi molecolari molto alti, precipitare (per aggiunta di un non-solvente o per raffreddamento) entrambi i polimeri insieme e procedere poi al frazionamento della miscela mediante estrazione a caldo con solventi adatti.
- Il procedimento generale che forma lo oggetto del presente brevetto può essere applicato alla preparazione di poli-alfa-olefine otticamente attive dai seguenti polimeri otticamente inattivi: poli-4-metil-1-esene, poli-3-fenil-1-pentene, poli-5-metil-1-eptene.
- Tecniche note di frazionamento possono essere adottate secondo metodi già ben noti di separazione di sostanze solubili per adsorbimento selettivo, con la differenza che, invece di un comune adsorbente otticamente inattivo, si usa una sostanza polimerica otticamente attiva.
- Il procedimento descritto nel presente ritrovato può presentare un particolare interesse pratico in tutti i casi in cui la struttura cristallina del polimero otticamente attivo risulta diversa da quella del polimero otticamente inattivo. E' noto infatti che la massima parte dei polimeri isotattici cristallizzano con strutture tali da consentire l'impacchettamento di catene a distanze alternate.
- Nei cristalli costituiti da catene spiralizzate in un solo senso possono presentarsi reticoli cristallini diversi e conseguentemente proprietà fisiche differenti allo stato solido.
- La presente invenzione verrà ora meglio illustrata dagli esempi che seguono e che non debbono in alcun modo essere considerati come limitativi.
- ### ESEMPIO 1
- 2,60 g di poli(S)-3-metil-1-pentene, residuo alla estraz. con benzolo in estrattore Kumagawa alla sua temperatura di ebollizione finemente polverizzato sono introdotti come sospensione in etere anidro in una buretta chiusa in prossimità del rubinetto da un batuffolo di cotone ed avente diametro interno di 0,9 cm. Il poli(S)-3-metil-1-pentene impiegato fonde a 271-273°C ed ha $[\alpha]_D^{20} = + 194^{\circ}$.
- L'altezza della colonna cromatografica risultante è di 18 cm.
- Facendo percolare attraverso di essa una soluzione in 6,5 cm³ di etere anidro di 0,5 g di poli-4-metil-1-esene otticamente inattivo insolubile in acetone, ed eluendo successivamente con etere sotto azoto, si raccolgono le frazioni di cui alla ta-

bella 1 delle quali è determinato il contenuto in polimero mediante eliminazione sotto vuoto del solvente.

TABELLA 1

Frazione N.	Peso di polimero g	α_D in benzolo a)	concentraz. g/100 cm ³	$[\alpha]_D$
(c) 1	—	—	—	—
2	0,247	-0,12° (1=2)	1,83	-3,3°
3-4	0,888	-0,03° (1=2)	0,65	-2,3°
5-18	0,0760	—	0,09	—
19 ^(b)	0,035	+0,18° (1=1)	0,35	+51,5°

a) valori misurati alla temperatura ambiente.
b) frazione raccolta mediante estrazione a caldo con benzolo.
c) le prime due frazioni sono state ottenute per eluzione con 10 cm³ di etere ciascuna. Tutte le altre frazioni sono state eluite con 5 cm³ di etere ciascuna.

Per l'ottenimento della 19ma frazione contenente polimero con attività ottica positiva si è reso necessario il trasferimento della massa presente nella buretta in un filtro a ditale e l'estrazione a caldo con benzolo in estrattore Kumagawa; il residuo all'evaporazione dell'etere della 18ma frazione è risultato infatti imponderabile. Le misure di attività ottica sono state effettuate sempre in soluzione benzenica ed alla temperatura ambiente.

ESEMPIO 2

0,51 g di poli-4-metil-1-esene otticamente inattivo insolubile in acetone e parzialmente solubile in etere sono disciolti a caldo in 200 cm³ di benzolo anidro in un pallone provvisto di agitatore. Nella soluzione sono quindi introdotti 5,6 g di poli-(S)-3-metil-1-pentene fine-

mente polverizzato avente le stesse caratteristiche di quello usato nell'esempio 1 e la sospensione ottenuta viene riscaldata sotto azoto, alla temperatura di ebollizione del solvente per 2 ore e 30' mantenendola in agitazione.

Dopo tale trattamento si lascia a raffreddare sotto azoto e si filtra.

Il filtrato avente una concentrazione in polimero di 0,05 g/100 cm³ non dà rotazione ottica apprezzabile in tubo polarimetrico da 2dm.

Il residuo alla filtrazione viene sottoposto ad estrazione in un estrattore Kumagawa; usando etere come solvente si sono ottenute due frazioni contenenti polimero con attività ottica negativa come risulta dalla tabella 2, nella quale sono riportati gli angoli di rotazione osservati, alla temperatura ambiente, ed i poteri rotatori specifici relativi al polimero presente in ciascuna delle due frazioni.

TABELLA 2

Frazione	peso g	α_D (1=) in decalina	c,g/100 cm ³	$[\alpha]_D$
1	0,128	-0,145°	1,83	-7,9°
2	0,022	-0,015°	0,31	-4,8°

Il polimero avente attività ottica positiva rimane fortemente adsorbito sul supporto e deve essere allontanato da questo per ripetuti lavaggi con decalina alla sua temperatura di ebollizione.

In seguito a tale trattamento è stato possibile ottenere una frazione contenente 0,017 g di polimero ad elevata attività ottica positiva; risulta infatti per esso, in soluzione decalina, $[\alpha]_D = + 34°$ (α_D

(1=2) = + 0,21°; c = 0,111 g/100 cc).

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per la preparazione di polimeri aventi attività ottica in soluzione partendo da un polimero otticamente inattivo caratterizzato dal fatto che il polimero otticamente inattivo sciolto in un solvente viene sottoposto ad adsorbi-

- mento selettivo su un supporto formato da un poliidrocarburo cristallino otticamente attivo e che dal supporto si separano successivamente le due frazioni aventi attività ottica di segno opposto costituenti il polimero otticamente inattivo di partenza. 5
2. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il polimero otticamente inattivo di partenza è una polialfa-olefina otticamente inattiva. 10
3. - Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che le due frazioni otticamente attive costituenti la polialfaolefina otticamente inattiva di partenza vengono separate successivamente dal supporto cristallino otticamente attivo mediante estrazione con solventi. 15
4. - Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che la polialfaolefina otticamente inattiva, disciolta in un solvente, viene sottoposta a separazione cromatografica in colonna riempita con un supporto costituito da un poliidrocarburo cristallino otticamente attivo. 20
5. - Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che le due frazioni di attività ottica di segno opposto vengono recuperati successivamente per eluizione frazionata. 25
6. - Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che una delle frazioni otticamente attive viene recuperata per eluizione frazionata e la seconda di segno opposto mediante estrazione del supporto con solventi a caldo. 30
7. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in continuo mediante alimentazione continua preferibilmente in controcorrente di una colonna con la massa assorbente e con la soluzione del polimero da frazionare, lavaggio continuo della massa adsorbente con un solvente e successiva estrazione ad alta temperatura del prodotto adsorbito. 45
8. - Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6, caratterizzato dal fatto che il supporto per l'adsorbimento selettivo è costituito da un poliidrocarburo cristallino otticamente attivo, insolubile o meno solubile del polimero otticamente inattivo nei solventi impiegati per il frazionamento. 50
9. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il supporto è costituito da (+)-poli(S)-3-metil-1-pentene, residuo all'estrazione prolungata con benzene bollente. 55
10. - Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6 caratterizzato dal fatto che il supporto è costituito da (+)-poli(S)-4-metil-1-esene, residuo all'estrazione con etere. 60
11. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polialfaolefina otticamente inattiva di partenza è un poli-4-metil-1-esene. 65
12. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polialfaolefina otticamente inattiva di partenza è un poli-3-fenil-1-pentene. 70
13. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polialfaolefina otticamente inattiva di partenza è un poli-5-metil-1-eptene. 75
14. - Polialfaolefine aventi attività ottica in soluzione, ottenute col procedimento secondo le rivendicazioni precedenti. 80

Prezzo L. 200