

N. 630655

N. DI DOMANDA 8756/80

ANNO 172

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

u 298 RIBON

INVENZIONE INDUSTRIALE

17.5.1960

5 NOV. 1960

[Handwritten signatures and initials]

8756/80

TITOLARE

INDIRIZZO

TITOLO

C.A.	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	ALTA GIURISDIZIONE			
				6	7	8	9
49	MILANO	A11	3593	175	60	11	49
20	49						

MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

VIA F. TURATI 18
MILANO

POLIMERI DI ETTERI INSATURATI ALO
GENATI AD ALTA REGOLARITA
DI STRUTTURA STERICA E PROCEDI
MENTO PER LA PREPARAZIONE
DEGLI STESSI

Inv. Des.

*Matta Giulio - Farina Mario - Brenna
Peraldo Mario*

*Differimento
visione
etc*

18 DIC. 1961



U.298

8758/30
630855

Descrizione del trovato avente per titolo:

"POLIMERI DI ETERI INSATURI ALOGENATI AD ALTA REGOLARITÀ
DI STRUTTURA STERICA E PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
DEGLI STESSI".

a nome MONTECATINI SOC. GEN. per L'IND. MINERARIA e
CHIMICA.

- - - - -

Il presente ritrovato si riferisce a polimeri di eteri,
insaturi alogenati ad alta regolarità di struttura steri-
ca e ad un procedimento per prepararli.

La sintesi di polimeri ad elevata regolarità di struttura,

partendo da monomeri di formula generale $R^I R^{II} C=CR^{III} R^{IV}$

capaci di presentarsi in due forme isomeriche cis e trans

e che all'atto della polimerizzazione forniscono unità mo-
nomiche che contengono nella catena principale due atomi
di carbonio terziario e sono perciò capaci di sussistere
in forme diastereoisomere, è stata descritta nel brevetto
italiano Nr. 599950.

Nel brevetto stesso erano stati riportati come esempi di
polimeri del tipo suddetto, quelli derivati da monomeri

$CH_3-CH=CHD$, α deutero β metil etilene o propilene id_1 .

Dalle forme cis e trans del monomero erano stati ottenuti
due diversi polimeri, nei quali era stata riconosciuta
una struttura da noi chiamata di-isotattica (ossia una
struttura per la quale è possibile riconoscere ordini ste-

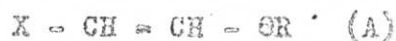
rici di tipo isotattico per ciascuna delle due serie di atomi di carbonio terziario diversamente sostituiti).

In un completivo del suddetto brevetto sono stati elencati altri polimeri, ottenuti da monomeri etilenici, sostituiti in 1 e 2. Tali polimeri sono stati ottenuti da composti del tipo $R^I-CH=CH-OR^V$, in cui R^I e R^V sono gruppi alifatici, aliciclici o aromatici.

Dalla forma trans di tali monomeri sono stati ottenuti polimeri cristallini ai quali è stata riconosciuta una struttura "treo-di-isotattica" (ossia una struttura tale, che, se si rappresenta un tratto di catena principale polimerica che la possiede stesa a zig-zag su un piano, tutti i sostituenti R^I e OR^V si trovano dalla stessa parte del piano).

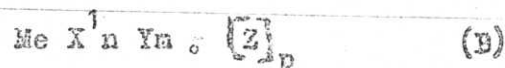
E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che è possibile polimerizzare in presenza di catalizzatori cationici aventi attività catalitica stereospecifica, anche monomeri del tipo $X-CH=CH-OR$ (in cui X è un atomo di alogeno e R è un gruppo alifatico, aliciclico o aromatico, eventualmente sostituito, avente fino a 10 atomi di carbonio), ottenendo polimeri ad alto peso molecolare che posseggono elevata regolarità di struttura sterica e risultano, all'esame coi raggi X, cristallini.

Un oggetto del presente ritrovato è quindi un procedimento di polimerizzazione di monomeri del tipo (A)



(in cui X rappresenta un atomo di alogeno ed R un gruppo alifatico, aliciclico o aromatico, eventualmente sostituito, avente fino a 10 atomi di carbonio) a polimeri ad alto peso molecolare che posseggono elevata regolarità di struttura stereica, caratterizzato dal fatto che si polimerizza in presenza di un sistema catalitico formato da uno o più composti del tipo

(B)



in cui Me rappresenta un elemento appartenente al II, III, IV e V gruppo del sistema periodico; X¹ un atomo di alogeno; Y un gruppo alchilico, alcossilico, arilico, arilossilico, aralchilico, aralcoxilico, cicloalchilico, cicloalcoxilico e alcoilico; Z un composto organico basico nel senso di Lewis, m e n zero oppure numeri interi, la somma m+n essendo uguale alla valenza di Me, p è zero oppure un numero intero.

La polimerizzazione viene effettuata normalmente in presenza di solvente inerte ad una temperatura compresa tra +20 e -120°C, preferibilmente tra -50 e -100°C.

Il catalizzatore viene impiegato preferibilmente in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 20% rispetto al monomero.

(2)

Fra i composti compresi nella formula (B) che si sono mostrati particolarmente attivi nella polimerizzazione degli eteri alogenati insaturi secondo il presente ritrovato sono gli

alluminotrialkili, i mono alogenuri di alluminio dialchile, i dialogenuri di alluminio monoalkile, il trifluoruro di boro eterato, i dialogeno-dialcolati e i dialogeno diacetati di titanio, zirconio e vanadio, i titanio dialo-diciclo pentadienili e loro complessi con alluminio alkili, alluminio alogeno alkili e con l'alluminio triclorigerato.

Citiamo a solo titolo illustrativo ma non limitativo, i seguenti monomeri compresi nella formula (A) che possono venire polimerizzati secondo l'invenzione: β -cloro-vinil metil etere,

β -cloro-vinil etil etere, β -cloro-vinil isopropil etere, β -cloro-vinil cicloesil etere, β -cloro-vinil butil etere, β -cloro-vinil isobutil etere, β -cloro-vinil benzil etere, β -bromo-vinil metil etere, β -bromo-vinil etil etere, β -bromo-vinil isobutil etere, β -bromo-vinil toлил etere, β -bromo-vinil cicloesil etere, β -bromo-vinil-fenil etere, β -iodo-vinil metil etere, β -iodo-vinil etil etere etc.

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato sono polimeri generalmente cristallini ad alto peso molecolare aventi una eleva-

ta regolarità di struttura sterica, ottenuti da monomeri del



in cui X rappresenta un atomo di alogeno ed R un gruppo alifatico, aliciclico, e aromatico, eventualmente sostituito, avente fino a 10 atomi di carbonio.

I monomeri del tipo (A), come ad esempio il β -cloro (rispettivamente bromo, iodo) -vinil-alkil (o aril ci-

MONTecatini
 Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica
 M



cicloalchil, aralchil) eteri, definibili anche 1 cloro- (rispettivamente bromo, iodo ecc.) - 2-alcossi (arilossi, cicloalossi, aralossi) etileni, possono presentarsi sotto due forme stereoisomere, cis e trans, e quindi, secondo quanto affermato nel brevetto italiano Nr. 599950, dar luogo per polimerizzazione stereospecifica, almeno in via teorica, a differenti polimeri a struttura sterica diversa.

Bisogna infatti ricordare che per polimeri derivati da monomeri etilenici non ciclici 1-2 bisostituiti possono essere teoricamente previste 3 forme strutturali semplici stereoregolari, conosciute come *treo-di-isotattica*, *eritro-disotattica* e *di-sindiotattica*.

Le strutture *di-isotattiche* sono state più sopra definite; analogamente si può definire come *di-sindiotattica* una struttura nella quale è possibile riconoscere ordini sterici di tipo *sindiotattico* per ciascuna serie di atomi di carbonio terziari diversamente sostituiti.

I prefissi *eritreo-* e *treo-* sono stati introdotti per distinguere i due tipi possibili di strutture *di-isotattiche* e sono usati secondo il senso normale di questi termini (secondo Newman M.S. "Steric Effects in Organic Chemistry" N.Y. 1956 pag.10, si definisce *eritro* quel diastereoisomero che osservato in proiezione di Newman in una delle forme "eclipsed" presenta sovrapposti almeno due serie di sostituenti uguali o simili, mentre si definisce *treo* l'isomero

opposto).

Le strutture treo-di-isotattica, eritro-di-isotattica e dieindiotattica sono rappresentate nella figura 1 rispettivamente con a), b) e c) stendendo arbitrariamente a zig-zag su un piano la catena principale del polimero e in fig. 2 in proiezione di Fischer, avendo chiamato i due sostituenti laterali R^I e R^{IV} .

E' stato inoltre sorprendentemente trovato che non solo i polimeri derivati dalla forma trans del monomero, ma anche quelli derivati dalla forma cis se estrusi in fibre e sottoposti a tensione mostrano cristallinità. Altro fatto di notevole interesse è che i due polimeri cristallini ottenuti l'uno dalla forma cis e l'altro da quella trans del β cloro vinil butil etere sono diversi fra loro: essi posseggono infatti spettri infrarossi e spettri di diffrazione ai raggi X differenti tra loro.

Per il polimero del trans β cloro vinil-isobutil-etere è stata accertata una struttura del tipo treo-di-isotattica, le cui fibre stirate mostrano quando esaminate ai raggi X un periodo di identità di circa $20,8 \text{ \AA}$ e una forma di catena spiralizzata del tipo $10/3$ ossia con 10 unità monomeriche ogni 3 giri di elica.

I polimeri alogenati da noi ottenuti sono termoplastici, mostrano una temperatura di fusione elevata, e possono essere riottenuti in forma cristallina, dopo fusione e suc-

cessivo raffreddamento, con cristallinità dipendenti dalla durata e dalle condizioni del processo di ricottura. I polimeri in esame hanno capacità di dare film e fibre orientate per stiro, aventi buone caratteristiche meccaniche e termiche, che presentano un complesso di proprietà interessanti dal punto di vista tecnico, anche a causa della loro notevole trasparenza, cosa non frequente per polimeri cristallini aventi alta temperatura di fusione. Questi polimeri cristallini possono essere usati anche quali materiali plastici impiegando i normali processi di pressofusione, iniezione, estrusione, laminazione, ecc.

Per ottenere polimeri molto cristallini con struttura stereica molto regolare è necessario usare i monomeri nelle forme stereoisomere pure o almeno fortemente arricchite in uno degli isomeri ed accuratamente purificati prima dell'uso.

Da miscele cis-trans dei monomeri si ottengono invece prodotti meno regolari dal punto di vista stereico, che presentano minore cristallinità.

Con la variazione della regolarità stereica si hanno corrispondenti variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche (ad esempio punto di fusione, durezza, ecc.); è così possibile ottenere una gamma assai vasta di prodotti utili per diverse applicazioni.

Le frazioni di polimero a regolarità stereica più elevata possono venir separate da quelle prevalentemente atattiche

o scarsamente cristalline, mediante estrazione con solventi sia a freddo che all'ebollizione.

Esempio 1.

5,6 g di β clorovinil butil etere contenente il 90% di isomero cis vengono polimerizzati a -78°C in atmosfera inerte ed ambiente anidro, in presenza di $0,25\text{ cm}^3$ di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ usando toluolo come solvente (40 cm^3). Dopo 15 h si coagula il polimero ottenuto con metanolo: si ottiene un solido fibroso bianco (g 5,6) da cui si possono ottenere facilmente lamine e fibre; una fibra stirata mostra elevata cristallinità ai raggi X.

La viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C è di $0,8-100\text{ cm}^3/\text{g}$.

punto di fusione $> 200^{\circ}\text{C}$

Una lamina stampata a 220°C presenta le seguenti caratteristiche:

Durezza Rockwell, scala R = 45 a 20°C

Carico di rottura a 23°C = 320 kg/cm^2

Esempio 2.

Si opera come in 1, ma con 2,5 g di β clorovinil butil etere (90% trans). Si ottengono 2,3 g di polimero che risulta cristallino all'esame ai raggi X e diverso da quello ottenuto in 1. Il polimero ottenuto ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C , di 0,64.

Esempio 3



Si opera come in 1, ma con 2,7 g di β -cloro-vinil isobutil etere (90% trans). Si ottengono 2,7 g di polimero cristallino. ($[\eta] = 0,66$)

Esempio 4

Si opera come in 1, ma con 7,0 g di β -cloro-vinil isobutil etere (95% cis). Si ottengono 6,5 g di polimero cristallino. ($[\eta] = 0,40$)

Esempio 5

Si opera come in 1, ma con g 2,4 di β -cloro-vinil etil etere (98% cis). Si ottengono 2,3 g di polimero ($[\eta] = 0,59$)

Esempio 6

Si opera come in 1, ma con 1,3 g di β -cloro-vinil etil etere (97% trans). Si ottengono 1,2 g di polimero ($[\eta] = 1,39$).

Esempio 7

Si opera come in 1, ma con 8,0 g di β -bromo-vinil metil etere e 0,2 cm³ di $Al(C_2H_5)_2Cl$, ottenendo 6,1 g di polimero.

Esempio 8

Si opera come in 1, ma con 6,0 g di β -cloro-vinil-isobutil etere e con 0,25 cm³ di $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.
Si ottengono g 4,7 di polimero bianco.

Esempio 9

Si opera come in 1, ma con 1,6 g di β -cloro-vinil etil etere (97% trans) e 1 cm³ $Al(C_2H_5)_2Cl$. Si ottengono 50 mg di polimero cristallino.

Rivendicazioni

1) Polimeri termoplastici ad alto peso molecolare aventi una elevata regolarità di struttura sterica, ottenuti da monomeri del tipo



in cui X rappresenta un atomo di alogeno ed R un gruppo alifatico, aliciclico o aromatico, eventualmente sostituito, avente fino a 10 atomi di carbonio.

2) Polimeri cristallini secondo rivendicazione 1.

3) Polimeri secondo rivendicazioni precedenti caratterizzati dal fatto che X è cloro.

4) Polimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 caratterizzati dal fatto che X è bromo.

5) Polimeri secondo rivendicazioni precedenti caratterizzati dal fatto che R è metile.

6) Polimeri secondo rivendicazioni 1 a 4, caratterizzati dal fatto che R è etile.

7) Polimeri secondo rivendicazioni 1 a 4, caratterizzati dal fatto che R è butile.

8) Polimeri secondo rivendicazioni 1 a 4 caratterizzati dal fatto che R è isobutile.

9) Polimero secondo rivendicazioni 1 e 2, del

β -cloro-vinil etil-etero.

10) Polimero secondo rivendicazioni 1 e 2, del

β -cloro-vinil butil etero.

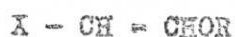
11) Polimero secondo rivendicazioni 1 e 2, del

β -cloro-vinil isobutil estere

12) Polimero secondo rivendicazioni 1 e 2, del trans- β -cloro
vinil isobutil estere avente una struttura tipo di isotattica.

13) Polimero secondo rivendicazioni 1 e 2, del β -bromo-vinil
metil estere.

14) Procedimento di polimerizzazione di monomeri del tipo



in cui X rappresenta un atomo di alogeno ed R un gruppo alifatico aliciclico o aromatico, eventualmente sostituito, avente fino a 10 atomi di carbonio a polimeri ad alto peso molecolare avente una elevata regolarità di struttura sterica, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un sistema catalitico formato da uno o più composti del tipo



in cui Me rappresenta un elemento appartenente al II, III, IV o V gruppo del sistema periodico; Xⁿ un alogeno, Y un gruppo alchilico, alcossilico, arilico, arilossilico, aralchilico, arilossilico, cicloalchilico, cicloalcossilico e alcolico; (3)
Z un composto organico basico nel senso di Lewis; n e m zero o numeri interi; la somma n + m essendo uguale alla valenza di Me, p è zero oppure un numero intero.

15) Procedimento secondo rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra

+ 20/e - 120°C.

16) Procedimento secondo rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra - 50 e - 100°C.

17) Procedimento secondo rivendicazioni 14 a 16, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di solventi inerti.

18) Procedimento secondo rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene usato il toluolo.

19) Procedimento secondo rivendicazioni 14 a 18, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene impiegato in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 20% rispetto al monomero.

20) Procedimento secondo rivendicazioni 14 a 19, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene usato il dicloruro di alluminio-mono etile.

21) Procedimento secondo rivendicazioni 14 a 19, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene usato il monocloruro di alluminio dietile.

22) Procedimento secondo rivendicazioni 14 a 19, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene usato il trifluoruro di boro eterato.

23) Filamenti, fibre, film e altri manufatti contenenti polimeri ottenuti secondo rivendicazioni 14 a 22.

24) Filamenti, fibre, film e altri manufatti trasparenti di polimeri ottenuti secondo rivendicazioni 14 a 22.

MONTEDISON
Soc. per l'Industria Mineraria e Chimica

IC/rb

Milano, 16 MAG. 1960



MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

Montecatini

[Signature]

- (1) A pagina 3, riga 14, si annulla la parola : "alcoilico"
sostituendola con : "un anione derivato da acido carbo-
silico"
- (2) A pagina 3, 3^a riga dal basso, si annullano le parole :
"composti compresi nella formula (B)" sostituendole
con la parola : " catalizzatori "
- (3) A pagina 11, riga 6 dal basso, si annulla la parola :
"alcoilico" sostituendola con : "un anione derivato
da acido carbossilico"

Milano, 17/5/1960

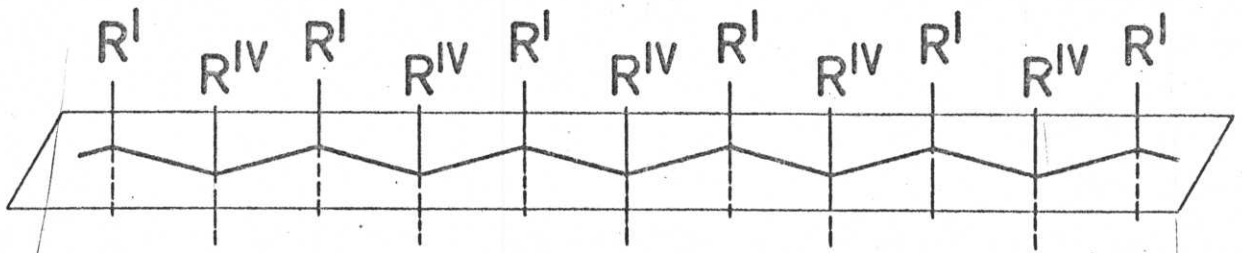
MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

Montecatini

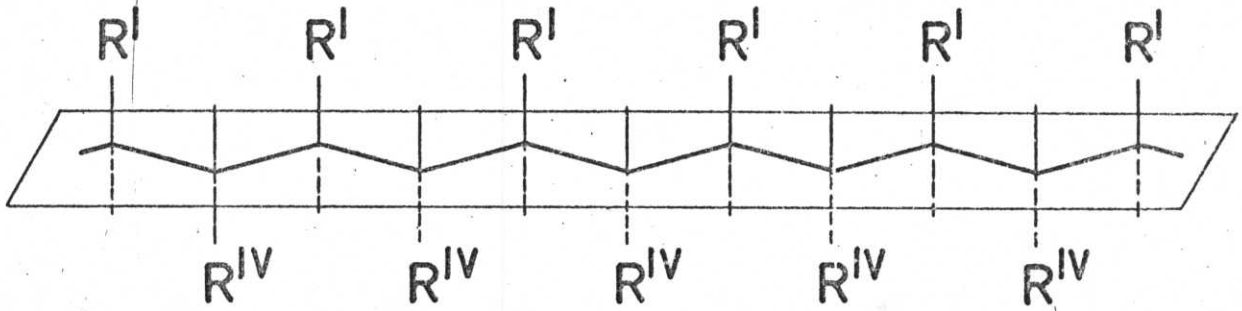
[Signature]
l'Ufficiale Rogante



080000
a) 2756/80



b)



c)

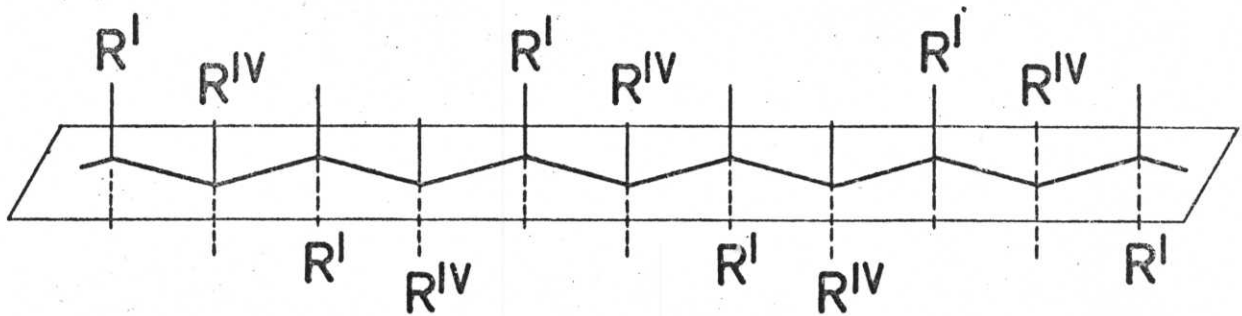


Fig. 1



MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

[Handwritten signatures]

000038

8756/80

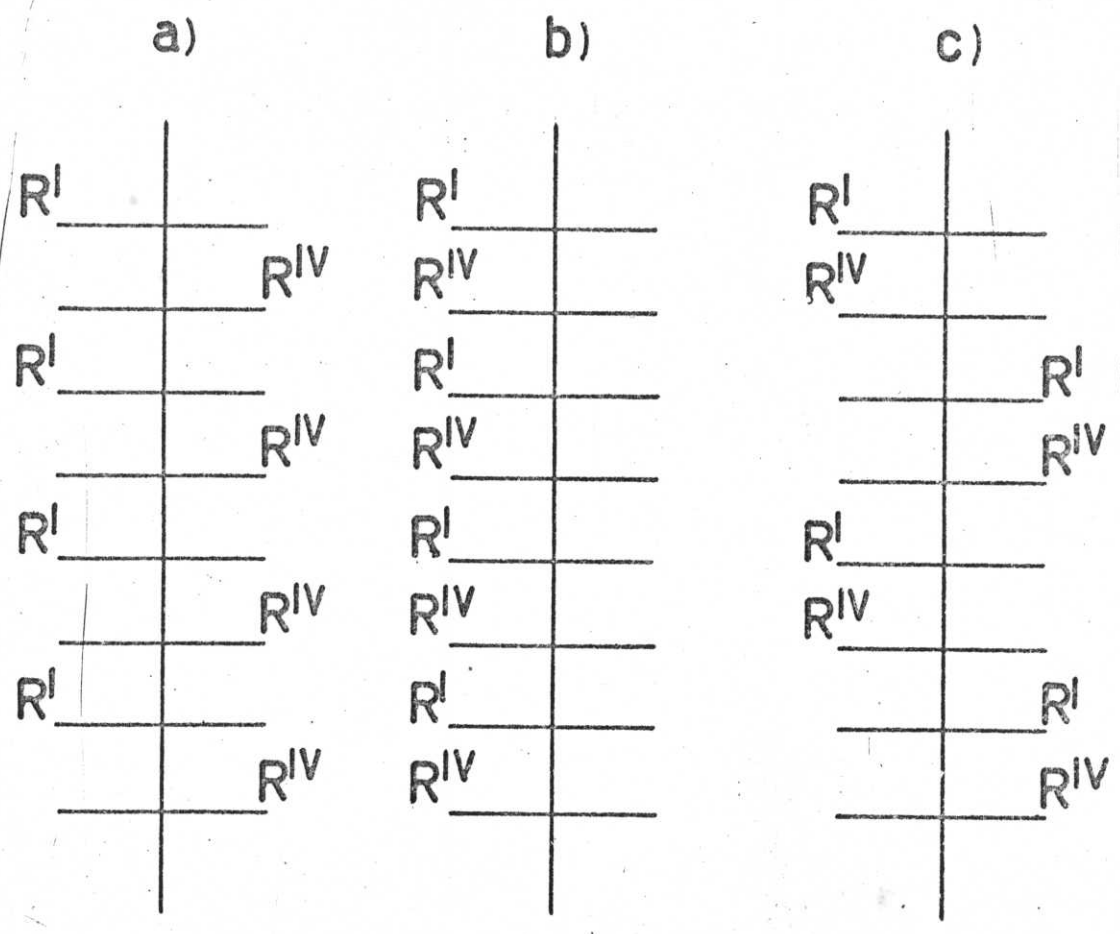


Fig. 2



RICCI MATINI
 Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

[Handwritten signature]

[Handwritten mark]