

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 632822

Classe

U 306

C08f

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Paolo Longhi e Carlo Sampaio

Data di deposito: 19 luglio 1960

Data di concessione: 2 febbraio 1962

regolarità
Polimeri di isopropenilpiridina ad alta velocità sterica
ed elevata temperatura di rammollimento e procedimento
per la loro preparazione

Il presente trovato riguarda dei polimeri lineari ad alto peso molecolare, struttura molto regolare ed elevata temperatura di rammollimento, di isopropenilpiridina ed un procedimento per la loro preparazione.

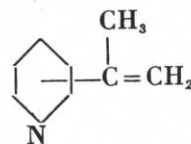
In un precedente brevetto della richiedente (domanda di brevetto italiano n. 19575, depositata il 25-6-1959) era stato rivendicato un procedimento per la preparazione di polimeri di vinilpiridina, costituiti da macromolecole lineari, testacoda, aventi, almeno per lunghi tratti, struttura sterica regolare.

In particolare, dalla 2-vinilpiridina era stato possibile ottenere polimeri cristallini che, nei confronti delle polivinilpiridine amorphe ottenute con i comuni iniziatori radicalici, presentavano caratteristiche migliori, anche per quanto riguarda le proprietà meccaniche e termiche, particolarmente utili per l'impiego nel campo delle materie plastiche e delle fibre tessili. I catalizzatori, impiegati nel suddetto brevetto per promuovere la polimerizzazione delle vinilpiridine, erano costituiti da composti metallorganici o metalloammidici di metalli dei primi tre gruppi del sistema periodico.

Abbiamo potuto stabilire che tali composti agiscono come iniziatori di polimerizzazione attraverso un meccanismo anionico coordinato e che la elevata regolarità del processo di accrescimento delle singole macromolecole rende possibile, in alcuni casi, la formazione di polimeri cristallizzabili. Si deve infine rilevare che, prima del brevetto sopra indicato, non era mai stata realizzata una polime-

rizzazione anionica stereospecifica di monomeri vinilpiridinici.

I copolimeri delle isopropenilpiridine, corrispondenti alla formula generale:



e particolarmente della poli-(2-isopropenilpiridina), sino ad oggi descritti sono ottenuti con l'impiego di catalizzatori di tipo radicalico. Applicando gli stessi procedimenti della omopolimerizzazione delle isopropenilpiridine si ottengono prodotti liquidi, semisolidi o comunque a bassa temperatura di rammollimento (inferiore a 100°C), che risultano solubili in acetone. Questi polimeri possiedono una struttura non regolare e per le loro scadenti qualità non possono presentare alcun interesse pratico.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla richiedente che le isopropenilpiridine, in particolare la 2- e la 4-isopropenilpiridina, possono essere facilmente polimerizzate a polimeri lineari ad alto peso molecolare ed elevato punto di rammollimento che in base all'esame con i raggi X risultano possedere una notevole regolarità di struttura. Tale risultato è stato ottenuto usando come catalizzatore un composto di un metallo del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico scelto tra:

40

45

50

55

60

65

70

- a) composti alchilici o arilici, compresi gli alchilidruri e gli alchil alogenuri, di metalli del 2° gruppo del sistema periodico, in particolare di Mg e Be;
- 5 b) composti alchilici o arilici di metalli del 1° gruppo del sistema periodico;
- c) gli idruri di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico;
- 10 d) composti di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico nei quali sono presenti legami tra metalli e gruppi organici attraverso atomi di azoto.

Si è trovato inoltre che i composti particolarmente idonei a polimerizzare la 2- e la 4-isopropenilpiridina sono: bromuro di magnesio, litio n-butile, berillio dietile, magnesio dietile, litio N-carbazile, berillio-bis-(dimetilamide), bromuro di magnesio-fenilmetilamide, alluminio-tris-(dimetilamide), l'idruro di alluminio e litio ed i complessi del tipo $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H}$ e $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i quali ultimi possono essere preparati col metodo descritto in un precedente brevetto della Richiedente.

25 La polimerizzazione secondo il procedimento oggetto del presente trovato viene preferibilmente condotta a temperature comprese tra 0° e 60°C, in assenza di aria e umidità. La polimerizzazione può essere effettuata sia

30 in assenza che in presenza di solventi quali gli idrocarburi alifatici od aromatici, preventivamente anidrificati.

I polimeri ottenuti possono essere purificati dai residui di catalizzatore in essi contenuti, ad es. per dissoluzione in acidi diluiti e successiva precipitazione in ambiente ammoniacale. Dopo essiccamento si ottengono dei prodotti bianchi polverulenti, aventi temperature di rammollimento comprese tra 190 e 240°C, senza presentare, a queste temperature, un' apprezzabile decomposizione. In idrocarburi alifatici ed in etere etilico o isopropilico bollenti i polimeri risultano insolubili, mentre sono facilmente solubili in idrocarburi aromatici clorurati oppure in alcoli. I migliori risultati sono stati ottenuti polimerizzando la 2- e la 4-isopropenilpiridina. La linearità e regolarità di struttura sono confermate anche dagli spettri infrarossi riportati nella figura 1 (poli-2-isopropenilpiridina) e nella fig. 2 (poli-4-isopropenilpiridina). I polimeri della 4-isopropenilpiridina oggetto di questo trovato sono completamente insolubili in acetone anche alla sua

55 temperatura di ebollizione.

I polimeri della 2-isopropenilpiridina sono invece parzialmente solubili in acetone bollente.

60 I polimeri della 2- e 4-isopropenilpiridina, da noi ottenuti, possono presentare, in consi-

derazione della loro elevata temperatura di rammollimento e del carattere basico dell'azoto piridinico, un alto interesse per la preparazione, sia da sole che in miscela con altri materiali polimerici difficilmente tingibili quali le poliolefine, di fibre tessili dotate di una elevata affinità verso i coloranti acidi o sostantivi per lana. Ad es. possono essere mescolati con polimeri di α -olefine (ad es. polipropilene) e la miscela ottenuta può essere estrusa allo stato fuso per ottenere fibre tessili facilmente tingibili, pur contenendo solo piccole quantità di poli-isopropenilpiridina (2-15%). Nei riguardi delle polivinilpiridine che, come è noto, trovano le medesime applicazioni nel campo delle fibre tessili, i polimeri delle isopropenilpiridine, in conseguenza di una minore basicità degli atomi di azoto piridinico, presentano una minore solubilità nei bagni acidi di tintura. Pertanto la fibra tessile, pur conservando le medesime proprietà ricettive verso i coloranti acidi, può essere preparata con un minore tenore di polimero piridinico.

Gli esempi che seguono hanno carattere illustrativo ma non limitativo.

ESEMPIO 1

In un pallone della capacità di cm^3 100, munito di imbuto gocciolatore, agitatore e bagno termostatico, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 0,35 di $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NMgBr}$ sospesi in cm^3 20 di toluolo anidro. Si riscalda il bagno termostatico a 45°C e, in agitazione, si introduce lentamente una soluzione di g 10 di 2-isopropenilpiridina in cm^3 di toluolo anidro. Si lascia in agitazione per 2 ore, quindi si versa il contenuto del pallone in cm^3 200 di HCl 5%. Si separa la soluzione acquosa e ad essa si aggiungono cm^3 200 di soluzione contenente 5% di NH_3 e 5% di NH_4Cl . Il polimero precipitato, in fiocchi bianchi, viene estratto con benzolo e quindi, dopo svaporamento della soluzione benzenica a piccolo volume, riprecipitato per aggiunta di n-eptano. Si ottengono così g 9,5 di polimero della 2-isopropenilpiridina sotto forma di polvere bianca, insolubile in etere e idrocarburi alifatici, solubile invece in idrocarburi aromatici, clorurati ed in alcoli. Per riscaldamento in capillare il polimero inizia a rammollire a circa 190°C. La viscosità intrinseca, misurata in dimetilformamide a 30°C, risulta essere di 0,1. Il polimero è lineare e presenta alta regolarità di struttura chimica come risulta dallo spettro infrarosso riportato nella fig. 1, in cui sulle ascisse sono riportate le lunghezze d'onda in microns (in basso) e i numeri d'onda in

90
95
100
105
110
115
120

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5000

632822

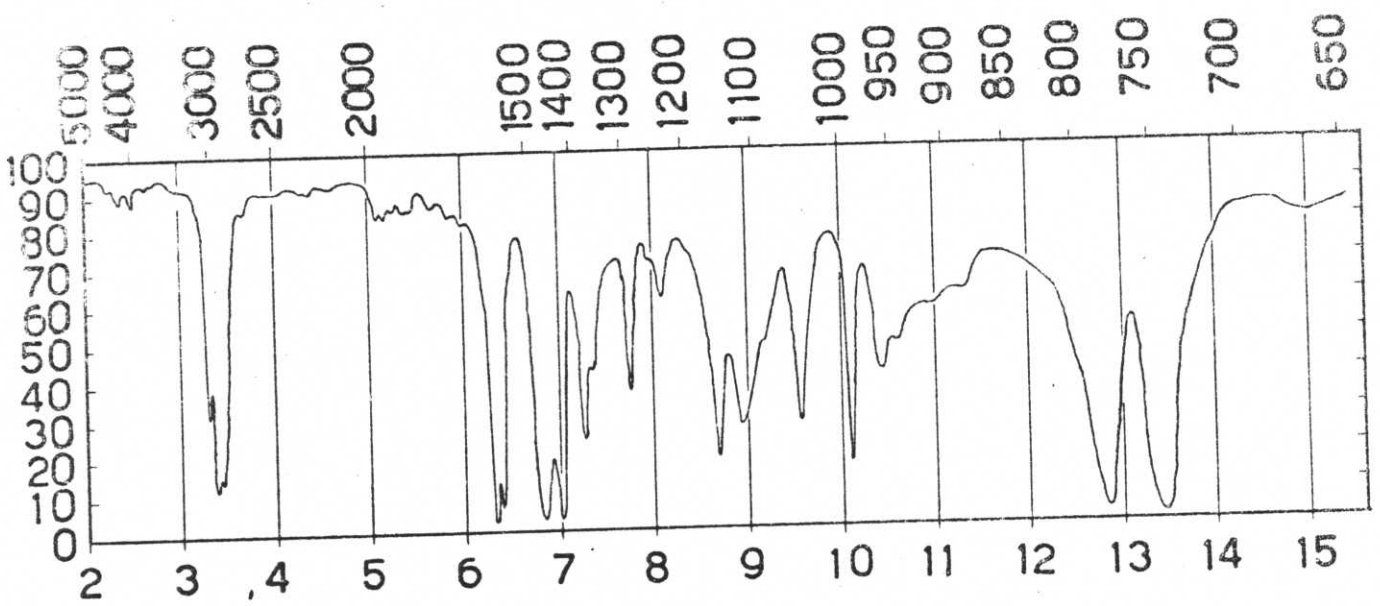


Fig.1

632822

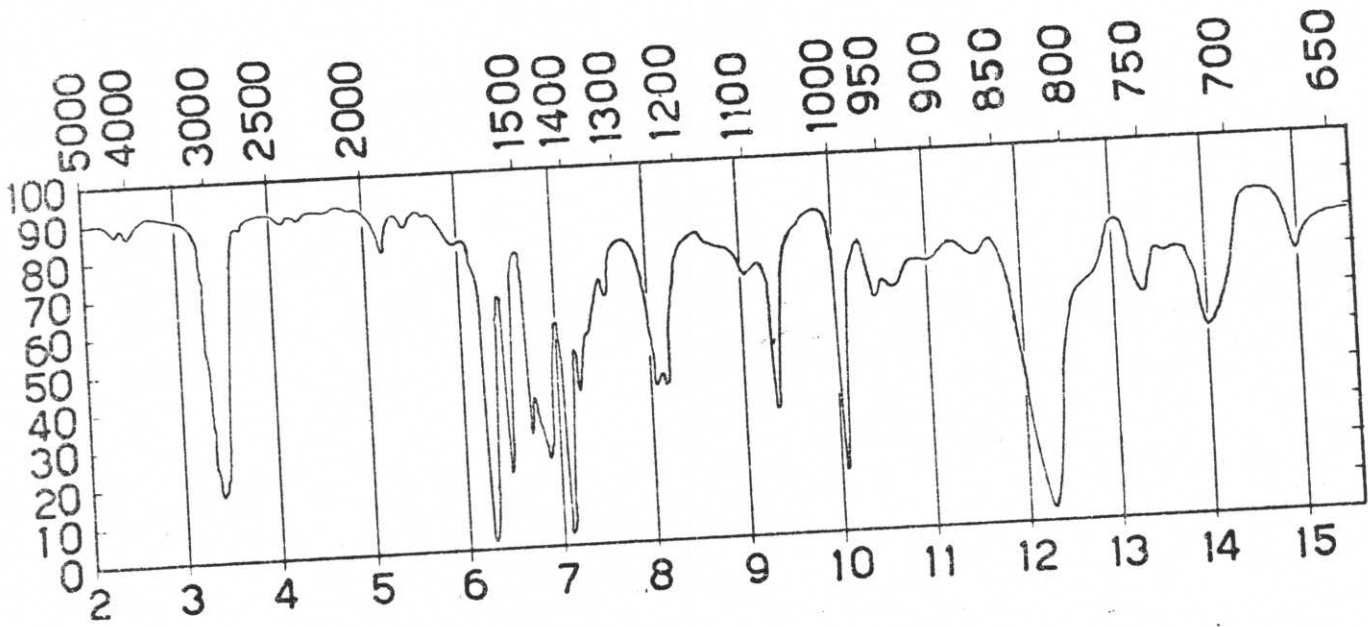


Fig.2

cm⁻¹ (in alto) e sulle ordinate la trasmissione %.

La poli(2-isopropenilpiridina) può essere impiegata per preparare una miscela costituita da 5% in peso di poli-(2-isopropenilpiridina) e 95% in in peso di polipropilene isotattico. Questa miscela, filata ad una temperatura di 220-240°C, e stirata secondo i procedimenti usati per la preparazione di fibre polipropileniche orientate, fornisce fibre tessili che, accanto alle eccellenti caratteristiche meccaniche delle fibre di polipropilene, presentano anche la caratteristica di una facile tingibilità con coloranti acidi e sostantivi per lana.

ESEMPIO 2

Procedendo come nell'esempio precedente, ma impiegando come catalizzatore g 0,3 di C₆H₅MgBr, si ottengono g 9,6 di polimero della 2-isopropenilpiridina, dotato di caratteristiche analoghe a quelle sopra indicate, e di una viscosità intrinseca di 0,15.

ESEMPIO 3

Procedendo come nell'esempio 1, ma impiegando come catalizzatore g 0,15 di Li-n-C₄H₉, si ottengono g 9,6 di poli-(2-isopropenilpiridina) dotata di caratteristiche analoghe a quelle sopra indicate.

ESEMPIO 4

In questo caso vengono polimerizzati g 10 di 4-isopropenilpiridina; impiegando g 0,35 di (C₂H₅)₂NMgBr, in un'apparecchiatura analoga a quella descritta nell'esempio 1, si ottengono g 6,5 di polimero bianco polverulento, avente una temperatura di rammollimento di 220-230°C. Le caratteristiche di solubilità sono simili a quelle della poli-(2-isopropenilpiridina), tranne che con acetone, nel quale la poli-(4-isopropenilpiridina) risulta completamente insolubile, mentre il polimero della 2-isopropenilpiridina rigonfia in acetone ed in parte va in soluzione. All'esame con i raggi X, il polimero della 4-isopropenilpiridina risulta altamente ordinato, seppure ancora amorfo. La linearità e regolarità di struttura chimica sono confermate anche dallo spettro infrarosso riportato nella fig. 2 dove sulle ascisse sono riportati in alto i numeri d'onda in cm⁻¹ e in basso le lunghezze d'onda in micron e sulle ordinate la trasmissione %. La viscosità intrinseca, misurata in dimetilformammide a 30°C, è di 0,12. Anche questo polimero può fornire, in miscela con polipropilene isotattico, fibre

tessili dotate di buone affinità con i coloranti acidi.

ESEMPIO 5

Si procede come nell'esempio 4, impiegando come catalizzatore g 0,2 di (C₂H₅)₂Be. Si ottengono g 7 di polimero della 4-isopropenilpiridina, avente viscosità intrinseca di 0,17.

ESEMPIO 6

Procedendo come nell'esempio 1, g 10 di 2-isopropenilpiridina vengono polimerizzati in presenza di g 0,8 di LiAl[N(C₆H₅)₂]₃H. O(C₂H₅)₂. Il polimero ottenuto presenta caratteristiche analoghe a quelle già descritte nell'esempio 1.

ESEMPIO 7

In questo caso, operando quanto descritto nell'esempio 4, vengono polimerizzati g 10 di 4-isopropenilpiridina impiegando come catalizzatore g 0,5 di LiAl[N(C₂H₅)₂]₃H. La viscosità intrinseca del polimero risulta essere di 0,11.

RIVENDICAZIONI

1. - Polimeri lineari testa-coda della 4-isopropenilpiridina, aventi struttura regolare e temperature di rammollimento comprese tra 200 e 240°C, insolubili in acetone bollente.

2. - Polimeri lineari testa-coda delle 2-isopropenilpiridina, aventi struttura regolare e temperature di rammollimento comprese tra 190 e 220°C, parzialmente solubili in acetone bollente.

3. - Procedimento per la preparazione di polimeri di isopropenilpiridine secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore costituito da composti di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico scelti tra i composti seguenti:

a) composti alchilici o arilici, compresi gli alchilidruri e gli alchil alogenuri, di metalli del 2° gruppo del sistema periodico, in particolare magnesio e berillio;

b) composti alchilici o arilici di metalli del 1° gruppo del sistema periodico;

c) idruri di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico;

d) composti di metalli del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico in cui sono presenti

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- legami tra metalli e gruppi organici attraverso atomi di azoto.
4. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da bromuro di magnesio dietilamide. 5
5. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da bromuro di fenilmagnesio. 10
6. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da litio-n-butile.
7. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da berillio dietile. 15
8. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da magnesio dietile.
9. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da litio-N-carbazile. 20
10. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da berillio-bis-(dimetilamide). 25
11. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da bromuro di magnesio-fenil-metilamide. 30
12. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da alluminio tris-(dimetilamide).
13. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da idruro di alluminio e litio. 35
14. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H}$. 40
15. - Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3\text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 45
16. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 0° e 60°C .
17. - Impiego dei polimeri secondo la rivendicazione 1 in miscela con polimeri di alfa olefine per la preparazione di fibre tignibili per filatura della miscela. 50

Allegati 2 fogli di disegni

Prezzo L. 200