

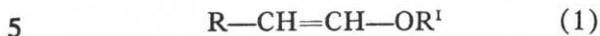
Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Mario Farina e Giancarlo Bressan

Data di deposito: 26 luglio 1960

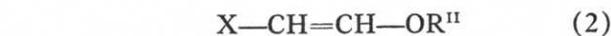
Data di concessione: 31 gennaio 1962

Copolimeri fra eteri insaturi ed eteri insaturi alogenati e metodo per la loro preparazione

La presente invenzione si riferisce a copolimeri di eteri insaturi compresi nella formula generale (1)



(in cui R rappresenta un atomo di idrogeno oppure un gruppo alchilico, aliciclico, arilico, aralchilico, eventualmente sostituito, avente da 1 a 16 atomi di carbonio, e R^I rappresenta un gruppo alchilico, aliciclico, arilico, aralchilico, eventualmente sostituito, avente da 1 a 16 atomi di carbonio) con eteri insaturi alogenati compresi nella formula generale (2)



(in cui X è un atomo di alogeno e R^{II} un gruppo alchilico, aliciclico, arilico, aralchilico, eventualmente sostituito, avente da 1 a 16 atomi di carbonio.)

Il presente trovato si riferisce inoltre ad un metodo per la preparazione dei suddetti copolimeri.

E' noto che gli eteri insaturi appartenenti alla classe dei vinil- e degli alchenil-eteri (compresi nella formula 1) e alla classe dei β-alogeno vinil eteri (compresi nella formula 2) hanno capacità di omeopolimerizzare in modo stereospecifico se posti in presenza di adatti catalizzatori ionici.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che è possibile copolimeriz-

zare, in presenza di opportuni catalizzatori, monomeri compresi nella formula (1) con monomeri compresi nella formula (2), ottenendo copolimeri ad alto peso molecolare aventi interessanti proprietà chimiche e fisiche, come ad esempio, la capacità di vulcanizzare.

Il fatto che si tratti realmente di copolimeri, e non di una miscela meccanica di omeopolimeri delle due specie, è chiaramente dimostrato dall'esame dei prodotti ai raggi X. Qualora infatti si sottoponga a polimerizzazione, nelle medesime condizioni qui indicate per la copolimerizzazione, uno dei due monomeri puri, si ottengono generalmente polimeri cristallini, a struttura isotattica nel caso dei vinil eteri, treodi-isotattica nel caso degli alchenil eteri trans e dei β cloro vinil eteri trans, ed eritro-di-isotattica nel caso dei β cloro vinil eteri cis, aventi ciascuno spettri di diffrazione ai raggi X caratteristici ed aspetto polverulento o fibroso.

I prodotti ottenuti invece per copolimerizzazione secondo il presente ritrovato sono parzialmente cristallini solo se uno dei monomeri (capace di dare omeopolimero cristallino) viene copolimerizzato assieme a piccole percentuali (ad es. inferiori al 5-10% in moli) dell'altro monomero, e risultano invece di aspetto gommoso, o addirittura oleoso, e amorfi ai raggi X per il rimanente campo di composizione del copolimero.

La copolimerizzazione può avvenire in

40

45

50

55

60

65

70

un campo di temperatura molto esteso compreso fra + 100° e — 120° C, preferibilmente fra + 20° e — 100° C.

5 Quali catalizzatori che possono venire usati secondo il procedimento oggetto del presente trovato sono i composti o le miscele di composti aventi attività catalitica cationica attenuata, scelti fra il gruppo consistente da alogenuri di boro eventualmente complessati, alogenuri di composti metallorganici di metalli appartenenti al II o III gruppo del Sistema periodico, alogeno-alcoolati e altri sali misti di metalli di transizione appartenenti al IV gruppo del Sistema periodico. Fra i composti che hanno mostrato una maggiore attività citiamo il fluoruro di boro eterato, l'alluminio dicloro monoetile, l'alluminio monocloro dietile, il dicloro dibutilato di titanio ed il dicloro diacetato di titanio.

20 La copolimerizzazione secondo il presente trovato viene effettuata preferibilmente in un solvente, inerte rispetto al sistema catalitico, ad esempio toluolo, eptano o altri idrocarburi a basso punto di ebollizione.

25 Quando si usa come catalizzatore il fluoruro di boro eterato, si possono usare come solventi anche altri composti organici, come ad esempio gli eteri e gli esteri.

30 Il catalizzatore viene normalmente aggiunto ad una soluzione dei due monomeri precedentemente preparata e tenuta alla temperatura voluta. Si può però invertire l'ordine di aggiunta, facendo arrivare il monomero nella soluzione del catalizzatore.

40 E' noto che la composizione del copolimero, a causa della diversa reattività relativa dei due monomeri, è in generale diversa da quella della miscela dei monomeri di partenza e che tale composizione varia generalmente col procedere della conversione. Gli esempi che riportiamo mostrano che il monomero non clorurato è notevolmente più reattivo di quello clorurato. E' perciò necessario, qualora si voglia ottenere un copolimero di composizione prefissata, impiegare una miscela avente un contenuto in monomero clorurato superiore a quello corrispondente al tenore voluto per tale monomero nel copolimero. La composizione della miscela di monomeri che in condizioni stazionarie dà un copolimero di composizione voluta può venire facilmente calcolata qualora vengano determinate sperimentalmente le reattività relative r_1 e r_2 dei singoli monomeri.

60 Per ottenere, operando in modo discon-

tinuo, un copolimero di composizione omogenea, è conveniente iniziare la reazione con una soluzione assai ricca in monomero clorurato e quindi aggiungere progressivamente una miscela di monomeri in quantità corrispondenti per ciascun monomero a quella polimerizzata nello stesso tempo; ciò equivale ad aggiungere una miscela dei due monomeri di composizione e di peso uguale a quella del copolimero formatosi. Un simile modo di operare può essere realizzato conoscendo i parametri cinetici della reazione.

75 Operando in modo continuo è più facile realizzare delle condizioni stazionarie e ottenere un copolimero omogeneo.

80 A causa della stereoisomeria geometrica di alcuni dei monomeri cui si riferisce il presente trovato, vari tipi di copolimero sono possibili a seconda delle diverse combinazioni impiegate. Gli alchenil eteri e i β -alogeno vinil eteri esistono infatti nelle forme cis e trans, ben separabili e caratterizzabili. Si devono perciò prendere in considerazione tutte le combinazioni possibili dei copolimeri dei vinil eteri e degli alchenil eteri (nelle due serie cis e trans) sia con i β -alogeno vinil eteri cis che con gli isomeri trans, come pure con la miscela grezza cis-trans ottenuta direttamente dalla sintesi.

Fra i composti che possono essere presi in esame citiamo a titolo esemplificativo e non limitativo i seguenti:

95 *Composti compresi nella formula (1):* vinil metil etere, vinil etil etere, vinil propil etere, vinil isopropil etere, vinil butil etere, vinil isobutil etere, vinil cicloesil etere, vinil fenil etere, vinil benzil etere e i termini superiori; le due serie cis e trans (o le loro miscele) del propenil metil etere, propenil etil etere, propenil propil etere, propenil isopropil etere, propenil butil etere, propenil isobutil etere, propenil fenil etere, propenil cicloesil etere, propenil benzil etere, butenil metil etere, butenil etil etere, butenil butil etere, butenil isobutil etere, cicloesil metossi etilene, fenil metossi etilene, benzil metossi etilene.

110 *Composti compresi nella formula (2):* le due serie cis e trans (o loro miscele) di β cloro vinil metil etere, β cloro vinil etil etere, β cloro vinil propil etere, β cloro vinil isopropil etere, β cloro vinil butil etere, β cloro vinil isobutil etere, β cloro vinil fenil etere, β cloro vinil cicloesil etere, β cloro vinil benzil etere, β bromo vinil metil etere, β bromo vinil etil etere, β bromo vinil butil etere, β bromo vinil isobutil etere, β iodo vinil metil etere, β iodo 120

vinil butil etere, β iodo vinil isobutil etere.

5 Le proprietà chimiche e fisiche dei copolimeri variano, oltre che al variare del gruppo alcossile, dell'atomo di alogeno e della configurazione dei monomeri, anche al variare del rapporto fra unità monomeriche del tipo (1) e del tipo (2) nel copolimero. A seconda dei rapporti usati, si passa infatti da prodotti aventi le caratteristiche dell'omeopolimero di un tipo, a prodotti amorfi con proprietà totalmente diverse, e prodotti con le caratteristiche dell'altro omeopolimero.

10 I copolimeri che sono di maggiore interesse pratico sono quelli a contenuto in cloro moderatamente basso, sotto al 10% in peso (preferibilmente dell'1-5%) corrispondenti ad una frazione di unità monomeriche derivate dai monomeri compresi nella formula generale (2) nel polimero inferiore al 20-30% (preferibilmente tra 1% e 10%).

15 E' verosimile che tali prodotti, anche se talvolta amorfi, contengono ancora una struttura regolare rispetto ai gruppi alcossilici.

20 In particolare, i copolimeri vinil etere- β cloro vinil etere con uguali sostituenti alcossilici (che possono essere considerati derivati dall'omeopolimero del vinil etere per sostituzione di un atomo di idrogeno appartenenti a uno o più gruppi -CH₂- in catena, con un atomo di cloro) presentano sugli analoghi composti, ottenuti per clorurazione a secco o in soluzione del corrispondente poli-(vinil etere), notevoli differenze quali la presenza di atomi di cloro solo nella catena principale e quindi una più regolare distribuzione di tali atomi nel polimero.

40 La viscosità intrinseca (e quindi il peso

molecolare medio) dei copolimeri possono venire aumentati sensibilmente abbassando ulteriormente la temperatura di polimerizzazione o diminuendo in altro modo la velocità di polimerizzazione. 45

I copolimeri clorurati ottenuti secondo il presente ritrovato rappresentano una nuova classe di prodotti di notevole interesse tecnico. Essi possono infatti subire i processi di vulcanizzazione propri dei polimeri clorurati e venire convertiti in prodotti elastici di ottime caratteristiche meccaniche (carico di rottura ed allungamento elastico elevati) largamente impiegabili nelle più diverse applicazioni tecniche, presentando, rispetto alle gomme diolefiniche, una maggiore stabilità e resistenza, in particolare all'invecchiamento per opera degli agenti atmosferici. 50 55 60

ESEMPI

In un provettone asciutto si introducono in atmosfera di azoto le soluzioni dei monomeri; quindi, dopo aver portato alla temperatura voluta, si aggiunge sotto azoto la soluzione o la sospensione del catalizzatore. Si osserva normalmente un notevole sviluppo di calore. Dopo aver tenuto in temperatura per il tempo richiesto, si versa il contenuto del provettone in metanolo, da cui coagula il polimero che viene seccato a lungo sotto vuoto a temperatura moderata e pesato. I dati quantitativi sono riportati in tabella. (legenda f_A , f_B = frazione molare rispettivamente del monomero A e B, nella soluzione iniziale; 70 75 80

F_B = frazione molare di unità monomeriche B nel polimero;

$[\eta]$ determinata a 30° C in toluolo, valori espressi in $\times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$).

M O N O M E R I O

Esempio	Monomero A	g	f _A %	Monomero B	g	f _B %	solvente
1	vinil isobutil etere	1,0	28	β cloro vinil isobutil etere	3,4	72	toluolo
2	viinl isobutil etere	2,0	51	β cloro vinil isobutil etere	2,55	49	»
3	viinl isobutil etere	3,0	70	β cloro vinil isobutil etete	1,7	30	»
4	viinl isobutil etere	4,0	86	β cloro vinil isobutil etere	0,85	14	»
5	vinil butil etere	2,0	89	β cloro vinil butil etere cis	0,35	11	»
6	vinil butil etere	2,0	80	β cloro viinl butil etere cis	0,70	20	»
7	vinil butil etere	2,0	66	β cloro vinil butil etere cis	1,40	34	»
8	vinil butil etere	0,5	20	β cloro vinil butil etere cis	2,75	80	»
9	vinil isobutil etere	3,5	93	β cloro vinil isobutil etere trans	0,35	7	»
10	vinil isobutil etere	6,0	81	β cloro vinil isobutil etere cis	1,9	19	»
11	metil isobutossi etilene cis	3,0	88	β cloro vinil isobutil etere trans	0,5	12	»
12	metil isobutossi etilene trans	0,85	87	β cloro vinil isobutil etere trans	0,15	13	»
13	metil isobutossi etilene trans	1,20	78	β cloro vinil isobutil etere cis	0,4	22	»
14	metil isobutossi etilene cis	3,05	79	β cloro vinil isobutil etere cis	0,95	21	»
15	vinil butil etere	2,0	80	β cloro vinil butil etere cis	0,70	20	»
16	vinil isobutil etere	3,0	80	β cloro vinil isobutil etere cis	1,0	20	»
17	vinil isobutil etere	3,0	81	β cloro vinil isobutil etere cis	0,95	19	»
18	vinil isobutil etere	4,0	84	β cloro vinil isobutil etere cis	1,0	16	»
19	vinil isobutil etere	4,0	84	β cloro vinil isobutil etere cis	1,0	16	dietil etere
20	vinil isobutil etere	4,0	84	β cloro vinil isobutil etere cis	1,0	16	etile acetato
21	vinil isobutil etere	5,6	84	β cloro vinil isobutil etere cis	1,4	16	eptano
22	vinil isobutil etere	34,4	84	β cloro vinil isobutil etere cis	8,6	16	toluolo

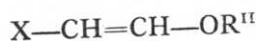
Condizioni di polimerizzazione					P O L I M E R O					
cm ³	Catalizzatore	cm ³	t °C	durata h min.	g	Conversione % in peso	Cl nel polimero % in peso	F _B %	[η]	Esempio
55	Al Cl ₂ C ₂ H ₅	0,1	-75	0,45	0,29	6,5	10,4	32	n.d.	1
55	»	0,1	-75	0,45	0,50	11	5,9	17	»	2
55	»	0,1	-75	0,45	1,27	27	2,1	6	0,27	3
55	»	0,1	-75	0,45	1,86	38,5	1,1	3	0,3	4
30	»	0,05	-75	0,15	1,11	47	0,7	2	n.d.	5
30	»	0,05	-75	0,30	0,91	34	1,0	3	»	6
30	»	0,05	-75	1,15	0,83	25	2,0	6	»	7
30	»	0,05	-75	2,30	0,06	2	11,0	35	»	8
45	»	0,05	-75	0,20	2,38	62	0,15	0,5	»	9
45	»	0,05	-75	0,30	3,65	46	2,5	7	»	10
45	»	0,05	-75	2,20	2,8	80	0,2	0,6	»	11
25	»	0,05	-75	2,30	0,72	72	0,3	1,0	0,23	12
25	»	0,05	-75	2,30	1,35	84	4,25	14	0,28	13
45	»	0,05	-75	2	2,88	72	0,4	1,3	n.d.	14
40	B F ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O	0,2	-75	1,15	2,13	79	3,6	10	0,29	15
20	TiCl ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	0,5	+20	15	0,48	12	3,0	9	n.d.	16
30	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,1	-40	20	1,55	39	2,4	6,5	0,21	17
30	BF(C ₂ H ₅) ₂ O	0,1	+20	80	3,1	62	3,3	9,3	n.d.	18
30	»	0,1	+20	80	0,6	12	3,7	10,7	»	19
25	Al Cl ₂ C ₂ H ₅	0,1	-75	0,50	1,75	35	2,3	6,3	»	20
25	»	0,1	-90	0,30	3,1	44	2,2	6	0,36	21
250	»	0,8	-75	19	30,6	72	2,4	6,7	0,27	22

RIVENDICAZIONI

5 1. - Copolimeri di eteri insaturi compresi nella formula (1)



10 (in cui R rappresenta un atomo di idrogeno oppure un gruppo alchilico, arilico, aliciclico o aralchilico, eventualmente sostituito ed avente da 1 a 16 atomi di carbonio; R^I rappresenta un gruppo alchilico, aliciclico, arilico, aralchilico, eventualmente sostituito ed avente da 1 a 16 atomi di carbonio) con eteri insaturi alogenati compresi nella formula generale (2)



20 (in cui X è un atomo di alogeno ed R^{II} rappresenta un gruppo alchilico, aliciclico, arilico, aralchilico, eventualmente sostituito ed avente da 1 a 16 atomi di carbonio.

25 2. - Copolimero secondo rivendicazione 1, in cui le unità monomeriche derivate dai monomeri compresi nella formula (2) sono presenti nel copolimero per una frazione molare inferiore al 30%.

30 3. - Copolimero secondo rivendicazione 2, in cui le unità monomeriche derivate dai monomeri compresi nella formula (2) sono presenti nel copolimero per una frazione molare compresa tra 1% e 10%.

35 4. - Copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 3 in cui X rappresenta cloro.

40 5. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui R rappresenta un radicale metilico.

40 6. - Copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui R^I rappresenta un radicale butilico.

45 7. - Copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 4, in cui R^I rappresenta un radicale isobutilico.

8. - Copolimeri secondo rivendicazioni precedenti in cui R^{II} rappresenta un radicale butilico.

50 9. - Copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 7, in cui R^{II} rappresenta un radicale isobutilico.

10. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4, fra vinilisobutiletere e β-cloro vinil isobutiletere.

55 11. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4, fra vinil isobutiletere e β-cloro vinil isobutiletere cis.

60 12. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4 fra vinil isobutiletere e β-cloro vinil isobutil etere trans.

13. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4 fra vinil butiletere e β-cloro vinil butiletere cis.

14. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4 fra metil isobutossi etilene cis e β-cloro vinil isobutiletere cis. 65

15. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4, fra metil isobutossi etilene cis e β-cloro vinil isobutiletere trans. 70

16. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4, fra metil isobutossi etilene trans e β-clorovinil isobutil etere trans. 75

17. - Copolimero secondo rivendicazioni 1 a 4, fra metil isobutossi etile trans e β-cloro vinil isobutil etere cis. 80

18. - Procedimento per la preparazione di copolimeri di eteri insaturi compresi nella formula generale (1) con eteri insaturi alogenati compresi nella formula generale (2), caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione tra i due monomeri viene effettuata ad una temperatura compresa tra +100° C e -120° C in presenza di un catalizzatore a base di almeno un composto scelto nel gruppo consistente da alogenuri di boro eventualmente complessati, alogenuri di composti metallorganici di metalli appartenenti al II e III gruppo del sistema Periodico, e alogeno-alcoolati di metalli di transizione appartenenti al IV gruppo del sistema Periodico. 85

19. - Procedimento secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra +20° C e -100° C. 90

20. - Procedimento secondo rivendicazioni 18 e 19, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente inerte rispetto al sistema catalitico scelto nel gruppo consistente di idrocarburi alifatici o aromatici, esteri e eteri. 95

21. - Procedimento secondo rivendicazione 20, caratterizzato dal fatto che il solvente inerte viene scelto nella classe consistente da toluolo, eptano, dietil etere e etile acetato. 100

22. - Procedimento secondo rivendicazioni 18 a 21, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il dicloruro di alluminio monoetile. 105

23. - Procedimento secondo rivendicazioni 18 a 21, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il composto avente la formula BF₃(C₂H₅)₂O. 110

24. - Procedimento secondo rivendicazioni 18 a 21, caratterizzato dal fatto che quale composto viene impiegato il composto avente la formula TiCl₂(OC₄H₉)₂. 115

25. - Articoli vulcanizzati derivati da copolimeri secondo rivendicazione 1. 120

Prezzo L. 200