

sterica molto regolare tale da presentare una cristallinità molto alta all'esame coi raggi X, anche nel caso di polveri non orientate.

5 La possibilità di ottenere una così vasta serie di prodotti, ciascuno dei quali avente caratteristiche particolari, sia sul piano chimico e fisico che su quello applicativo e tecnico, è un indice del grande
10 valore della scoperta della polimerizzazione stereospecifica degli esteri insaturi aventi due doppi legami coniugati, che formano l'oggetto del presente ritrovato.

15 Alcune delle diverse forme possibili sono state ora da noi ottenute usando i diversi stereoisomeri puri dei monomeri compresi nella formula generale (1). Per composti con due doppi legami coniugati
20 aventi i due sostituenti in 1 diversi fra loro e i sostituenti in 4 pure diversi fra loro, sono possibili infatti, come è noto, quattro stereoisomeri, in alcuni casi tutti stabili e separabili. Ad esempio l'acido
25 $\text{CH}_3\text{-CH-CH-CH-CH-COOH}$ nella forma comunemente ottenuta possiede una configurazione trans-trans, ma sono pure noti gli isomeri cis-trans, trans-cis e cis-cis.

30 Un oggetto del presente ritrovato è un procedimento per ottenere certi polimeri delle forme indicate usando catalizzatori di tipo anionico, e più particolarmente composti metallo-organici e idruri di metalli appartenenti al I ed al II gruppo
35 del sistema periodico.

Fra detti composti i più attivi si sono dimostrati i composti del litio e particolarmente i litio-alchili.

40 La quantità necessaria di catalizzatore presente nel mezzo di reazione per ottenere una rapida polimerizzazione può variare entro ampi limiti.

50 Secondo la presente invenzione, si opera generalmente in atmosfera di gas inerte ed in solventi anidri, come idrocarburi od eteri (fra i quali citiamo ad esempio: toluolo, eptano, dietiletere e dietilenglicol dietiletere) a temperature fra $+100^\circ$ e -120°C , preferibilmente tra
55 $+20^\circ$ e -100°C .

Come composti polimerizzabili citiamo a titolo esemplificativo ma non limitativo gli esteri metilici, etilici, propilici, isopropilici, butilici, isobutilici, sec. butilici, terz. butilici, amilici, isoamilici, neopentilici, cicloesilici, benzilici, dei seguenti acidi butadien-1-carbossilici:

60 1-carbossi-butadiene, 1-metil-1-carbossi-butadiene, 4-metil-1-carbossi-butadiene (acido sorbico), 1,4-dimetil-1-carbossi-buta-

diene (= α metil sorbico), 2,4-dimetil-1-carbossi-butadiene, 1,2,4-trimetil-1-carbossi-butadiene, 2,3,4-trimetil-1-carbossi-butadiene, 4-fenil-1-carbossi-butadiene, 1-metil-4-fenil-1-carbossi-butadiene, 2-metil-4-fenil-1-carbossi-butadiene, 1,2-dimetil-4-fenil-1-carbossi-butadiene. 65

I polimeri ottenuti usando i catalizzatori e le condizioni di polimerizzazione sopra indicate, sono costituiti da polimeri lineari ad alto peso molecolare, corrispondente a viscosità intrinseche, determinate in tetralina a 135°C , che possono superare l'unità (in X 100 cm^3/g). 70

75 Tali polimeri si formano con un concatenamento 1,4, e mostrano all'esame infrarosso essenzialmente una struttura trans del doppio legame residuo. All'esame ai raggi X presentano tutti una elevata cristallinità che è indice di una alta regolarità sterica non limitata soltanto alla configurazione del doppio legame. Si deve perciò ammettere l'esistenza di una regolarità della configurazione sterica dei due atomi di carbonio asimmetrici presenti nella catena per ogni unità monomericale. 80

85 E' importante osservare che il polimero contiene degli atomi di carbonio che sono tipicamente asimmetrici, la cui asimmetria è dovuta alla diversità dei gruppi immediatamente adiacenti all'atomo di carbonio considerato. Tale asimmetria, è presente anche in catene considerate di lunghezza infinita, a differenza di quello che avviene nelle poli- α -olefine isotattiche, è non è da attribuirsi, come in questo ultimo caso, alla differenza di lunghezza e-o di configurazione dei due tratti di catena legati all'atomo considerato. 90

95 I polimeri ottenuti secondo questo ritrovato presentano tre centri di stereoisomeria e la massima regolarità sterica è ottenuta solo nel caso che tutti tali centri si trovino ciascuno nella stessa configurazione sterica in unità monomeriche successive almeno per lunghi tratti della catena. 100

105 L'esame coi raggi X effettuato su diversi polimeri ottenuti secondo questo ritrovato a partire da esteri dell'acido sorbico ha permesso di determinare un periodo di identità di $-4,8\text{\AA}$ che corrisponde a quello del polibutadiene 1,4-trans. Mediante tale esame si è stabilito che la regolarità sterica degli atomi di carbonio asimmetrici (o per lo meno di quelli che presentano il sostituito di maggiori dimensioni) è di tipo isotattico. Infatti 110
115

se essa fosse di tipo sindiotattico si dovrebbe ritrovare un periodo di identità almeno doppio rispetto a quello corrispondente all'unità monomerica.

5 Una alta cristallinità è stata riscontrata anche per il polimero dell'estere metilico del 4-fenil-1-carbossi butadiene (acido β -stiril acrilico). In questo caso entrambi i gruppi laterali degli atomi di carbonio asimmetrici presentano notevoli dimensioni e la cristallinità dimostra che entrambi gli atomi di carbonio asimmetrici posseggono una struttura stereoregolare. Questi polimeri rappresentano perciò il primo caso conosciuto di polimeri tri-tattici: estendendo ad essi la nomenclatura proposta per i polimeri di-tattici si potrà chiamare tali polimeri come eritro o treo di-iso-trans tattici.

20 Questa nuova classe di polimeri tri-tattici comprende un grandissimo numero di polimeri che differiscono come si è già accennato per la natura dei sostituenti. I polimeri oggetto del presente trovato differiscono fra loro per le diverse proprietà fisiche, ad esempio la temperatura di fusione e la solubilità; analogamente quanto si osserva per le poli-olefine, non sempre un aumento del peso molecolare del sostituente porta ad un aumento della temperatura di fusione e una diminuzione della solubilità. Infatti nel caso di sostituenti R VI a catena lineare l'aumento del peso molecolare del sostituente provoca un abbassamento della temperatura di fusione dovuto alla mobilità della catena del sostituente che agisce come un plastificante chimicamente legato alla macromolecola.

40 I polimeri oggetto del presente trovato avente un grado maggiore di cristallinità possono venire separati da quelli aventi cristallinità e peso molecolare inferiore e struttura a steseblocchi mediante estrazione selettiva con solventi.

I polimeri ottenuti dai monomeri compresi nella formula generale (1) presentano la caratteristica di contenere due gruppi funzionali reattivi, il gruppo carbossilico esterificato e il doppio legame olefinico e sono perciò passibili di reazione su entrambi i gruppi citati.

Essi si comportano di per sè come dei polimeri termoplastici, che possono essere stampati più volte (il processo di fusione essendo reversibile) estrusi in fibre orientabili per stiro, e subire la comune lavorazione dei polimeri termoplastici.

Se si aggiungono però degli iniziatori di natura radicalica, da soli o in presen-

za di altri monomeri, si può ottenere una reticolazione per polimerizzazione o copolimerizzazione nel doppio legame formando dei poliesteri insolubili e termoidurenti.

Un altro metodo di reticolazione si può ottenere per azione sul gruppo carbossilico mediante aggiunta di alcoli polifunzionali o dei relativi ossidi (ad esempio glicol etilenico, ossido di etilene, ecc.) preferibilmente in presenza di catalizzatori di transesterificazione.

La presenza di gruppi carbossilici impartisce a tali polimeri proprietà adesive e ciò può consentire di usarli sia da soli che in miscela per la fabbricazione di vernici. Inoltre questi gruppi di natura polare impartiscono o migliorano l'affinità del polimero verso i coloranti.

I poliesteri sia termoplastici che reticolati possono essere saponificati a poli acidi in ambiente alcalino. Tali poli acidi (1) sono facilmente salificabili, ad esempio si sciolgono in soluzione acquosa alcalina e mostrano un notevole potere tensio-attivo, mentre quelli derivati da poliesteri reticolati possono venire usati come resine scambiatrici di ioni di tipo cationico.

Nelle figure allegate sono indicati gli spettri di polveri a raggi X (Cu K α) registrato con contatore Geiger. In ordinata vengono riportate le intensità relative e in ascisse l'angolo 2θ .

I seguenti esempi sono illustrativi, ma non limitativi:

ESEMPIO 1

In un provettone asciutto si introducono sotto azoto 9,6 g di metil sorbato (trans-trans 4-metil-1-carbometossi-butadiene) purificato per distillazione su BaO e 40 cm³ di toluolo anidro. Dopo aver raffreddato a -70°C si pipettano 2 cm³ di una soluzione di litio butile in pentano (6 millimoli). Si tiene a -40°C per 16 ore, quindi si coagula con metanolo. Il prodotto viene lavato con metanolo ed essiccato.

Resa g 8,1. Il polimero risulta cristallino all'esame ai raggi X, (fig. A). (M) in tetralina a $135^{\circ}\text{C} = 0,5 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$; punto di fusione 210°C (determinato al microscopio polarizzatore).

Sottoposto ad estrazione con solventi bollenti in estrattori tipo Kumagawa, si ottengono le seguenti frazioni:

7% di estratto acetone, cristallino, punto di fusione 155°C .

2% estratto etereo cristallino

(M) = 0,15

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

0% estratto eptanico

Il polimero altamente cristallino res-
duo rigonfia e viene parzialmente sciolto
sia dal benzolo che dal tetracloruro di
5 carbonio.

ESEMPIO 2

Si opera secondo quanto descritto nel-
l'esempio 1, ma con 4,75 g di etil sorbato
in 20 cm³ di toluolo e 6,6 millimoli di
10 litio butile, ad una temperatura di -40°C
Dopo 12 ore, si ottengono g 3,3 di poli-
mero cristallino (figura B) avente una
[η] = 0,22, punto di fusione 172°C.

ESEMPIO 3

15 Si opera come in 1, ma con 3,8 g di
isopropil sorbato in 20 cm³ di toluolo ani-
dro e 5 millimoli di litio butile, tempera-
tura - 70°C. Durata 12 ore.

Si ottengono g 0,46 di polimero cri-
20 stallino (fig. C), [η] = 1,15.

ESEMPIO 4

25 Si opera come in 1, ma con 5,2 di butil
sorbato in 30 cm³ di toluolo, 6 millimoli
di litio butile, temperatura -70°C. Du-
rata 12 ore.

Si ottengono g 3,6 di polimero cristal-
lino (fig. D) solubile in CCl₄. [η] = 1,05.

ESEMPIO 5

30 Si opera come in 1, ma con 4,8 g di
isobutil sorbato in 20 cm³ di toluolo, 6,6
millimoli di litio butile, temperatura
-40°C. Durata 12 ore.

Si ottengono g 2,4 di polimero cristal-
lino (fig. E) avente una [η] = 0,80.

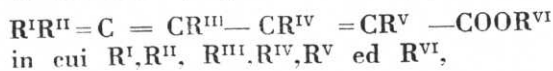
ESEMPIO 6

35 Si opera come in 1 ma con 2 g di β
stiril acrilato di metile cristallizzato da
normale eptano (4-fenil-1-carbometossi-
butadiene) in 30 cm³ di toluolo in pre-
40 senza di 10 millimoli di litio butile. Du-
rata 12 ore, temperatura -40°C.

Si ottengono 0,21 g di polimero cristal-
lino (fig. F) con punto di fusione > 230
gradi C.

ESEMPIO 7

45 Si opera come in 1, ma con 4,8 g di



50 uguali o diversi fra loro, sono idrogeno
o un radicale scelto nel gruppo consi-
stente da alchile, cicloalchile, arile, aral-
chile, eventualmente sostituito contenen-
te da 1 a 16 atomi di carbonio.

55 2) Polimeri secondo rivendicazione 1, in
cui R^{II}, R^{III}, R^{IV} ed R^V sono idrogeno.

3) Alti polimeri stereoregolari secondo
rivendicazione 2, aventi concatenamento
1,4 nella catena principale ed atomi di
60 carbonio tipicamente asimmetrici con

butil sorbato, 20 cm³ di n-eptano anidro,
5 millimoli di litio butile; temperatura
-70°C, durata 12 ore.

Si ottengono g 2,16 di polimero cristal-
lino che all'esame ai raggi X risulta iden-
tico a quello dell'esempio 4. [η] = 0,56.

ESEMPIO 8

70 Si opera come in 1, ma con 4,8 g di
butil sorbato, 20 cm³ di dietilenglicol die-
til etere anidro, 13 millimoli di litio bu-
tile, temperatura - 60°C. Durata 12 ore.
Il polimero g 0,5 risulta identico, all'esa-
me ai raggi, X a quello ottenuto nello
esempio 4.

ESEMPIO 9

75 Si opera come in 1, ma con 3,8 g di
butil sorbato, 20 cm³ di dietil etere ani-
dro, 6,6 millimoli di litio butile; tempe-
ratura -60°C, durata 12 ore. Si ottengono
g 2,5 di polimero che all'esame ai raggi
80 X risulta identico a quello ottenuto nel-
l'esempio 4.

ESEMPIO 10

85 2 g di poli butilsorbato cristallino ven-
gono sciolti a caldo in 60 cm³ di acetone.
Si aggiunge a gocce una soluzione di 4 g
di KO in 10 cm³ di alcool etilico. Dopo
poco tempo precipita una polvere costi-
tuita dal sale sodico del polimero dell'a-
cido sorbico. Il poli-sale è solubile in H₂O
90 e dalla soluzione acquosa il poli-acido
può venir separato per acidificazione con
HCl. Il poli-acido è solubile in soluzione
acquosa alcalina, in metanolo ed acetone,
mentre risulta poco solubile in acqua e
95 in benzolo. Lo spettro infrarosso del pro-
dotto insolubile in benzolo corrisponde a
quello di un poli-acido insaturo con con-
figurazioni trans del doppio legame.

RIVENDICAZIONI

1) Polimeri aventi alta regolarità di
struttura di esteri ed acidi insaturi con-
tenenti almeno due doppi legami olefini-
ci coniugati compresi nella formula ge-
105 nerale (1)

configurazione sterica regolare.

4) Alti polimeri secondo rivendicazio-
ne 3, contenente insaturazioni di tipo
trans nella catena principale.

5) Polimeri cristallini secondo rivendi-
cazioni 2 a 4, in cui R^I è idrogeno o un
115 radicale scelto nel gruppo consistente di
metile e fenile.

6) Polimeri cristallini secondo rivendi-
cazioni 2 a 4 in cui R^{VI} è scelto nel
gruppo consistente di metile, etile, iso-
120

propile, butile e isobutile.

- 7) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'estere metilico dell'acido sorbico.
- 5 8) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'estere etilico dello acido sorbico.
- 9) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'estere isopropilico dell'acido sorbico.
- 10 10) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'estere butilico dell'acido sorbico.
- 15 11) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'estere butilico dell'acido sorbico. 45
- 11) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'estere isobutilico dell'acido sorbico.
- 12) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura del β -stiril acrilato di metile. 50
- 13) Polimero cristallino ad alta regolarità di struttura dell'acido sorbico.
- 14) Sali metallici di polimeri ad alta regolarità di struttura dell'acido sorbico. 55
- 15) Procedimento per ottenere i polimeri derivati da monomeri compresi nella formula generale.
- $$R^I R^{II} C = CR^{III}, R^{IV}, R^V \text{ ed } R^{VI},$$
- $$\text{In cui } R^I, R^{II}, R^{III} - CR^{IV} = CR^V - COOR^{VI}$$
- 60
- 20 hanno il significato detto nella rivendicazione 1, e R VI è un radicale scelto nel gruppo consistente da alchile, arile, aralchile, eventualmente sostituito, contenente da 1 a 16 atomi di carbonio, caratterizzato dal fatto che un monomero 25
avente la detta formula generale viene polimerizzato ad una temperatura compresa tra +100°C e -120°C in presenza di un catalizzatore a base di un idruro o di un composto metallorganico di un metallo appartenente al I o al II gruppo del sistema periodico.
- 30 16) Procedimento secondo rivendicazione 15) in cui si impiega quale catalizzatore un composto metallorganico del litio.
- 35 17) Procedimento secondo rivendicazione 16) in cui quale composto di litio viene impiegato il litio butile.
- 40 18) Procedimento secondo rivendicazioni 15 a 17, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra +20° e -100°C.
- 19) Procedimento secondo rivendicazioni 15 a 18, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente scelto nel gruppo consistente da idrocarburi ed eteri. 65
- 20) Procedimento secondo rivendicazione 19 in cui il sorvente è scelto nel gruppo consistente da toluolo, eptano, dietilere e dietilenglicoldietilere. 70
- 21) Materiali termoplastici contenenti polimeri secondo rivendicazione 1.
- 22) Materiali termoindurenti contenenti polimeri secondo rivendicazione 1. 75
- 23) Vulcanizzati da polimeri secondo rivendicazione 1.
- 24) Resine scambiatrici di ioni costituite da poliacidi secondo rivendicazione 1. 80
- 25) Sostanze a potere tensioattivo contenenti sali dei poliacidi di cui alla rivendicazione 1. 85

Prezzo L. 200