

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 634973

Classe

U 320

C08f

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Gino Dall'Asta

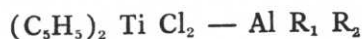
Data di deposito: 2 agosto 1960

Data di concessione: 24 febbraio 1962

Polimerizzazione stereospecifica di vinil eteri

Il presente trovato si riferisce ad un procedimento di polimerizzazione stereospecifica di vinil eteri con catalizzatori del tipo cationico. Procedimenti di preparazione di alti polimeri lineari cristallini di vinil eteri, per polimerizzazione del monomero in presenza di opportuni sistemi catalitici, sono noti.

Uno di detti sistemi catalitici è costituito da complessi metallorganici corrispondenti alla formula:



in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici o atomi di idrogeno.

Un altro tipo di sistema catalitico noto, atto a promuovere la polimerizzazione degli alchenil eteri era costituito da composti del tipo «Friedel-Crafts modificato» che comprendevano composti alogenati di metalli polivalenti come alluminio, titanio tetravalente, stagno tetravalente, vanadio tetra e penta valente, cromo trivalente e ferro trivalente.

In questi composti alogenati le valenze primarie dell'atomo metallico centrale sono saturate solo in parte da atomi di alogeno, mentre le altre valenze sono legate anch'esse, con legami σ , a gruppi organici.

La presenza di questi gruppi organici nelle molecole dei composti impiegati come catalizzatore, determina una moderazione dell'attività catalitica cationica rendendola inferiore a quella degli alogenuri ad alta valenza dello stesso metallo.

Così ad esempio, mentre impiegando alluminio dietile mono cloruro o alluminio etile dicloruro è possibile, in opportune condizioni, effettuare una polimerizzazione altamente stereospecifica dell'isobutilvinil etero, operando in presenza di tricoloruro di alluminio, nelle stesse condizioni, si ottengono polimeri completamente o quasi completamente amorfi all'esame con i raggi X.

Si deve inoltre osservare che gli alogenuri solidi cristallini di metalli di transizione del IV e V gruppo, nei quali il metallo possiede una valenza inferiore alla massima (qualora non contengono tracce di alogenuro ad alta valenza) non promuovono da soli la polimerizzazione dei vinil eteri.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che è possibile effettuare una polimerizzazione stereospecifica dei vinil eteri, impiegando come catalizzatore un prodotto cristallino costituito da soluzioni solide di un tricoloruro di un metallo di transizione appartenente al IV o V gruppo del sistema periodico, preferibilmente tricoloruro di titanio o tricoloruro di vanadio, con cloruro di alluminio.

Oggetto del presente trovato è quindi un procedimento di polimerizzazione stereospecifica di vinil eteri compresi nella formula generale



- (in cui R è un radicale alchilico contenente da 1 a 5 atomi di carbonio) caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di catalizzatori cationici costituiti da soluzioni solide di Me Cl_3 in cui Me rappresenta un metallo di transizione del IV o V gruppo del sistema periodico, preferibilmente titanio o vanadio, con Al Cl_3 . 65
- 5 Secondo il procedimento oggetto del presente trovato, possono venire impiegati quali catalizzatori ad esempio, i composti che si ottengono nella riduzione del TiCl_4 con alluminio metallico, in presenza od in assenza di cloruro di alluminio che può agire da catalizzatore. 70
- 10 Il contenuto di cloruro di alluminio nelle soluzioni solide summenzionate, può variare, secondo la presente invenzione, entro un intervallo abbastanza ampio corrispondente a contenuti percentuali in peso di alluminio compresi tra 2 e 10%. 75
- 15 Preferibilmente vengono impiegati prodotti in cui l'alluminio corrisponde al 3-5% in peso. che deve essere polimerizzato.
- 20 Ad esempio nella polimerizzazione dell'isobutil viniletere, in presenza dei catalizzatori del tipo $\text{MeCl}_3\text{-AlCl}_3$, può essere conveniente effettuare la polimerizzazione in presenza di piccole quantità di anisolo. 80
- 25 I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi. 85
- ESEMPIO 1
- 30 In un pallone a tre colli da 250 cm^3 , posto in atmosfera di azoto, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e tubo per l'introduzione dell'azoto si introducono 150 cm^3 di toluolo anidro puro e 400 mg di TiCl_3 , cocristallizzato con AlCl_3 . 90
- 35 Particolarmente conveniente può risultare effettuare la rimozione di una parte del cloruro di alluminio presente per trattamento con solventi capaci di complessarsi con il cloruro di alluminio come ad esempio eteri o tetraidrofurano. 95
- 40 La rimozione dell' AlCl_3 presente in soluzioni solide crea delle vacanze nel reticolo, che portano ad irregolarità superficiali. 100
- 45 Catalizzatori particolarmente attivi possono anche essere preparati trattando le soluzioni solide di $\text{AlCl}_3\text{-TiCl}_3$ o $\text{AlCl}_3\text{VCl}_3$, con soluzioni di composti metallorganici di alluminio prima della polimerizzazione. 105
- 50 Prima di procedere alla polimerizzazione è conveniente, in tal caso, rimuovere, ad esempio per filtrazione, la soluzione idrocarburica contenente i composti metallorganici di alluminio. 110
- 55 Si può ritenere che questo trattamento con composti metallorganici di alluminio provochi, almeno in superficie, una dissoluzione o alchilazione del cloruro di alluminio presente nelle soluzioni solide. 115
- 60 Seguendo il procedimento oggetto del presente brevetto, la polimerizzazione dei vinil eteri può essere effettuata a temperature comprese tra -30 e -120°C , preferibilmente tra -50 e -80°C . 120
- La polimerizzazione può essere effettuata in presenza od in assenza di uno o più composti organici liquidi nelle condizioni adottate, agenti come solventi del monomero. Tra i solventi impiegabili possono figurare ad esempio toluolo, le miscele di toluolo e di idrocarburi alifatici e/o con un etere.
- In quest'ultimo caso è preferibile con l'etere usato abbia una basicità secondo Lewis inferiore a quella del monomero che deve essere polimerizzato.
- Ad esempio nella polimerizzazione dell'isobutil viniletere, in presenza dei catalizzatori del tipo $\text{MeCl}_3\text{-AlCl}_3$, può essere conveniente effettuare la polimerizzazione in presenza di piccole quantità di anisolo.
- I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.
- ESEMPIO 1
- In un pallone a tre colli da 250 cm^3 , posto in atmosfera di azoto, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e tubo per l'introduzione dell'azoto si introducono 150 cm^3 di toluolo anidro puro e 400 mg di TiCl_3 , cocristallizzato con AlCl_3 .
- Il contenuto in AlCl_3 di questo catalizzatore è di 21,7%. La miscela viene quindi raffreddata a -78°C e, tenendola bene agitata, vi si aggiungono lentamente durante un intervallo di 2-ore, 15g (150 millimoli) di vinil isobutil etere (purificato per distillazione su sodio metallico e litio alluminio idruro). Dopo aver aggiunto tutto il monomero, si prosegue con l'agitazione a -78°C per oltre 4 ore. La viscosità della soluzione aumenta notevolmente e precipita una parte del polimero sotto forma di gelo.
- La reazione viene interrotta per aggiunta di 30 cm^3 di n-butanolo. La soluzione viene diluita per sciogliere completamente tutto il polimero formatosi, e quindi filtrata e versata lentamente, sotto buona agitazione, in una quantità di metanolo cinque volte superiore a quella del volume della soluzione.
- Il polimero precipitato viene raccolto su filtro, lavato abbondantemente con metanolo e seccato a 75°C circa, a pressione ridotta.
- Si ottengono in tal modo 12,3 g (corri-

spondenti all'82% del monomero) di poli
vinil isobutil etere. Esso si presenta sot-
to forma solida, non appiccicosa, bianca.
La sua viscosità intrinseca, determinata
5 in toluolo a 30°C, è di 2,67. Il polimero
presenta uno spettro di diffrazione ai
raggi X, registrato con il contatore Gei-
ger, caratteristico per polimeri cristalli-
ni, simile a quello descritto per il poliiso-
10 butilvinil etero nel precedente brevetto
N. 597550.

Il polimero risulta solubile in numerosi
solventi organici come idrocarburi, idro-
carburi alogenati, esteri, ed eteri. Esso
15 è, invece, insolubile in metanolo, etanolo
e acetone. Esso può essere estruso a fila-
menti orientabili per stiro oppure stam-
pato a temperatura di 110-140°C in lami-
ne o film molto trasparenti.

20

ESEMPIO 2

Si effettua la polimerizzazione del vinil
isobutil etere in modo analogo a quanto
25 descritto nell'esempio 1, ma sottoponen-
do la soluzione solida di $TiCl_3$ e $AlCl_3$ al
seguente pretrattamento:

500 mg di essa (contenente 21,7% di
 $AlCl_3$) vengono sospesi in 50 cm³ di to-
luolo contenenti 0,28 cm³ (2,5 millimoli)
30 di $AlCl_2C_2H_5$, operando in atmosfera di
azoto. Si scalda la miscela per 1 ora a
50°C e, dopo raffreddamento, si separa
la parte insolubile, lavandola ripetutamen-
35 te con toluolo. Dopo questo pretrattamen-
to si prosegue secondo quanto descritto
in esempio 1.

Si ottengono così 12,8 g (corrisponden-
ti all'85% del monomero) di un polivinil
40 isobutil etere cristallino, avente proprie-
tà simili a quelle del polimero descritto
in esempio 1.

La sua viscosità intrinseca, determina-
45 ta in toluolo a 30°C, è di 0,46.

50

ESEMPIO 3

Si effettua la polimerizzazione del vinil
isobutil etere in modo analogo a quanto
50 descritto in esempio 1, ma sottoponendo
la soluzione solida di $TiCl_3$ e $AlCl_3$ al se-
guente pretrattamento: 500 mg della so-
luzione solida $TiCl_3-AlCl_3$ (contenente
21,7% di $AlCl_3$) vengono sospesi in atmo-
55 sfera di azoto in 20 cm³ di toluolo anidro
e 2 cm³ di etere dietilico anidro. Si scalda
la miscela per 3 ore a 70°C e, dopo raf-
freddamento, si aggiungono altri 130 cm³
di toluolo. A questa miscela catalitica, be-
60 ne agitata e raffreddata a -78°C, si ag-

giunge quindi il monomero con le stesse
modalità descritte in esempio 1.

Si ottengono così 14,0 g (corrisponden-
ti al 93% del monomero) di un polivinil
isobutil etere cristallino di aspetto fioc-
coso, bianco non appiccicoso.

65

La sua viscosità intrinseca, determina-
ta in toluolo a 30°C, di 0,73.

ESEMPIO 4

70

Si effettua la polimerizzazione del vinil
isobutil etere in modo analogo a quanto
descritto in esempio 1, ma aggiungendo
alla miscela catalitica prima dell'aggiunta
75 del monomero, 0,18 cm³ di anisolo ani-
dro.

Procedendo quindi secondo quanto
descritto in esempio 1, si ottengono 6,9 g
(corrispondenti al 46% del monomero)
80 di un polivinil isobutil etere, cristallino
di aspetto bianco e compatto, avente pro-
prietà analoghe a quelle del campione
descritto in esempio 1. La sua viscosità
intrinseca, determinata in toluolo a 30°C,
85 è di 1,23.

ESEMPIO 5

Si effettua la polimerizzazione del vinil
isobutil etere in modo analogo a quanto
descritto in esempio 1, ma usando quale
catalizzatore di polimerizzazione una solu-
zione solida $TiCl_3-AlCl_3$ pretrattata nel
modo seguente. Essa (contenente 21,7%
95 di $AlCl_3$) viene estratta per 18 ore in
Soxhlet in atmosfera di azoto secco con
etere dietilico anidro. Il residuo all'estra-
zione viene infine seccato a pressione ri-
dotta.

90

95

100

Procedendo quindi secondo quanto de-
scritto in esempio 1, (usando cioè 500
mg di tale soluzione solida estratta con
etere) si ottengono 13,5 g (corrispondenti
al 90% del monomero) di un polivinil i-
sobutil etere cristallino di aspetto bian-
co e fibroso, avente caratteristiche mec-
caniche superiori a quelle dei polimeri
ottenuti negli esempi precedenti ed ele-
vato grado di cristallinità. La sua visco-
105 sità intrinseca, determinata in toluolo a
30°C, è di 1,4.

110

115

ESEMPIO 6

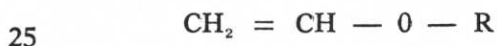
Si effettua la polimerizzazione del vinil
isobutil etere a -78°C con 300 mg dello
stesso catalizzatore usato nell'esempio 5.
Si usa un recipiente di polimerizzazione
da 600 cm³ e, quale solvente, una miscela
120

di 250 cm³ di toluolo anidro e 100 g di propilene puro liquefatto. Il monomero (25 g) viene aggiunto alla miscela catalitica bene agitata durante un intervallo di cinque ore. Dopo l'aggiunta del monomero, si mantiene ancora per altre 16 ore a -78°C.

Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si ottengono 20,2 g (corrispondenti all'81% del monomero) di un polivinil isobutil etere cristallino di aspetto bianco fibroso, avente buone caratteristiche meccaniche ed elevato grado di cristallinità. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,73.

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento di polimerizzazione tereospecifica di vinil eteri compresi nella formula generale.



in cui R è un radicale alchilico, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di catalizzatori cationici costituiti da soluzioni solide di un cloruro del tipo MeCl₃, in cui Me rappresenta un metallo di transizione appartenente al gruppo IV o V del sistema periodico, con cloruro di alluminio.

2. - Procedimento secondo rivendicazione 1 in cui R è un radicale alchilico contenente da 1 a 5 atomi di carbonio.

3. - Procedimento secondo rivendicazione 1, in cui quale vinil etere, viene impiegato il vinilisobutil etere.

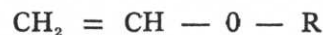
4. - Procedimento secondo rivendicazioni precedenti in cui il rapporto ponderale Al/MeCl₃ + Al Cl₃ nel catalizzatore è compreso tra 2 e 10%.

5. - Procedimento secondo rivendicazione 4, in cui il rapporto ponderale Al/MeCl₃ + AlCl₃ è compreso tra 3 e 5%.

6. - Procedimento secondo rivendicazioni precedenti in cui Me nel catalizzatore rappresenta titanio.

7. - Procedimento secondo rivendicazioni 1 a 5 in cui Me nel catalizzatore rappresenta vanadio.

8. - L'impiego di un catalizzatore cationico, costituito da soluzioni solide di un cloruro del tipo MeCl₃, in cui Me rappresenta un metallo di transizione appartenente al IV o V gruppo del sistema periodico, con cloruro di alluminio, nella polimerizzazione dei vinil eteri compresi nella formula generale:



in cui R rappresenta un radicale alchilico contenente fino a 5 atomi di carbonio.

9. - L'impiego di un catalizzatore secondo rivendicazione 8, in cui Me rappresenta titanio.

10. - L'impiego di un catalizzatore secondo rivendicazione 8, in cui Me rappresenta vanadio.

11. - Polimeri stereospecifici di vinil eteri compresi nella formula generale



ottenuti secondo il procedimento rivendicato in 1.

12. - Poli-vinil isobutil etere secondo rivendicazione 11.

13. - Articoli, manufatti, fibre contenenti polimeri secondo rivendicazioni 11 e 12.

Prezzo L. 200