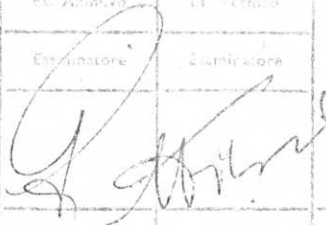


BREVETTO
652763

N. DI DOMANDA
13833/60

ANNO
183

Es. Attivo	Es. Terminato	Soluzione
Es. Inattuato	Es. Inattuato	
		Classe
R	A	
		

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

u 305
26 GEN. 1961

CODICE CANTIERE COM. ERGO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	N. DI DOMANDA						
49 20	MILANO	A17	5648028601137							
49										

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

VIA F. TURATI 18 MILANO

PROCEDIMENTI PER LA RIPARAZIONE
STRUTTURA REGOLARE DELL'N-VINIL
CARBAZOLO

Des.
Mazzanti Giulio
Dall'Asta Giorgio
Canale Antonio

Visione e Stampo

31 FEB. 1963

IL DIRETTORE
F.to MANCINI



13838/60

C08/1

652763

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari a

struttura regolare dell'*N*-vinil carbazolo"

a nome Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano-

Il presente trovato riguarda un procedimento per la preparazione

di alti polimeri lineari a struttura regolare dell'*N*-vinil

carbazolo. E' noto dalla letteratura che l'*N*-vinil carbazolo

può essere polimerizzato ad alti polimeri lineari impiegando,

a temperatura ambiente o superiore, sistemi agenti con meccanismo

radicalico. A questo scopo sono stati impiegati catalizzatori

come, per es., perossidi organici, perossido di sodio,

perborati, cromati, azonitrili e raggi X. I polimeri ottenuti

in tal modo presentano spesso una debole cristallinità ai raggi

X. Le loro temperature di ramollimento risultano intorno

ai 200°C; essi possono essere quindi lavorati allo stato fuso

mediante estrusione o stampaggio ad iniezione. Aumentando

tuttavia ulteriormente la temperatura, e superando 250°, essi

tendono a decomporsi degradandosi in gran parte a monomero.

Il loro principale impiego, dovuto agli estremamente bassi valori

della costante dielettrica e del fattore di perdita, riguarda

le applicazioni dielettriche.

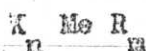
E' pure noto il fatto che gli eterati (dieterato, dibutil-

eterato) del fluoruro di boro, catalizzatori di tipo cationi-

co, possono polimerizzare l'N-vinil carbazolo in soluzione di idrocarburi clorurati (cloruro di metilene, tricloruro di etilene), a temperatura ambiente o anche più bassa, fornendo degli alti polimeri aventi struttura parzialmente regolare e presentando temperature di rammollimento corrispondenti a quelle ottenute con i processi radicalici.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che impiegando opportuni sistemi catalitici, è possibile ottenere alti polimeri lineari a struttura notevolmente più ordinata di quelli sino ad ora descritti in letteratura. Questa più elevata regolarità di struttura è confermata dall'esame ai raggi X e dalla elevatissima stabilità termica.

I catalizzatori che possono promuovere questa polimerizzazione stereospecifica sono i composti che corrispondono alla formula generale:



dove Me è un atomo di metallo polivalente (valenza ≥ 2 superiore) avente una elettronegatività inferiore a 1,8 nella scala di Pauling ed un raggio ionico inferiore a $0,85 \text{ \AA}$ (p.es. alluminio, titanio tetravalente, stagno tetravalente, vanadio tetravalente e pentavalente, cromo trivalente, ferro trivalente); X è un alogeno; R è un radicale organico scelto tra radicali alchilici, arilici, alcossilici, e di acidi monocarbossilici, e n ed m sono ciascuno uguale a o maggiore di 1; la somma $n + m$ è uguale alla valenza di Me.

Un oggetto del presente ritrovato è quindi un procedimento per la preparazione dei sopra menzionati polimeri lineari ad alto peso molecolare aventi struttura regolare ed una elevata cristallinità.

Tale procedimento è caratterizzato dal fatto che l'*N*-vinil carbazolo viene polimerizzato in presenza di catalizzatori del tipo $X \frac{Me}{n} R \frac{m}{m}$ in cui Me, X, R, m ed n hanno il significato anzidetto.

Particolarmente adatti a questo scopo risultano il monoetil alluminio di-cloruro, il dietil alluminio monocloruro, il monoetilalluminio dibromuro, il dietil alluminio monobromuro, lo stagno diacetato dicloruro.

Altri catalizzatori compresi nella formula generale $X \frac{Me}{n} R \frac{m}{m}$ sono il titanio dicloruro diacetato, il titanio dicloruro di-*n*-propilato ed il ferro monocloruro diacetato.

La polimerizzazione stereospecifica dell'*N*-vinil carbazolo può essere effettuata con i catalizzatori sopra indicati a temperature comprese tra +80°C e -120°C, in particolare tra 0°C e -100°C in assenza o preferibilmente in presenza di un mezzo diluente che può essere costituito da un idrocarburo aromatico o alifatico, ad es. toluolo, operando preferibilmente con basse concentrazioni di catalizzatore (rispetto al monomero) ad es. corrispondenti ad un rapporto molare monomero/catalizzatore 50:1 + 100:1.

Benché fosse noto che i sistemi catalitici più sopra indicati

erano capaci di promuovere la polimerizzazione stereospecifica degli eteri vinilici e degli alcossistiroli, non era affatto possibile prevedere che con gli stessi sistemi catalitici si sarebbe potuta realizzare una polimerizzazione stereospecifica dell'*N*-vinil carbazolo.

Infatti, la stereospecificità nella polimerizzazione dei vinil^uteri era attribuibile al fatto che il monomero contiene un atomo di ossigeno avente un doppietto elettronico isolato, legato al gruppo vinilico. Questo atomo di ossigeno consente una particolare associazione del monomero a catalizzatori adatti all'atto della polimerizzazione. Questa associazione consente alla molecola di monomero di inserirsi sulla catena polimerica in accrescimento con la stessa presentazione sterica. Nel caso degli orto-alcossistiroli, pur essendo l'atomo di ossigeno legato non direttamente al gruppo vinilico, il suo effetto orientante sulla polimerizzazione è risultato ancora sufficiente per indurre una polimerizzazione stereospecifica. Inoltre, l'atomo di ossigeno, che nei vinil^uteri e negli alcossistiroli provoca la coordinazione del monomero al catalizzatore, risulta legato a gruppi relativamente piccoli e mobili, che non ostacolano questa coordinazione.

Nel caso dell'*N*-vinil carbazolo, invece, non si hanno atomi di ossigeno capaci di coordinarsi nei detti complessi catalitici, ma un atomo di azoto.

Inoltre, questo atomo di azoto non è legato con due legami

FRONTECATINI
Via Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica



semplici a gruppi idrocarburici distinti, ma risulta incorporato nella molecola stericociclica e molto voluminosa del carbazolo che per le sue dimensioni, può presentare degli impedimenti sterici alla sua coordinazione in/catalitico. Inoltre la struttura aromatica del vinilcarbazolo fa sì che il doppietto elettronico isolato posseduto dall'atomo di azoto risulti schermato e presenti quindi una tendenza molto limitata a formare legami di coordinazione.

Non era quindi prevedibile che vi potesse essere una azione orientante dello stesso tipo come per i vinileteri e gli alcoxistiroli, e quindi una polimerizzazione stereospecifica, nel caso di un monomero contenente al posto dell'ossigeno relativamente libero un azoto incorporato nell'anello voluminoso del vinilcarbazolo.

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato sono i polimeri lineari a struttura regolare, ottenuti mediante il summenzionato procedimento da N-vinilcarbazolo monomerico, i quali presentano una struttura regolare stericamente ordinata.

I polimeri lineari ad alto peso molecolare dell'N-vinilcarbazolo, aventi struttura stereoregolare, presentano uno spettro di diffrazione su polvere (radiazioni Cu K α) registrato con il contatore Geiger, dal quale si rileva la riflessione principale ad un angolo $\theta = 8,15^\circ$ ed un massimo molto più allargato a $2\theta = 20,6^\circ$ circa (vedi figura annessa).

Un filo, estruso a temperatura molto elevata (superiore a

400°C) mostra uno spettro di fibra parzialmente orientata.

La caratteristica più rilevante degli alti polimeri ottenuti con il procedimento sopra descritto, consiste, oltreché nella loro struttura ordinata, nella altissima stabilità termica. Infatti, mentre i corrispondenti polimeri del commercio (Luviscan M. 170) presentano una temperatura di rammolimento attorno al 200-250°C, e si decompongono, se tenuti per qualche tempo ad una pressione di 12 Torr in un tubo riscaldato a temperature superiori a 260°C, perdendo man mano le bande nello spettro ai raggi X e degradandosi in gran parte a monomero ed altri sottoprodotti, i polimeri che sono oggetto di questo ritrovato non si decompongono se sottoposti allo stesso trattamento, ma aumentano il loro grado di ordine rilevabile dallo spettro ai raggi X a mano a mano che si sale con la temperatura fino a 350°C.

La loro temperatura di rammolimento varia, a seconda delle condizioni di polimerizzazione e del catalizzatore impiegato, tra 300°C e 400°C.

I polimeri ottenuti secondo il procedimento oggetto del presente trovato sono lavorabili con quasi tutti i più comuni sistemi di lavorazione per polimeri termoplastici, anche se le temperature necessarie sono molto alte. Articoli formati possono quindi essere ottenuti da detti polimeri dell'*N*-vinilcarbazolo mediante stampaggio per compressione, stampaggio ad iniezione, estrusione, filatura, ecc. Essi possono inoltre essere

usati in miscela con altri polimeri termoplastici.

Esempio 1

In un pallone di vetro a 3 colli munito di agitatore e imbuto gocciolatore, mantenuto in atmosfera di azoto, si introducono 60 cm^3 di toluolo puro anidro e $1,1 \text{ cm}^3$ (10 mmoli) di monoetil alluminio di-cloruro. Dopo aver raffreddato la miscela a -78°C , si introduce, gocciolando lentamente durante un intervallo due ore, una soluzione di 20 g (0,1 mole) di N-vinilcarbazolo puro (punto di fusione $66-67^\circ\text{C}$) in 90 cm^3 di toluolo puro anidro.

La miscela di reazione viene mantenuta quindi per altre 4 ore alla temperatura di -78°C .

Durante la reazione sopra descritta, la soluzione assume una colorazione rossa aumentando man mano di viscosità, ed infine precipita una cospicua quantità di prodotto insolubile.

Si distrugge quindi il catalizzatore aggiungendo una piccola quantità di metanolo, si lascia salire la temperatura sino al valore ambiente e si versa infine la miscela di reazione in 600 cm^3 di metanolo, facendo in tal modo precipitare il polimero formato.

Dopo filtrazione ed essiccamento si ottengono 19,4 g (corrispondenti ad una conversione del 97%) di poli-N-vinilcarbazolo. Esso si presenta sotto forma di una polvere bianca completamente solubile a freddo in diossano o acetofenone; in benzolo, toluolo, decalina e ortodichlorobenzolo essa è in gran parte so-

lubile, mentre un'altra parte rimane insolubile anche a temperatura di ebollizione.

Il poli-N-vinilcarbazolo ottenuto risulta invece insolubile, anche a caldo, in idrocarburi alifatici^(oo), alcoli, cicloesano, acetone. Tetracloruro di carbonio e metilchetone agiscono da rigonfianti, sciogliendo però solo una piccola frazione. Il grado di cristallinità del poli-N-vinilcarbazolo grezzo così ottenuto può essere aumentato mediante ricottura a secco sotto azoto o nel vuoto a temperature elevate (300°C - 350°C).

Il polimero ricotto, per esempio, per mezz'ora sotto vuoto a 350°C, presenta uno spettro roentgenografico (radiazioni Cu K α), registrato con il contatore Geiger su polvere, dal quale si rileva la riflessione principale ad un angolo $2\theta = 8,15^\circ$ ed un massimo più allargato a $20,6^\circ$ circa. Il suo punto di rammollimento risulta di 350°C circa.

La frazione estraibile con toluolo bollente, corrispondente all'82% del totale, ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°, di 0,53.

Dal polimero totale, scaldando a circa 350°C, si ottiene un filo stirato che all'esame con i raggi X appare parzialmente orientato. Inoltre lastre o lamine a superficie lucida, molto dure ma relativamente fragili, si ottengono per stampaggio in pressa a 340-360°C con pressioni di circa 100 at.

Esempio 2

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1,

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



ma aggiungendo 10 g (0,05 moli) di N-vinilcarbazolo disciolto in 90 cm³ di toluolo anidro puro alla soluzione di 0,11 cm³ (1 millimole) di monoetil alluminio di cloruro in 60 cm³ di toluolo anidro puro, si ottengono 9,6 g (conversione del 96%) di poli-N-vinilcarbazolo. Le proprietà di questo polimero corrispondono a quelle descritte nell'esempio 1, ad eccezione del fatto che la parte solubile in toluolo bollente risulta notevolmente diminuita (21%) a vantaggio di quella insolubile (79%). Il polimero totale, stampato in pressa a 340-360°C, fornisce delle lamine molto dure.

Esempio 3

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 2, ma usando 0,28 cm³ (2,5 millimoli) di catalizzatore ed effettuando l'aggiunta del monomero e la polimerizzazione a 0°C anziché a -78°C, si ottengono 9,8 g (corrispondenti ad una conversione del 98%) di poli-N-vinilcarbazolo avente proprietà praticamente eguali a quelle del campione descritto nell'esempio 2.

Esempio 4

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 3, ma effettuando l'aggiunta del monomero e la polimerizzazione a +80°C e continuando quindi nel modo già descritto, si ottengono 9 g (corrispondenti ad una conversione del 90%) di poli-N-vinilcarbazolo avente proprietà simili a quelle del campione descritto nell'esempio 2 (56% di parte solubile, 44% di par-

te insolubile) avendo per altro un grado di ordinamento leggermente inferiore a quello dei campioni descritti negli esempi precedenti.

Dal polimero grezzo, scaldato a circa 350°C è stato preparato un filo stirato che esaminato ai raggi X è risultato parzialmente orientato. Mediante stampaggio del polimero grezzo in pressa a circa 330°C compressioni di circa 100 atm. si ottennero lastre e lamine aventi caratteristiche simili a quelle delle lastre e lamine dell'es. 1.

Esempio 5

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma aggiungendo 10 g di N-vinilcarbazolo disciolti in 90 cm^3 di toluolo anidro puro ad una soluzione di $0,30\text{ cm}^3$ (2,5 millimoli) di dietil alluminio monocloruro disciolti in 60 cm^3 di toluolo anidro puro, si ottengono 9,6 g (conversione 96%) di poli-N-vinilcarbazolo. Il polimero così ottenuto risulta completamente solubile in toluolo bollente. Le sue proprietà chimiche, meccaniche e termiche sono analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 1. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C , è di 0,61.

Dal polimero grezzo, scaldato a circa 300°C è stato preparato un filo stirato che esaminato ai raggi X è risultato parzialmente orientato. Mediante stampaggio del polimero grezzo in pressa a circa 350°C compressioni di circa 100 atm. si ottennero lastre e lamine aventi caratteristiche simili a

quelle delle lastre e lamine dell'es. 1.

Esempio 6

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 5, ma effettuando l'aggiunta del monomero e la polimerizzazione a -40°C e continuando quindi nel modo già descritto, si ottengono 9,3 g (conversione 93%) di poli-N-vinilcarbazolo.

Le sue proprietà sono praticamente analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 5. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C , è di 0,91.

Esempio 7

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 5, ma usando 0,77 g (2,5 millimoli) di stagno dicloruro diacetato, e continuando nel modo già descritto negli esempi precedenti, si ottengono 9,8 g (conversione 98%) di poli-N-vinilcarbazolo. Il polimero così ottenuto risulta completamente solubile in toluolo bollente. Le sue proprietà sono analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 1. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C , è di 0,35. Questo polimero stampato in pressa a temperature di $350-370^{\circ}\text{C}$, fornisce lamine e lastre molto dure e relativamente fragili.

Esempio 8

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 7, ma usando 0,15 g (0,5 millimoli) di stagno dicloruro diacetato e continuando quindi nel modo già descritto, si ottengono 2,3 g (conversione 23%) di poli-N-vinilcarbazolo avente pro -

prietà praticamente uguali a quelle del campione descritto nell'esempio 7.

La sua viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C è di 0,26.

Esempio 9

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 7, ma effettuando l'aggiunta del monomero e la polimerizzazione a -40°C, si ottengono 9,2 g (conversione 92%) di poli-N-vinilcarbazolo avente proprietà praticamente uguali a quelle del campione descritto nell'esempio 7. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,1.

Esempio 10

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 5, ma usando 2,56 g (10 millimoli) di titanio dicloruro di-n-propilato, si ottengono 9,8 g (conversione 98%) di poli-N-vinilcarbazolo. Il polimero così ottenuto risulta solubile per il 75% in toluolo bollente; le sue proprietà sono simili a quelle del prodotto descritto nell'esempio 1.

La viscosità intrinseca della frazione solubile in toluolo, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,45.

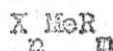
Esempio 11

Procedendo in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 5, ma usando 0,6 g (2,5 millimol¹) di titanio dicloruro diacetato, si ottengono 3,3 g (conversione 33%) di poli-N-vinilcarbazolo. Il polimero così ottenuto risulta completamente solubile in

toluolo bollente; le sue proprietà sono simili a quelle del prodotto descritto nell'esempio 1.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari testa-coda cristallini dell'*N*-vinilcarbazolo aventi struttura regolare stericamente ordinata, e altissima stabilità termica, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'*N*-vinil carbazolo viene effettuata in presenza di catalizzatori costituiti da composti aventi la formula generale:



dove Me è un metallo polivalente (valenza $2\frac{1}{2}$ superiore) avente una elettronegatività inferiore a 1,8 nella scala di Pauling ed un raggio ionico inferiore a 0,85 Å. (p.es. alluminio, titanio tetravalente, stagno tetravalente, vanadio tetravalente e pentavalente), X è un alogeno ed R è un radicale organico scelto tra il gruppo costituito da radicali alchilici, arilici, alcossilici e da radicali di acidi monocarbossilici, n ed m sono uguali o maggiori di 1 e la somma $n+m$ è uguale alla valenza del metallo Me.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da dicloruro di alluminio monocetile.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da monocloruro di alluminio dietile.

- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da dibromuro di alluminio monoetile.
- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da monobromuro di alluminio dietile.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da dicloruro di stagno diacetato.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra $+80^{\circ}\text{C}$ e -120°C , preferibilmente tra 0°C e -100°C .
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera con rapporti molari monomero:catalizzatore compresi tra 20:1 e 200:1.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un diluente costituito da un idrocarburo aromatico e alifatico.
- 10) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 8, sostanzialmente come descritto con riferimento agli esempi.
- 11) Altri polimeri lineari cristallini, testa-coda dell' N -vinil carbazolo aventi struttura regolare stericamente ordinata, comunque ottenuti col procedimento secondo le rivendicazioni precedenti.

12) Fibre, pellicole ed articoli formati in generale, comunque ottenuti dai polimeri lineari dell'^oN-vinil carbazolo secondo la rivendicazione 10.

(°) A pag. 5, riga 4, dopo le parole "coordinazione in" inserire quanto segue: "un complesso".

(°°) A pag. 3, riga 4, dopo "in idrocarburi alifatici," inserire "eteri alifatici,".

M/fg

Milano,

- 2 AGO. 1960



MONTECATINI
Società per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto...

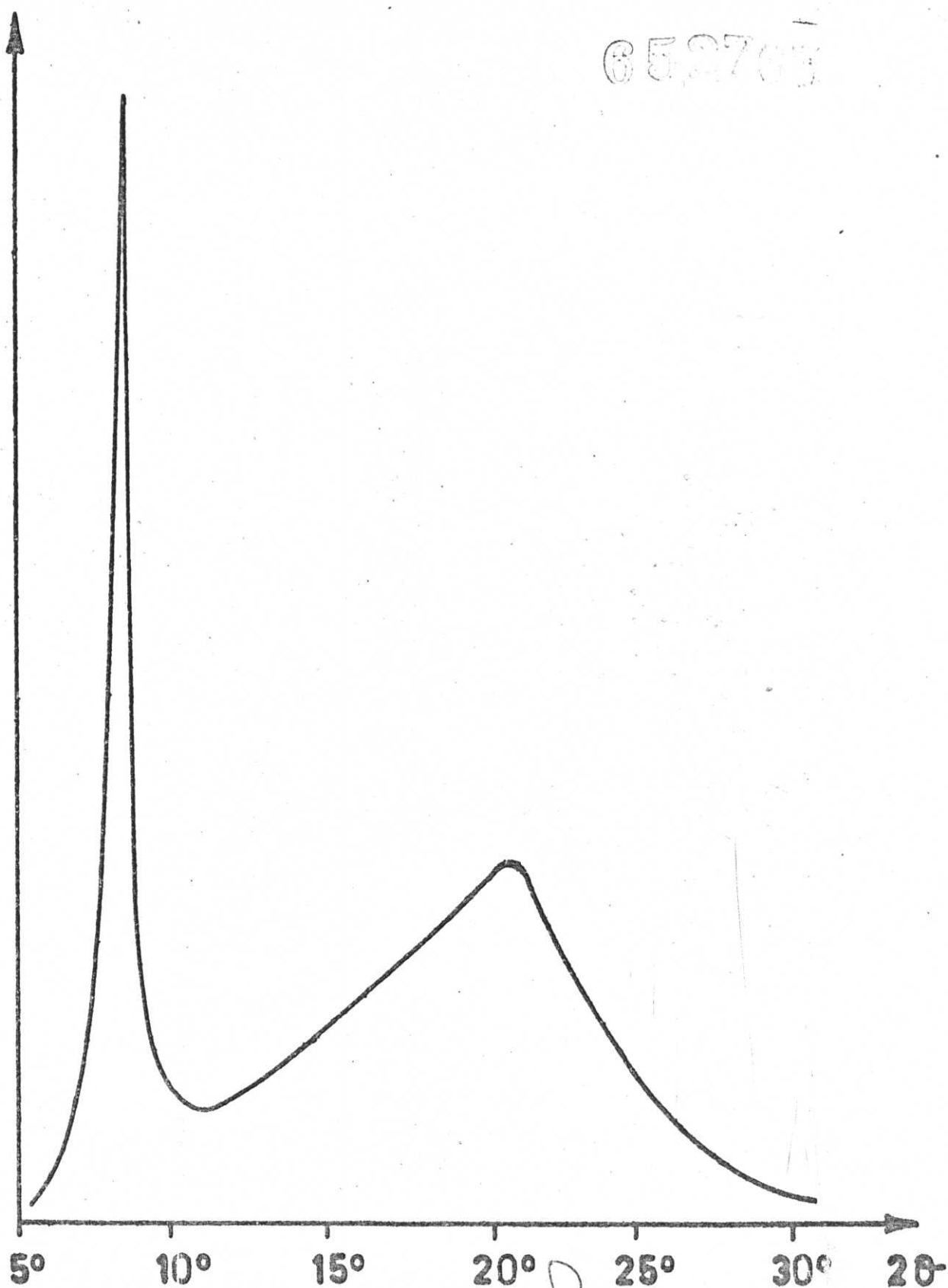
Alberto...



L'Ufficiale Rogante

[Signature]

652763



l'Ufficiale Regente



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