

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 641341

U 321

Classe

C08f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Paolo Longi

Data di deposito: 28 settembre 1960

Data di concessione: 19 giugno 1962

Alti polimeri lineari e procedimento per la loro preparazione

La presente invenzione riguarda nuovi alti polimeri lineari, testa-coda, aventi struttura stericamente regolare delle di aril-N- vinyl-ammine, in particolare della difenil-N-vinilammina, ed un procedimento per la loro preparazione.

Altri polimeri lineari delle di-aril-vinil-ammine non erano noti sino ad ora e dalla letteratura esistente non può essere ricavata alcuna indicazione sulla possibilità di preparare prodotti polimerici a partire da questo monomero.

E' stato ora trovato che operando in presenza di opportuni sistemi catalitici è possibile polimerizzare le di-aril-vinil-ammine e in particolare la di-fenil-vinil-ammina a polimeri lineari aventi un alto peso molecolare. Il procedimento per la prerapazione dei polimeri oggetto della presente invenzione si basa sull'impiego di catalizzatori appartenenti alla classe dei catalizzatori Friedel-Crafts, preferibilmente in presenza di composti organici come solventi del monomero.

I catalizzatori impegnabili nel procedimento di polimerizzazione oggetto di questo brevetto possono essere scelti nella classe costituita da:

a) composti corrispondenti alla formula generale: MeX_nR_m ove Me è boro o un metallo polivalente avente un raggio ionico inferiore a $0,85 \text{ \AA}$ appartenente ai gruppi II, III, IV, V del sistema periodico,

X è un alogeno,

R può essere alchile, arile, alcossi, acile o ossigeno,

n è un numero intero diverso da zero,

m può essere zero o un numero intero,

n + m è uguale alla valenza del metallo.

b) Complessi di addizione dei composti a) con base di Lewis contenenti ossigeno.

Ad esempio possono essere impiegati i seguenti composti:

$ZnCl_2$; BF_3 ; $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$; $AlCl_3$; $AlBr_3$; $AlCl(C_2H_5)_2$; $AlCl_2(C_2H_5)$; $SnCl_4$; $ZrCl_4$; $TiCl_2(OC_3H_7)_2$; $TiCl_3(OC_4H_9)$; $TiCl_2(OCOCH_3)_2$; VCl_4 ; $VOCl_3$.

Le quantità di catalizzatore impiegate sono in generale molto piccole e dipendono principalmente dal tipo di catalizzatore impiegato e dalla purezza del monomero. Si può dire in generale che è preferibile impiegare una concentrazione dell'ordine di grandezza di 10^{-3} moli di catalizzatore per mole di monomero.

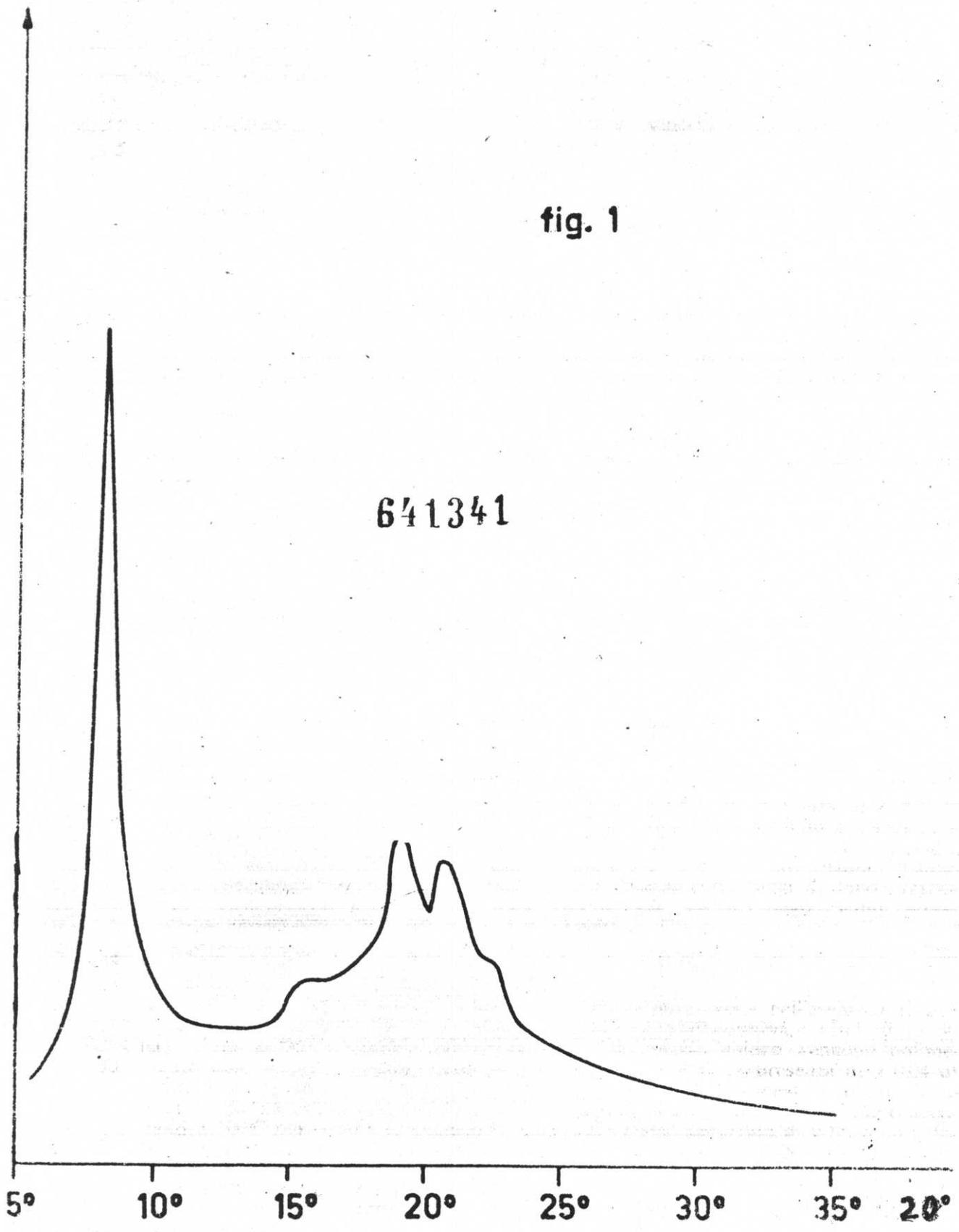
Le temperature di polimerizzazione possono essere comprese tra -100° e $+50^\circ C$, preferibilmente tra -20° e $-80^\circ C$.

Quando, come nel caso della di-fenil-vinil-ammina, il monomero è solido alla temperatura ambiente, è conveniente condurre la polimerizzazione in presenza di un composto organico, liquido nelle condizioni di polimerizzazione, che possa agire da solvente del monomero. A

- questo scopo possono ad esempio essere impiegati composti organici come gli idrocarburi alifatici, o preferibilmente, gli idrocarburi aromatici. Possono anche essere impiegati come solventi degli eteri, come ad esempio il dietilere. 5
- Oltre alla difenil-vinil-ammina col procedimento che forma l'oggetto del presente trovato possono essere polimerizzati anche i monomeri seguenti: (α o β) naftilfenilvinilammine, (α o β) dinaftilvinilammine, (o-m-p) toliilfenilvinilammine, (o-m-p) ditolilvinilammine, dimetilfenil-fenilvinilammine o i corrispondenti derivati alchilici superiori, bis-(dimetilfenil)vinil-ammine o i corrispondenti derivati alchilici superiori e vinilammine secondarie eterocicliche, come ad es. N-vinil-pirrolo e N-vinilindolo. 10
- Seguendo il procedimento oggetto del presente trovato è possibile, in tempi compresi entro poche ore, raggiungere elevate conversioni del monomero a polimeri lineari ad alto peso molecolare. 15
- Nel caso della difenilvinilammina, quando la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente aromatico, il polimero ottenuto al termine della polimerizzazione risulta solubile nel mezzo solvente impiegato e può essere precipitato e depurato dai residui di catalizzatore eventualmente presenti, ad esempio, per trattamento con metanolo ed acido cloridrico. 20
- Il polimero essiccato si presenta come una massa solida, bianca, pulverulenta, ed è generalmente amorfo all'esame con i raggi X. 25
- Per trattamento con toluolo o xilolo, a temperatura intorno a 80-120°C., il polimero, ottenuto come sopra descritto, viene completamente rigonfiato e soltanto parzialmente disciolto. 30
- Dopo un tempo dell'ordine di circa 1 ora una parte del polimero rimane disciolta nel toluolo mentre una parte rimanente indisciolta. La parte indisciolta può essere separata per via fisica e, dopo essiccamento, risulta cristallina all'esame con i raggi X. In fig. 1 è riportata la registrazione Geiger ($\text{CuK}\alpha$) dello spettro di diffrazione di un polimero della di-fenil-vinil-ammina insolubile in toluolo, ottenuto nelle condizioni più sopra indicate. 35
- La frazione solubile nel toluolo può essere precipitata per aggiunta di idrocarburi alifatici, e dopo separazione ed essiccamento, risulta anche essa cristallina ma la cristallinità di questa frazione è generalmente inferiore a quella presentata dal polimero insolubile in toluolo. 40
- Seguendo le condizioni più tipiche del processo oggetto del presente trovato e operando in presenza di catalizzatore costituito ad esempio da eterato di trifluoruro di boro, la percentuale di polimero insolubile in toluolo a caldo, corrisponde a circa il 60% del polimero totale prodotto. 45
- La cristallinità dei nuovi polimeri della di-fenil-vinil-ammina dimostra che essi sono costituiti da macromolecole aventi, almeno per lunghi tratti della catena principale, regolarità di struttura sterica. 50
- I polimeri cristallini della di-fenilvinil-ammina, insolubili in toluolo a caldo mantengono, almeno in parte, la loro cristallinità anche a temperature molto elevate. 55
- All'esame mediante microscopio polarizzatore noi abbiamo osservato che questi polimeri perdono completamente la loro cristallinità soltanto a temperature superiore ai 300°C. 60
- Seguendo il procedimento oggetto del presente trovato è quindi possibile preparare nuovi polimeri lineari ad alta temperatura di fusione, contenenti un atomo di azoto di tipo amminico per ciascuna unità monomerica. La presenza di questo atomo di azoto conferisce alle macromolecole una reattività chimica particolare. 65
- L'alta temperatura di fusione permette che i polimeri cristallini ottenuti con il presente ritrovato, vengano applicati per usi ai quali meno si prestano polimeri aventi bassa temperatura di fusione o una notevole plasticità nelle condizioni di impiego. La presenza di gruppi aromatici conferisce al polimero lineare proprietà isolanti, anche per isolamento di cavi ad alta tensione. 70
- Per tali applicazioni sono invece da scartarsi i polimeri cristallini degli idrocarburi alifatici. 75
- Il fatto che il polimero non cristallizzato è facilmente formabile e può cristallizzare successivamente per ricottura, consente di ottenere gli oggetti stampati effettuando le operazioni di formatura a temperatura inferiore a quella di fusione. 80
- Altra caratteristica interessante per applicazioni pratiche, è la elevata durezza del polimero, che è superiore a quella dei polimeri isotattici delle alfa-olefine. 85
- Gli esempi che seguono illustreranno 90
- 95
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120

fig. 1

641341



meglio il presente trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

5 In un pallone a tre colli della capacità di 100 cm³ munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 10 di di-fenil-vinil-ammina (p.f. - 54°C) e 70 cm³ di toluolo anidro.

10 La soluzione toluenica così ottenuta viene raffreddata a -30°C e quindi dallo imbuto gocciolatore, si aggiunge, agitando, una soluzione di g 0,02 di trifluoruro di boro dietileterato in 10 cm³ di toluolo anidro.

15 La soluzione, divenuta di colore rosso-bruno, viene poi agitata per circa due ore alla temperatura di -30°C e quindi versata in 400 cm³ di metanolo contenente 5% di HCl conc.

20 In queste condizioni precipita una polvere bianca costituita da poli-(di-fenil-vinil-ammina) che viene filtrata e lavata con metanolo al 2-3% di NH₃ e poi con metanolo puro ed infine con acetone. Dopo essiccamento a pressione ridotta a 100°C, il polimero così ottenuto ammonta a g 8,7. La viscosità intrinseca misurata in cloroformio a 30°, risulta essere di 0,22.

25 All'esame mediante raggi X il polimero risulta amorfo. Per favorirne la cristallizzazione, g 3 di poli di-fenil-vinil-ammina vengono mantenuti in 100 cm³ di toluolo bollente per circa un'ora e quindi il prodotto insolubile (g 1,8) viene separato per decantazione, sospeso in altro toluolo e quindi filtrato e poi seccato a pressione ridotta a 160-170°C.

30 La poli-(di-fenil-vinil-ammina) così trattata risulta cristallina all'esame con i raggi X.

35 In fig. 1 viene riportata la registrazione Geiger (CuK α) dello spettro di diffrazione presentato da questo polimero.

40 La frazione di poli-(di-fenil-vinil-ammina) rimasta in soluzione nel trattamento con toluolo bollente, viene precipitata per aggiunta di n-eptano, mantenuta in questa miscela di n-eptano e toluolo a 100°C per alcune ore e quindi filtrata e seccata a pressione ridotta a 160-170°C. Anche questa frazione risulta cristallina all'esame con i raggi X, sebbene in misura minore rispetto alla frazione sopra indicata.

45 La poli-(di-fenil-vinil-ammina) cristallina è solubile in cloroformio e cloruro di

metilene, parzialmente solubile in benzolo e tetracloruro di carbonio, insolubile in idrocarburi alifatici, alcoli, dietil etero, dimetilformammide e acetone. Il polimero può essere riscaldato all'aria sino a 160° senza apprezzabile decomposizione. A temperature superiori a 250°C rimane inalterato solo in assenza di ossigeno.

ESEMPIO 2

65 Procedendo come all'esempio I, g 5 di di-fenil-vinil-ammina disciolti in 50 cm³ di toluolo, vengono polimerizzati a -30°C in presenza di g 0,02 di Al(C₂H₅)Cl₂ in 10 cm³ di toluolo. Il polimero viene isolato nel modo già indicato nell'esempio precedente. Si ottengono g 4 di polimero avente viscosità intrinseca misurata in cloroformio a 30°, di 0,12.

70 Per trattamento con xilolo a 100° il polimero subisce un forte rigonfiamento. La parte che rimane insolubile, dopo essiccamento a pressione ridotta a 170° risulta cristallina all'esame con raggi X fornendo una registrazione con contatore Geiger identica a quella della fig. 1. La frazione di poli-(di-fenil-vinil-ammina) solubile in xilolo dopo precipitazione risulta anch'essa cristallina.

ESEMPIO 3

75 G 5 di di-fenil-vinil-ammina disciolti in 150 cm³ di toluolo vengono polimerizzati a -78°C, in presenza di g 0,03 di BF₃·O(C₂H₅)₂. Si ottengono g 3,8 di poli-(di-fenil-vinil-ammina) avente viscosità intrinseca di 0,20, e che risulta cristallina all'esame con i raggi X, dopo i trattamenti già descritti negli esempi precedenti.

ESEMPIO 4

80 Procedendo come nell'esempio 1, g 5 di di-fenil-vinil-ammina, disciolti in 50 cm³ di toluolo anidro, vengono polimerizzati a -30°C, in presenza di g 0,04 di TiCl₂ (OCOCH₃)₂ sospesi in 10 cm³ di toluolo. Si ottengono g 2 di polimero avente viscosità intrinseca di 0,15, e che, dopo i trattamenti descritti nell'esempio 1, risulta cristallino all'esame con i raggi X.

ESEMPIO 5

85 Si procede come nell'esempio 1, ma si impiegano 20 cm³ di dietil etero anidro

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

5 invece di 10 cm³ di toluolo anidro, come solvente del monomero nella polimerizzazione. Si ottengono g 6,7 di poli(di-fenil-venil-ammina) avente una viscosità intrinseca, misurata in cloroformio a 30°, di 0,21.

10 Il polimero può essere cristallizzato seguendo il procedimento già descritto nell'esempio 1.

RIVENDICAZIONI

15 1. - Alti polimeri lineari, testa-coda, aventi struttura stericamente regolare, delle di-aril-vinil-ammine.

2. - Alti polimeri lineari, testa-coda, aventi struttura stericamente regolare, della di-fenil-vinil-ammina.

20 3. - Alti polimeri cristallini lineari testa-coda della di-fenil-vinil-ammina a punto di fusione non inferiore a 300°C.

25 4. - Procedimento per la preparazione degli alti polimeri lineari secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il monomero viene polimerizzato in presenza di catalizzatori Friedel-Crafts scelti nella classe costituita da:

30 a) composti corrispondenti alla formula generale: MeX_nR_m ove Me è boro o un metallo polivalente avente un raggio ionico inferiore a 0,85A appartenente ai gruppi II, III, IV, V del sistema periodico,

35 X è un alogeno,
R può essere alchile, arile, alcossi, acile o ossigeno,

40 n è un numero intero diverso da zero, m può essere zero o un numero intero,

n + m è uguale alla valenza del metallo.

b) Complessi di addizione dei composti a) con basi di Lewis contenenti ossigeno.

Operando in assenza o, preferibilmente, in presenza di un composto organico liquido nelle condizioni di polimerizzazione che agisca come solvente del monomero.

50 5. 1 Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra -100°C e +100°C, preferibilmente tra ±20°C e -80°C.

6. - Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è il trifluoruro di boro dietileterato.

7. - Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è il dicloruro di alluminio monoetile.

8. - Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è TiCl₂(OCOCH₃)₂.

9. - Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 8, caratterizzato dal fatto che come solvente si impiega un idrocarburo alifatico o preferibilmente aromatico o un etere.

10. - Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che come solvente si impiega toluolo.

11. - Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che come solvente si impiega il dietiletero.

12. - Articoli formati comunque ottenuti dagli alti polimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3.

Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 200