

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 643282

— classe

u 347 C 08 f

MONTECATINI Soc. Generale per l'Industria Mineraria  
e Chimica a Milano

*Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Gino Dall'Asta*

*Data di deposito: 14 dicembre 1960*

*Data di concessione: 23 luglio 1962*

**Alti polimeri cristallini a struttura stereoregolare dell'alfa-metil  
acrilonitrile e metodi per la loro preparazione**

La presente invenzione concerne alti poli-  
meri cristallini a struttura stereoregolare della  
alfa-metil acrilonitrile; essa riguarda inoltre  
5 alti polimeri dello stesso monomero che, pur  
non essendo cristallini, si distinguono per le  
loro particolari proprietà dai polimeri prece-  
dentemente noti dello stesso monomero, non-  
chè i metodi per la preparazione di questi poli-  
meri mediante polimerizzazione del suddetto  
10 monomero.

Polimeri derivati dal monomero avente la

formula 
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}$$
 sono noti in letteratura sotto  
15

la denominazione di poli-metacrilonitrili, e so-  
no stati descritti vari metodi per la loro pre-  
parazione.

20 I catalizzatori più frequentemente descritti  
per questa polimerizzazione sono di tipo radi-  
calico. Infatti, il metacrilonitrile può essere  
polimerizzato sia in massa, sia in soluzione di  
solventi organici, sia in emulsione acquosa,  
25 con l'ausilio di perossidi ed idroperossidi or-  
ganici, di perossidi, persolfati ed altri percom-  
posti inorganici.

E' anche nota la possibilità di polimerizza-  
re il metacrilonitrile, con catalizzatori di tipo  
30 anionico. Tra i catalizzatori impiegabili sono  
stati descritti ad es. sodio metallico (Brev. U.  
S. A. 2.087.468), sodio metallico in ammoniaca  
liquida (Brev. U.S.A. 2.608.555), trifetil met-  
til sodio in soluzione eterea, magnesio alchil-  
35 alogenuri in soluzione eterea (reagenti di Gri-

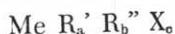
gnard) (R. Beaman, J. Am. Chem. Soc. 70,  
3115 (1958)), litio metallico in ammoniaca li-  
quida (C. G. Overberger e coll., International  
High Polymer Conference, Nottingham, luglio  
1958) nonchè composti fosforo-organici (tretil 40  
fosforo, dietil monoidruo di fosforo ed altri  
(Brev. U.S.A. 2.652.393).

Tutti i polimeri del metacrilonitrile prece-  
dentemente noti, preparati per via radicalica  
o per via anionica, hanno delle proprietà chi-  
miche e fisiche che assomigliano a quelle de-  
scritte in un lavoro di Kern e coll. (J. prakt.  
Chemie 160, 296 (1942)). Essi sono solubili in  
numerosi solventi organici (p. es. acetone, ci-  
cloesano, benzonitrile, cloruro di metilene). Es-  
si rammolliscono, a seconda del loro peso mo-  
lecolare, a temperature di 100-130°C; sopra ai  
200°C, essi si decompongono con formazione  
di monomero. Già a partire da 100°C tutti i  
poli-metacrilonitrili subiscono delle alterazio-  
ni e si colorano più o meno intensamente con  
colori che vanno dal giallo al rosso. I polime-  
ri, così modificati, possono tuttavia essere ri-  
portati allo stato bianco per breve tratta-  
mento con piccole quantità di acidi, come è stato  
60 osservato da vari Autori. Tutti i poli-met crilo-  
nitrili finora noti in letteratura risultano amor-  
fi all'esame con i raggi X. Questa constatazio-  
ne nonchè il basso punto di rammollimento e  
la elevata solubilità fanno ritenere che essi sia-  
no costituiti da macromolecole stericamente  
65 non ordinate (macromolecole atattiche).

E' stato ora trovato che, operando in pre-  
senza di particolari sistemi catalitici, è possi-  
bile ottenere con alta resa nuovi alti polimeri 70

lineari dell'alfa-metil-acrilonitrile, aventi proprietà fisiche e meccaniche ben diverse da quelle dei polimeri precedentemente noti.

I sistemi catalitici impiegabili a questo scopo sono costituiti da composti metallorganici corrispondenti alla formula generale:



10 ove: Me rappresenta un metallo dei gruppi Ia, II o III del sistema periodico degli elementi;

R' e R'' sono gruppi alchilici, arilici o alchilarilici, uguali o diversi tra loro;

15 X è in alogeno;

a, può essere 0 o un numero inferiore o uguale a 3, b può essere un numero compreso tra 1 e 3 e c può essere 0, 1 o 2 essendo sempre uguale a 0 quando Me sia un metallo del I gruppo e  $a + b + c$  è uguale alla valenza del metallo.

20 po e  $a + b + c$  è uguale alla valenza del metallo. Metalli (Me) particolarmente indicati per il processo che è oggetto della presente invenzione sono: litio, sodio, potassio, berillio, magnesio, zinco, cadmio e alluminio.

25 Tra i catalizzatori che forniscono i migliori risultati possono essere elencati il litio butile, il berillio dietile, il berillio monoetil monocloruro, il magnesio dietile, il magnesio difenile, il magnesio dicicloesile, il magnesio dibenzile, 30 il magnesio monoetil monobromuro, il magnesio monofenil monobromuro, lo zinco dietile, lo zinco dibutile, lo zinco monoetil monobromuro, il cadmio monoetil monobromuro e lo alluminio trietile. I migliori catalizzatori, sia 35 per quanto riguarda la conversione del monomero a polimero sia per quanto riguarda le proprietà dei polimeri ottenuti, sono in genere i derivati del magnesio ed in minor misura quelli del berillio e del litio.

40 La concentrazione del monomero rispetto al catalizzatore può essere variata entro ampi limiti. E' tuttavia consigliabile usare dei rapporti molarj monomero/catalizzatore compresi tra 10:1 e 200:1. Ottimi risultati per quanto 45 riguarda la conversione del monomero in polimero si possono ottenere usando rapporti di 20:1 - 50:1.

Le polimerizzazioni dell'alfa-metil-acrilonitrile con i catalizzatori sopra descritti possono 50 essere effettuate in massa in assenza di solventi. E' peraltro consigliabile operare in presenza di un solvente inerte, onde evitare surriscaldamenti e ridurre i fenomeni di occlusione del catalizzatore nella massa polimerica che si 55 forma durante la reazione. Come mezzi diluenti vengono usati preferibilmente solventi inerti che non reagiscono e non formano complessi con il catalizzatore. In particolare sono usabili come solventi gli idrocarburi, e ottimi 60 risultati sono stati ottenuti mediante l'impie-

go di idrocarburi aromatici, come toluolo e benzolo.

Non possono essere impiegati come solventi i composti contenenti atomi di ossigeno o azoto, aventi doppietti elettronici isolati. Infatti, 65 solventi come eteri o ammine possono associarsi al metallo contenuto nel catalizzatore, ostacolando la polimerizzazione stereoregolata dell'alfa-metil-acrilonitrile.

Ciò distingue il processo oggetto del presente ritrovato da altre polimerizzazioni anioniche dell'alfa-metil-acrilonitrile note in letteratura (vedi p. es. R. Beaman, loc. cit., nelle quali si opera con soluzioni eterie di monomero e di composti metallorganici del magnesio). Nel processo oggetto del presente trovato 70 è necessario che non siano presenti tali solventi complessanti, nemmeno in quantità stechiometriche rispetto al catalizzatore. La formazione di un complesso tra monomero e catalizzatore è una condizione essenziale per il decorso stereospecifico della polimerizzazione della alfa-metil-acrilonitrile. Tale complessazione è indicata anche dall'apparire di una intensa colorazione all'atto dell'aggiunta del monomero al sistema catalitico. 75 80 85

La stereospecificità del processo è attribuibile al fatto che il monomero contiene un atomo di azoto avente un doppietto elettronico isolato nel gruppo nitrilico ( $-\text{C}=\text{N}$ ), legato 90 al gruppo vinilidenico. Questo atomo di azoto consente una particolare associazione del monomero al catalizzatore all'atto della polimerizzazione. Pertanto la molecola di monomero si inserisce nella catena polimerica in accrescimento sempre con la stessa presentazione. La costanza di presentazione, unita ad un tipo costante di apertura del doppio legame polimerizzabile, sono probabilmente le cause della stereospecificità del processo. 95 100

Le polimerizzazioni stereoregolate dell'alfa-metil-acrilonitrile, possono essere effettuate a temperature comprese tra  $-30^\circ\text{C}$  e  $+120^\circ\text{C}$ , preferibilmente tra 0 e  $100^\circ\text{C}$ .

Questi processi di polimerizzazione decorrono con alte rese, ed in tempi relativamente brevi si raggiungono, alle temperature indicate elevate conversioni del monomero in polimero. 105

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato sono gli alti polimeri lineari testa-coda a struttura regolare, ottenuti mediante il summenzionato procedimento, dall'alfa-metil-acrilonitrile, i quali possono presentare una struttura stericamente ordinata. 110 115

A causa della regolarità di struttura, finora mai osservata in poli-alfa-metil-acrilonitrili, i polimeri oggetto di questo trovato possiedono proprietà chimiche e fisiche ben diverse da quelle dei polimeri degli stessi monomeri, fi- 120

nora descritti.

I polimeri dell'alfa-metil-acrilonitrile che possono essere ottenuti secondo procedimenti sopra indicati sono, a seconda dei catalizzatori usati, nettamente distinguibili in due classi di prodotti:

a) polimeri ottenuti mediante l'impiego di composti metallo-organici del magnesio e del berillio;

b) polimeri ottenuti mediante l'impiego di composti metallo-organici degli altri metalli elencati in precedenza.

I poli-alfa-metil-acrilonitrili ottenuti secondo a) si presentano allo stato grezzo, sotto forma di polveri più o meno colorate (da gialle a rosse). Per breve trattamento a temperatura ambiente con metanolo contenente circa il 5-10% di acido cloridrico vengono allontanati i residui di catalizzatore presenti, e il polimero si presenta poi in forma di polvere bianca. Il poli-alfa-metil-acrilonitrile, così ottenuto fornisce all'analisi, ad es., i seguenti risultati:

N. trov.: 20,3% (ù calc.: 20,88%) ceneri: 0,07%. I trattamenti termici al di sopra di 120°C, sia a secco sia in solventi altobollenti, provocano una progressiva colorazione del polimero. Questa colorazione può essere però eliminata per trattamento con metanolo e acido cloridrico. (Osservazioni analoghe su poli-alfa-metil-acrilonitrili amorfi erano state fatte anche da altri Autori).

Mescolando i polimeri, oggetto di questo trovato, con piccole quantità di speciali sostanze altobollenti, per es. con il 2-5% in peso di acido alfa-bromo butirrico, tale colorazione può essere evitata o perlomeno sensibilmente ridotta.

I poli-alfa-metil-acrilonitrili ottenuti secondo a) possiedono una elevata regolarità di struttura e risultano cristallini all'esame con i raggi X. Per trattamento con solventi che, oltre a sciogliere una piccola parte di polimero amorfo, rigonfiano la frazione avente una elevata regolarità di struttura, la cristallizzazione della frazione insolubile del polimero risulta facilitata. Ad es. trattando il polimero grezzo, ottenuto secondo l'esempio 5, a 100-150°C con benzonitrile si può isolare una frazione insolubile, cristallina, corrispondente al 70-75% del polimero totale, il cui spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger è riportato in figura 1. Da esso si possono rilevare le riflessioni principali in corrispondenza di distanze reticolari  $d = 7,85 \text{ \AA}$ ,  $5,95 \text{ \AA}$  e  $4,55 \text{ \AA}$ . Spettri di diffrazione ai raggi X del tutto analoghi si possono ottenere trattando il polimero con acetofenone, dimetilformamide o nitrobenzolo. Anche per trattamento termico a secco (ricottura) è possibile facilitare la cristallizzazione di questi polimeri ed ot-

tenere degli spettri di diffrazione ai raggi X simili a quelli sopra descritti.

I poli-alfa-metil-acrilonitrili indicati sotto a) si distinguono nettamente da quelli amorfi descritti in letteratura anche da un punto di vista della solubilità in solventi organici. Mentre i polimeri amorfi finora descritti sono facilmente solubili in numerosi solventi, come cloruro di metilene, cicloesano, acetone, benzonitrile, i poli-alfa-metilacrilonitrili indicati in questo ritrovato sotto a) sono praticamente insolubili nei più comuni solventi organici. In particolare, essi risultano completamente insolubili nei seguenti solventi, anche alla loro temperatura di ebollizione: idrocarburi alifatici, cicloalifatici ed aromatici, idrocarburi clorurati alifatici ed aromatici, alcoli, eteri (come tetraidrofurano, diossano, etere dietilico e diisopropilico, anisolo) solfuro di carbonio, acrilonitrile e metacrilonitrile, esteri, chetoni (come acetone, metilacetone e metil-N-esilchetone). Essi vengono invece rigonfiati da alcuni solventi, come: benzonitrile, acetofenone, nitrobenzolo, dimetilformamide, succinodinitrile, piridina e N,N-dietil-anilina.

Come conseguenza della insolubilità di tali polimeri, non è stato possibile effettuare misure dirette di peso molecolare. Le loro proprietà termiche, la possibilità di ottenere fibre orientate, lo spettro di diffrazione ai raggi X e la elevata viscosità specifica di campioni analoghi, indicati in precedenza sotto b) dimostrano però che si tratta di prodotti polimerici ad alto peso molecolare.

I poli-alfa-metil-acrilonitrili indicati sotto a) sono molto stabili all'azione degli indici. Infatti, dopo trattamento per 11 ore con acido cloridrico al 38% all'ebollizione, il polimero risulta ancora cristallino all'esame con i raggi X ed il suo contenuto di azoto è sceso solo dal 20,3% al 19,3%. Invece per trattamento con reagenti alcalini (p. es. KOH acquosa al 50%) i polimeri vengono saponificati, formando acido poli-metacrilico.

Questi polimeri dell'alfa-metil-acrilonitrile si distinguono in modo essenziale dai corrispondenti polimeri amorfi, finora noti in letteratura per la loro elevata temperatura di fusione. Infatti, mentre i polimeri amorfi rammolliscono, a seconda del modo di preparazione e del loro peso molecolare, a temperature di 100-130°C circa, decomponendosi a circa 200°C, con formazione di monomero, i polimeri di questo ritrovato, indicati più sopra sotto a), presentano, in dipendenza dal loro grado di cristallinità, delle temperature di fusione di 200-260°C circa. Essi fondono senza decomposizione, assumendo solo una colorazione rossa.

Di conseguenza, essi si lasciano stampare in pressa a temperature di 240-260°C circa, 120

fornendo delle lamine trasparenti. Sia le lamine stampate, che i fili estrusi di poli-alfa-metil-acrilonitrile assumono, a causa della alta temperatura adottata nel processo di formatura, una colorazione rossa.

Essi possono però essere riottenuti in forma bianca mediante un breve trattamento con metanolo contenente il 5-10% circa di acido cloridrico. Si può, tuttavia, evitare o perlomeno ridurre sensibilmente tale colorazione, aggiungendo al polimero, prima della formatura a caldo, il 2-5% in peso di acido alfa-bromobutirrico.

I poli-alfa-metil-acrilonitrili cristallini a struttura stereoregolare, ottenuti per polimerizzazione in presenza di composti metallorganici del magnesio e del berillio, secondo quanto sopra esposto, possono essere lavorati per stampaggio ad iniezione, per stampaggio in pressa o per estrusione, fornendo dei materiali rigidi e molto duri, inattaccabili dalla maggior parte dei solventi organici e dagli acidi diluiti e termicamente molto resistenti.

La colorazione rossa che assumono questi polimeri durante i trattamenti termici è dovuta a una ciclizzazione conseguente ad un trasferimento di cariche da un gruppo nitrilico ad un altro adiacente. Questa ciclizzazione fa sì che il legame trivalente del gruppo nitrilico si trasforma in un doppio legame. I doppi legami così formati formano tra loro un sistema coniugato che dà luogo alla colorazione. Questa reazione comincia a manifestarsi a temperature al di sopra di 120°C circa e procede con l'aumentare della temperatura fino ad una quasi totale trasformazione di questo tipo già al di sotto del punto di fusione.

I prodotti così trasformati presentano le caratteristiche di un semiconduttore orientato e possono quindi trovare impieghi nel campo dei semiconduttori.

Un secondo tipo di poli-alfa-metil-acrilonitrile, indicato in precedenza sotto b), può essere ottenuto mediante l'uso di composti metallorganici del tipo



(ove Me, R', R'', X, a, b, c hanno i significati descritti più sopra).

Me è costituito da un metallo del 1°, 2° o 3° gruppo del sistema periodico degli elementi, diverso da Mg e Be. Metalli particolarmente indicati per l'ottenimento di polimeri dello alfa-metil-acrilonitrile del tipo b) sono il litio, il sodio, il potassio, lo zinco, il cadmio e l'alluminio.

I poli-alfa-metil-acrilonitrili del tipo b) risultano amorfi all'esame con i raggi X, ma differiscono dai prodotti precedentemente noti in

quanto fondono a temperatura molto più elevata e sono molto meno solubili nei solventi organici.

Infatti, mentre i poli-alfa-metil-acrilonitrili precedentemente noti si sciolgono in numerosi solventi organici, come per esempio cloruro di metilene, benzonitrile, acetone, cicloesano, toluolo, metiletilchetone ed altri, i polimeri ottenuti secondo questo ritrovato ed indicati in precedenza sotto b) sono completamente insolubili, anche all'ebollizione del solvente, in n-eptano, cicloesano, toluolo, cloruro di metilene, metiletil chetone, diossano, anisolo e numerosi altri. In acetofenone e benzonitrile essi vengono rigonfiati, ma non disciolti, neanche nei solventi bollenti.

Essi si sciolgono, tuttavia, completamente in dimetilformammide.

Inoltre, mentre il poli-alfa-metil-acrilonitrili precedentemente noti presentano delle temperature di rammollimento generalmente comprese tra 100 e 130°C, i polimeri ottenuti secondo questo ritrovato ed indicati in precedenza sotto b) rammolliscono a temperature di 180-220°C circa.

Anche questi polimeri, come quelli cristallini del tipo a) possono essere lavorati per stampaggio ad iniezione o in pressa e per estrusione e possono essere impiegati nel campo delle materie plastiche e, dopo opportuno trattamento termico, nel campo dei semiconduttori. I manufatti ottenuti presentano delle elevate proprietà chimiche e fisiche.

Gli esempi che seguono serviranno ad illustrare meglio il presente trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

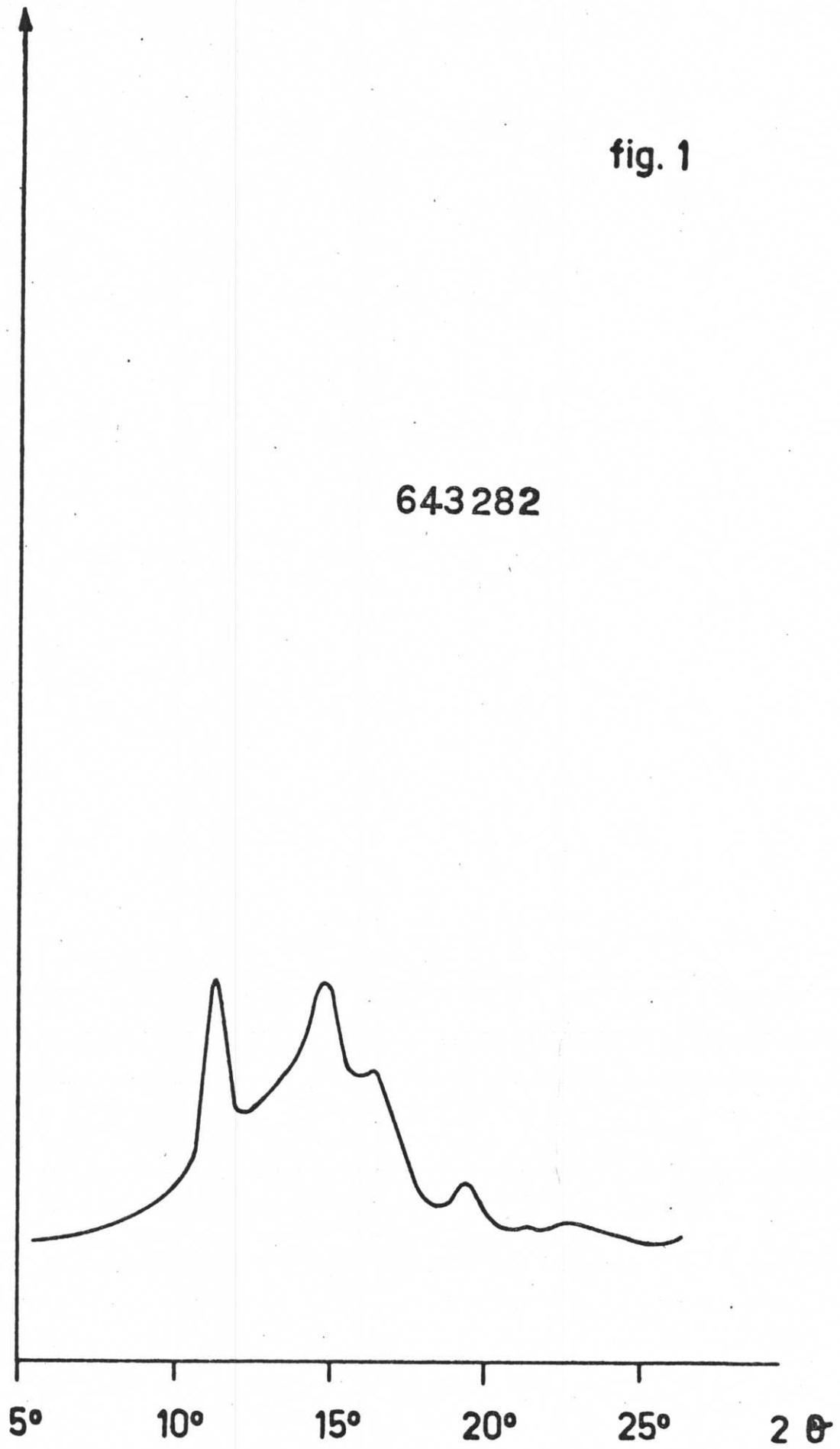
#### ESEMPIO 1

In un pallone a tre colli da 250 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere, vengono posti in atmosfera di azoto secco 100 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro, privo di zolfo e 410 mg (5 millimoli) di magnesio dietile.

Si porta la miscela a 70°C e, mantenendola bene agitata, si introducono 10 g (150 millimoli) di alfa-metil-acrilonitrile anidro puro, durante un periodo di 30 minuti primi. Sin dall'inizio dell'aggiunta, la soluzione assume una colorazione rossa e dopo breve tempo precipitano notevoli quantità di masse gelatinose. Per completare la reazione si mantiene per altre 6 ore a 70°C e quindi si versa il contenuto del pallone in 500 cm<sup>3</sup> di metanolo, contenenti il 2-5% di acido cloridrico. Dopo che tutto il precipitato si è sbiancato, si decanta, si lava abbondantemente con metanolo e si secca il polimero. Si ottengono in tal modo 9,5 g (corrispondenti ad una conversione

fig. 1

643282



del 95%) di poli-alfa-metilacrilonitrile.

Il polimero si presenta sotto forma di una polvere bianca, avente un contenuto in azoto, determinato col metodo di Dumas, di 20,3% (N calcolato in base alla formula  $[C_4H_5N]_n = 20,88\%$ ) ed un contenuto in ceneri dello 0,07%.

Esso è insolubile, anche all'ebollizione, nella maggior parte dei solventi organici, come ad es. negli idrocarburi alifatici, cicloalifatici ed aromatici, negli idrocarburi clorurati, negli alcoli, eteri, esteri, nel solfuro di carbonio, metacrilonitrile, nei chetoni alifatici nonché in numerosi altri solventi organici.

Esso viene, invece, rigonfiato da una limitata quantità di solventi, come benzonitrile, acetofenone, nitrobenzolo e dimetilformamide, i quali sciolgono una piccola frazione (10-20% circa) di polimero amorfo, facilitando la cristallizzazione del rimanente polimero. La frazione cristallina insolubile, seccata dal rigonfiante, presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, dal quale si possono rilevare le principali riflessioni in corrispondenza di distanze reticolari  $d = 7,80 \text{ \AA}$ ,  $5,95 \text{ \AA}$  e  $4,55 \text{ \AA}$  (vedi figura 1).

Il polimero, trattato a secco o in solventi rigonfianti a temperature superiori a  $150^\circ\text{C}$ , assume una colorazione rossa, che può essere però successivamente eliminata per breve trattamento con metanolo, contenente il 5-10% di acido cloridrico.

Il polimero è molto resistente agli acidi organici e minerali, viene però facilmente saponificato da KHO acquosa al 50%.

Esso presenta una temperatura di fusione di  $220-250^\circ\text{C}$  circa.

Esso può essere lavorato a temperature di  $240-260^\circ\text{C}$  per stampaggio ad iniezione, per stampaggio in pressa, per estrusione e per filatura.

#### ESEMPIO 2

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando 328 lg (4 millimoli) anziché 5 millimoli di magnesio dietile ed effettuando la polimerizzazione a  $40^\circ\text{C}$  anziché a  $70^\circ\text{C}$ . Operando quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 4,5 g (corrispondenti ad una conversione del 45%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso possiede delle proprietà del tutto analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 1.

#### ESEMPIO 3

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-me-

til-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 2, ma operando a  $15^\circ\text{C}$  anziché a  $40^\circ\text{C}$ . Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 3,4 g (corrispondenti ad una conversione del 34%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso possiede delle proprietà del tutto analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 1.

#### ESEMPIO 4

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma usando quale catalizzatore 374 mg (2,1 millimoli) di magnesio difenile, anziché magnesio dietile, ed operando a  $100^\circ\text{C}$ , anziché a  $70^\circ\text{C}$ . Il monomero viene aggiunto rapidamente (durata dell'aggiunta: 1 minuto primo). Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 5,7 g (corrispondenti ad una conversione del 57%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso possiede delle proprietà del tutto analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 1, ad eccezione del fatto che i solventi rigonfianti sciolgono circa il 20-25% di polimero amorfo.

#### ESEMPIO 5

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 4, ma operando a  $70^\circ\text{C}$  anziché a  $100^\circ\text{C}$ . Il monomero viene aggiunto durante un intervallo di 30 minuti primi. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 2,8 g (corrispondenti ad una conversione del 28%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso possiede delle proprietà del tutto analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 4. Lo spettro di diffrazione ai raggi X, (radiazioni  $\text{Cu K}\alpha$ ), registrato con il contatore Geiger, della frazione insolubile in benzonitrile (75% del totale) cristallizzata in tale solvente è dato nella figura 1.

#### ESEMPIO 6

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 4, ma usando come catalizzatore 542 mg (3 millimoli) di fenil magnesio bromuro, anziché magnesio difenile. Il monomero viene aggiunto durante un intervallo di 30 minuti primi. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 0,7 g (corrispondenti ad una conversione del 7%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso possiede delle proprietà del tutto analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 4.

ESEMPIO 7

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando quale catalizzatore 248 mg (1,8 millimoli) di magnesio di-tert-butile, anzichè magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 1,9 g (corrispondenti ad una conversione del 19%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso presenta un contenuto in azoto di 20,3%. Le sue proprietà sono del tutto analoghe a quelle del campione descritto nell'esempio 4.

ESEMPIO 8

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 335 mg = 0,52 cm<sup>3</sup> (5 millimoli) di berillio dietile, anzichè magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 7,6 g (corrispondenti ad una conversione del 76%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Esso presenta delle proprietà simili a quelle del campione descritto in esempio 4. Anche questo campione risulta insolubile nei solventi che non scioglievano il polimero dell'esempio 1. Nei composti indicati nell'esempio 1 quali rigonfianti, anche per questo campione si trova un rigonfiamento della frazione cristallina insolubile. La frazione solubile (p. es. in dimetil formammide) è, tuttavia, maggiore (30-50% del totale a seconda del rigonfiante usato). Di conseguenza, il grado di cristallinità del polimero totale risulta ridotto rispetto a quello dei corrispondenti polimeri ottenuti con composti metallorganici del magnesio. Solo la frazione insolubile nei rigonfianti sopradetti presenta un grado di cristallinità simile a quello dei polimeri migliori. La temperatura di fusione del polimero totale è di 210-250°C circa. Il polimero può essere lavorato a temperature di 230-260°C per stampaggio o per estrusione.

ESEMPIO 9

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 8, ma operando a 25°C anzichè a 70°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 4,6 g (corrispondenti ad una conversione del 46%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile, le cui proprietà sono del tutto analoghe a quelle del campione descritto in esempio 8.

ESEMPIO 10

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 850 mg = 0,52 cm<sup>3</sup> (5 millimoli, di cadmio dietile anzichè magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 7,5 g (corrispondenti ad una conversione del 75%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile. Il polimero presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, tipico dei polimeri non cristallini.

Il polimero è totalmente solubile in dimetilformammide.

Nell'acetofenone o nel benzonitrile esso è rigonfiabile, ma non solubile, neanche all'ebollizione.

Esso è insolubile, sia a temperatura ambiente che alla ebollizione, in numerosi solventi, tra i quali n-eptano, cicloesano, toluolo, cloruro di metilene, metil-etil-chetone, diossano ed anisolo.

La viscosità intrinseca di questo polimero, determinata in dimetilformammide a 30°C, è di 0,3. Esso presenta una temperatura di fusione di 200-230°C. Esso può essere lavorato a temperature di 220-240°C per stampaggio o per estrusione. Per quanto riguarda le altre proprietà dette nel caso dell'esempio 1, questo campione è del tutto analogo agli altri campioni sopra descritti.

ESEMPIO 11

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 533 mg = 0,51 cm<sup>3</sup> (3 millimoli) di zinco di-n-butile anzichè magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 1,0 g (corrispondenti ad una conversione del 10%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile, le cui proprietà sono assai simili a quelle del campione descritto 10. La viscosità intrinseca del polimero, determinata in dimetilformammide a 30°C, è di 1,5.

ESEMPIO 12

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 320 mg (5 millimoli) di litio butile in soluzione 1 normale di n-eptano, anzichè magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 3,1 g (corrispondente ad una conversione del 31%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile, le cui pro-

prietà sono molto simili a quelle del campione descritto in esempio 10. Esso fonde a 190-210°C. La viscosità intrinseca del polimero, determinata in dimetilformammide a 30°C, è di 1,0.

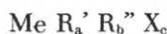
### ESEMPIO 13

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-metil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto nell'esempio 1, ma usando come catalizzatore 400 mg = 0.48 cm<sup>3</sup> (3.5 millimoli) di alluminio trietile, anzichè magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto nell'esempio 1, si isolano 1,0 g (corrispondenti ad una conversione del 10%) di poli-alfa-metil-acrilonitrile, le cui proprietà sono molto simili a quelle del campione descritto in esempio 12. La viscosità intrinseca del polimero, determinata in dimetilformammide, è di 1,5.

### RIVENDICAZIONI

1. Polimeri cristallizzabili lineari, testa-coda, a struttura stericamente ordinata dell'alfa-metil-acrilonitrile, insolubili in tutti i comuni solventi organici, aventi punto di fusione superiore a 200°C ed uno spettro di diffrazione ai raggi X (radiazioni Cu, K $\alpha$ ), registrato con il contatore eGiger, in cui le principali riflessioni si trovano in corrispondenza di distanze reticolari  $d = 7,85 \text{ \AA}$ ,  $5,95 \text{ \AA}$  e  $4,55 \text{ \AA}$ .

2. Procedimento per la polimerizzazione di alfa-metil-acrilonitrile, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di catalizzatori costituiti da composti metallorganici aventi la formula generale:



in cui: Me rappresenta un metallo dei gruppi Ia, II o III del sistema periodico degli elementi;

R' e R'' sono gruppi alchilici, arilici o alchilarilici o arilalchilici, uguali o diversi tra loro; X è un alogeno;

a può essere 0 o un numero inferiore o uguale a 3, b può essere un numero compreso tra 1 e 3 e c può essere 0, 1 o 2 essendo sempre uguale a 0 quando Me sia un metallo del I gruppo, e a+b+c è uguale alla valenza del metallo.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperature comprese tra -30° e +120°C, preferibilmente tra 0° e 100°C.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizza-

zione viene effettuata in massa o preferibilmente in presenza di un mezzo diluente costituito da un solvente inerte che non reagisce e non forma complessi col catalizzatore, in particolare idrocarburi alifatici ed aromatici.

5. Procedimento secondo le rivendicazioni da 2 a 4 per la polimerizzazione di alfa-metil-acrilonitrile a polimeri cristallini secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i catalizzatori sono costituiti da composti metallorganici del magnesio e del berillio.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del magnesio può essere magnesio dietile, magnesio difenile, fenil magnesio cloruro, fenil magnesio bromuro, magnesio di-terz-butile.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del berillio è il berillio dietile.

8. Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 6, caratterizzato dal fatto che il polimero cristallino viene separato in forma pura dal prodotto grezzo di reazione mediante estrazione della parte amorfa con adatti solventi polari.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni da 2 a 4 per polimerizzare alfa-metil-acrilonitrile a polimeri amorfi, insolubili nella massima parte dei comuni solventi organici fino a temperature di circa 150°C, ma solubili in dimetilformammide, aventi temperatura di rammolimento superiore a 180°C, caratterizzato dal fatto che i catalizzatori sono costituiti da composti metallorganici di litio, sodio, potassio, zinco, cadmio e alluminio.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del litio è il litio butile o litiofenile.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico dello zinco è zinco di-n-butile o zinco dietile.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del cadmio è cadmio dietile.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico dell'alluminio è alluminio trietile.

14. Pellicole, filamenti, fibre e articoli formati in genere comunque ottenuti dai polimeri secondo rivendicazione 1.

15. Pellicole, filamenti, fibre e articoli formati in genere comunque ottenuti dai polimeri amorfi prodotti secondo il procedimento rivendicato nelle rivendicazioni da 9 a 12.

16. Semiconduttori orientati ottenuti per trattamento termico dei polimeri secondo la rivendicazione 1 a temperatura compresa tra

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

150°C ed una temperatura inferiore ma vicina alla temperatura di fusione (180 ÷ 200°C circa). termico dei polimeri ottenuti col procedimento secondo le rivendicazioni 9-13, a temperatura compresa tra 150°C e 200°C circa. 5

17. Semiconduttori ottenuti per trattamento

Allegato 1 foglio di disegni

Prezzo L. 400

P. & C. - Portici (Napoli)