

REPUBBLICA ITALIANA

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

648564

Classe

U 360

C 08 f

MONTECATINI Società Generale per l'industria mineraria e chimica,  
a Milano

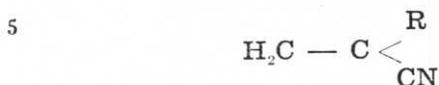
Inventori designati: Natta Giulio, Dall'Asta Gino e Mazzanti Giorgio

Data di deposito: 7 marzo 1961

Data di concessione: 6 novembre 1962

Alti polimeri a struttura stereoregolare degli acrilonitrili alfa-sostituiti  
e metodi per la loro preparazione

La presente invenzione descrive alti polimeri cristallini a struttura stereoregolare, derivati da monomeri del tipo:



(ove R rappresenta un gruppo organico alifatico lineare o ramificato oppure cicloalifatico) nonchè i metodi per la preparazione di questi polimeri mediante polimerizzazione dei suddetti monomeri.

A differenza dell'alfa-metil-acrilonitrile  $(\text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{CH} \end{array})$ , di cui si conoscono in

letteratura alti polimeri amorfi a struttura statica, i polimeri dei termini superiori della serie, nei quali R è rappresentato da gruppi organici diversi da  $\text{CH}_3$ , risultano praticamente del tutto sconosciuti.

Nel caso dell'alfa etil e dell'alfa n-pentil-acrilo-nitrile è nota sola la capacità di copolimerizzazione con alcuni monomeri, come i vinilcolfoni (Brev. U.S.A 2.605.256) ed il butadiene (C.S. Marvel e coll. Ind. Eng. Chem., 46, 804 (1954)). Non sono, tuttavia, descritti omopolimeri derivati da tali monomeri. Viene, anzi, anche recentemente affermato che non è stato possibile polimerizzare l'alfa-etil o l'alfa-n-pentil-acrilo-nitrile, nè con catalizzatori agenti con meccanismo radicalico nè con quelli ionico (C.S. Marvel, loc. cit.).

A proposito dei polimeri di monomeri diversi dall'alfa-etil o dall'alfa-n-pentil-acrilo-nitrile della serie alifatica, nonchè dei monomeri di questo tipo contenenti altri gruppi organici, non si hanno indicazioni in letteratura.

E' stato ora trovato dalla Richiedente che, operando in presenza di particolari sistemi catalitici, è possibile ottenere, con alta resa, alti polimeri lineari, derivati da

monomeri della formula  $\text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ < \\ \text{CN} \end{array}$ , ove

R contiene due o più atomi di carbonio.

E' stato inoltre trovato che tali alti polimeri lineari, se preparati con determinati catalizzatori ed in determinate condizioni, posseggono struttura cristallina, rilevabile dall'esame con i raggi x.

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



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

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

X è un alogeno;

a può essere 0 o un numero inferiore o uguale a 3;

b può essere 1, 2 o 3;

70

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.

5 Metalli (*Me*) particolarmente indicati per il processo che è oggetto della presente invenzione sono: litio, sodio, potassio, berillio, magnesio, zinco, cadmio ed alluminio.

Tra i catalizzatori che forniscono i migliori risultati possono essere elencati per esempio il litio butile, il berillio dietile, il magnesio dicicloesile, il magnesio dibenzile, il magnesio monoetil monobromuro, il magnesio monoetil monocloruro, il magnesio monofenil monobromuro ed il magnesio monofenil monocloruro. I migliori catalizzatori, sia per quanto riguarda la conversione del monomero a polimero, sia per quanto riguarda le proprietà dei polimeri ottenuti, sono in genere i composti del magnesio, del berillio e del litio.

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

La polimerizzazione degli acrilonitrili sostituiti in alfa con gruppi alifatici e cicloalifatici, contenenti due o più atomi di carbonio, usando i catalizzatori sopra descritti, possono 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 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 risultati sono stati ottenuti mediante l'impiego 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, solventi come esteri o ammine possono associarsi al metallo contenuto nel catalizzatore, ostacolando la polimerizzazione stereoregolata degli acrilonitrili aventi i suddetti sostituenti in alfa. Ciò distingue il processo oggetto del presente ritrovato da altre polimerizzazioni anioniche, come quelle descritte per il caso dell'alfa-metil-acriolo-

nitrile (vedi p. es. R. Beaman, J. Am. Chem. Soc. 70, 3115 (1958)), nelle quali si opera con soluzioni eterogenee di monomero e di composti metallorganici del magnesio. Nel processo oggetto del presente trovato 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 di questi monomeri. Tale complessazione è indicata anche dall'apparire di una intensa colorazione all'atto dell'aggiunta del monomero al sistema catalitico.

La stereospecificità del processo è attribuibile al fatto che il monomero contiene un atomo di azoto avente un doppietto elettronico isolato nel gruppo nitrilico ( $-C=N$ ), legato al gruppo vinilideno. Questo atomo di azoto consente una particolare associazione del monomero ai catalizzatori impiegabili nel processo, oggetto del presente trovato, 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.

Le polimerizzazioni stereoregolate degli acrilonitrili sostituiti in alfa con gruppi organici alifatici lineari o ramificati oppure cicloalifatici, aventi due o più atomi di carbonio, possono essere effettuate a temperature comprese tra  $-50^{\circ}$  e  $+120^{\circ}$ C. Nel caso di monomeri di questo tipo, aventi il gruppo etile quale sostituente in alfa, si ottengono ottimi risultati lavorando a temperature comprese tra 0 e  $120^{\circ}$ C; nel caso di monomeri aventi gruppi superiori (ad esempio n-propile o isopropile) in posizione alfa è consigliabile operare a temperature comprese tra  $-30$  e  $+80^{\circ}$ 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.

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato sono gli alti polimeri ottenuti da mo-

nomeri del tipo  $H_2C=C \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ CN \end{matrix}$  (ove R è un

sostituente alifatico lineare o ramificate oppure cicloalifatico avente due o più atomi di carbonio) ed in particolare polimeri lineari, testa-coda a struttura regolare, deriva-

ti dai detti monomeri.

I polimeri, oggetto di questo trovato, si presentano allo stato grezzo, sotto forma di polveri più o meno colorate (da gialle a rosse o violacee).

Per breve trattamento a temperatura ambiente con metanolo contenente circa il 5-10% di acido cloridico vengono allontanati i residui di catalizzatore presenti, e il polimero si ripresenta poi generalmente in forma di polvere bianca. 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 generalmente eliminata per trattamento con metanolo ed acido cloridico. Mescolando prima del riscaldamento i polimeri, oggetto del presente trovato, con piccole quantità di speciali sostanze altobollenti, come ad es. con l'1-5% i. p. di acido bromo butirrico, tale colorazione può essere evitata o perlomeno ridotta sensibilmente.

I poli-acrilonitrili, sostituiti in alfa con un gruppo alifatico o cicloalifatico avente due o più atomi di carbonio possiedono generalmente una elevata regolarità di strut-

tura e risultano cristallini all'esame con i raggi X.

Per trattamento termico a secco a temperatura di 150-200°C circa o in solventi rigonfiati a 100-150°C, la cristallizzazione dei polimeri risulta facilitata. Il trattamento con solventi rigonfiati è particolarmente adatto nel caso del poli-alfa-etil-acrilonitrile in quanto, oltre a facilitarne la cristallizzazione, questi solventi sciogliono anche una frazione di polimero amorfo. Questa rappresenta, a seconda del solvente usato, il 20-35% del polimero grezzo. Invece nel caso dei polimeri di acrilonitrili aventi sostituenti in alfa superiori all'etile, nessuna frazione risulta generalmente solubile in tali solventi, ed il loro effetto è limitato ad un puro e semplice rigonfiamento che facilita la cristallizzazione.

Dallo spettro di diffrazione ai raggi x effettuato su polveri e registrato con il contatore Geiger, si possono rilevare delle riflessioni corrispondenti a distanze reticolari, delle quali le principali sono date nella seguente tabella per alcuni dei più significativi polimeri della serie.

| 30 polimero                         | tipo di trattamento termico           | polimero cristallino |       | principali distanze reticolari osservate in A | 90  |
|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------|---|-----|
|                                     |                                       | polimero grezzo      | X 100 |   |     |
| 35 polialfa-etil-acrilonitrile      | 150°C, rigonfiato in dimetilformamide | 65                   |       | 7,9; 5,3                                      | 95  |
| 40 polialfa-n-propil-acrilonitrile  | 150°C, rigonfiato in anisolo          | <99                  |       | 9,8; 7,7; 5,25<br>3,65                        | 100 |
| 45 polialfa-isopropil-acrilonitrile | trattato termicamente a 190°C         | <99                  |       | 8,25; 5,7                                     | 105 |

I polimeri di questo trovato sono caratterizzati da una straordinaria insolubilità negli usuali solventi organici. Prescindendo da una frazione solubile di polimero amorfo, riscontrata nel caso del poli-alfa-etil-acrilonitrile, i polimeri cristallini della serie risultano in generale completamente insolubili, anche all'ebollizione e solo in qualche caso rigonfiabili, nei seguenti solventi: idrocarburi alifatici, cicloalifatici od aromatici, idrocarburi clorurati, alcoli, esteri, eteri e chetoni delle serie alifatiche

ed aromatiche.

Rigonfianti particolarmente efficaci si sono rilevati il benzonitrile, l'anisolo, lo acetofenone, il cicloesanone, la dimetilformamide, la piridina ed il nitrobenzolo.

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 e pellicole stirabili a caldo, lo spettro di diffrazione ai raggi x e quello all'infrarosso, nonché la viscosità

allo stato fuso dimostrano però che si tratta di prodotti polimerici lineari ad alto peso molecolare.

I polimeri cristallini descritti in questo trovato sono molto stabili all'azione degli acidi. Infatti, anche dopo trattamento per alcune ore con acido cloridico concentrato (al 38%), i polimeri risultano ancora cristallini all'esame con i raggi x ed il loro contenuto di azoto è sceso solo leggermente. Invece, per trattamento con i reagenti

alcalini (p. es. KOH al 50%) questi polimeri vengono saponificati, almeno in buona parte, e presentano un alto contenuto di funzioni COOK.

I polimeri oggetto di questo trovato presentano, a seconda del tipo di sostituente in posizione alfa del monomero di partenza, delle temperature di fusione molto elevate, come si può rilevare dalla tabella seguente, nella quale sono indicati i dati di alcuni rappresentanti tipici della serie.

|    | polimero                          | temperatura di rammollimento in °C |    |
|----|-----------------------------------|------------------------------------|----|
| 15 | poli-alfa-etil-acrilonitrile      | 190-210                            | 75 |
|    | poli-alfa-n-propil-acrilonitrile  | 200-220                            |    |
|    | poli-alfa-isopropil-acrilonitrile | 300-320                            |    |

I polimeri oggetto di questo trovato sono stampabili a temperature leggermente superiori a quelle di fusione e forniscono lamine trasparenti, generalmente colorate. Detta colorazione può essere alimentata in molti casi per trattamento con metanolo, contenente acido cloridico. Aggiungendo ai polimeri prima della formatura il 2-5% i. p. di acido  $\alpha$ -bromo-butirrico, si può evitare e perlomeno ridurre sensibilmente la colorazione durante lo stampaggio.

I polimeri oggetto di questo trovato, ottenuti per polimerizzazione dei rispettivi acrilonitrili, aventi gruppi alifatici lineari o ramificati oppure cicloalifatici come sostituenti in posizione alfa, in presenza dei suddescritti catalizzatori, secondo quanto sopra esposto, possono essere lavorati per stampaggio o per filatura, fornendo materiali rigidi e molto duri, inattaccabili da numerosi solventi e dagli acidi diluiti, e termicamente molto resistenti. Essi forniscono, inoltre, fibre aventi buone caratteristiche meccaniche e chimiche. I prodotti di trasformazione, profondamente colorati, che si ottengono per trattamento termico a temperature di pochi gradi inferiori a quelle di fusione, caratterizzati da una ciclizzazione per effetto dei gruppi nitrilici che si trasformano in un sistema di gruppi coniugati del tipo-N-C-N-C-N-, hanno le caratteristiche di semiconduttori orientati e possono quindi trovare impiego nel campo dei semiconduttori. La preparazione dei monomeri alfa-etil, alfa-isopropil e alfa-n-pentil e alfa-esil-acrilonitrile, come abbiamo già detto, era descritta in letteratura.

L'alfa-n-propil-acrilonitrile non risulta noto ed è stato da noi preparato come descritto nell'es. 20.

Gli esempi che seguono illustrano la presente invenzione senza per altro limitarne l'ambito.

#### Esempio 1

In un pallone a 3 colli da 250 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere, vengono posti, in atmosfera di azoto secco, 100cm<sup>3</sup> di toluolo anidro, privo di sostanze solforate e 410 mg (5 millimoli) di magnesio dietile. Si porta la miscela a 75°C e, mantenendola bene agitata, si introducono 10 g (124 millimoli) di alfa-etil-acrilonitrile anidro puro, durante un periodo di 30 minuti primi.

Sin dall'inizio dell'aggiunta del monomero, 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 75°C e si versa quindi il contenuto del pallone in 500 cm<sup>3</sup> di metanolo, contenenti il 2-5% di acido cloridico. 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 6,8 g (corrispondenti ad una conversione del 68%) di poli-alfa-etil-acrilonitrile.

Il polimero si presenta sotto forma di una polvere bianca, avente un contenuto in azoto, determinato con il metodo di Dumas, di 17,0% (N calcolato in base alla formula  $[C_5H_7N]_n$  - 17,28%) ed un contenuto di ceneri dello 0,05%.

Esso è insolubile e non rigonfiabile, anche all'ebollizione, in numerosi solventi organici, come in idrocarburi alifatici o cicloalifatici, in esteri, in alcoli, in solfuro

di carbonio, in etere diisopropilico. Esso viene, peraltro, più o meno rigonfiato a caldo da numerosi altri solventi, i quali sciolgono anche delle frazioni di polimero amorfo (in genere nell'ordine del 10-20% del polimero totale), lasciando indisciolta la parte cristallina del polimero (80-90% del totale). Di questo gruppo di solventi rigonfianti fanno parte gli idrocarburi aromatici, alcuni idrocarburi clorurati, come cloruro di metilene e o-dicloro-benzolo, alcuni eteri, come tetraidrofurano e diossano, nonché il metil-etil-chetone. Solventi ad azione più fortemente rigonfiante sciogliono fino al 35% di polimero prevalentemente amorfo, lasciando indisciolta la parte ad alto grado di cristallinità. Solventi rigonfianti di questo tipo sono benzonitrile, anisolo, dimetil-formammide, acetofenone e piridina.

La frazione cristallina insolubile, rigonfiata mediante dimetil-formammide e scacciata dal rigonfiante, presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, che presenta le riflessioni principali in corrispondenza di distanze reticolari d-7,9 e 5,3A. Spettri analoghi si possono ottenere per esempio con acetofenone o tetra-idrofurano quali rigonfianti oppure con il polimero totale dopo trattamento termico a secco a 160°C.

Il polimero può essere facilmente estruso, fornendo dei filamenti stirabili a caldo.

Il polimero, trattato a secco o in solventi rigonfianti a temperature superiori a 120°C circa, assume una colorazione arancione o rossa, che può essere successivamente eliminata per breve trattamento con metanolo, contenente il 5-10% di acido cloridrico. Si può, tuttavia, evitare o perlomeno ridurre sensibilmente tale colorazione, aggiungendo al polimero, prima del trattamento termico, il 2-5% i.p. di acido  $\alpha$ -bromo-butilirrico.

Il polimero è molto resistente agli acidi organici e minerali e subisce una parziale saponificazione solo in condizioni molto spinte. In KOH al 50% esso è invece facilmente saponificabile.

Esso presenta una temperatura di fusione di 190-210°C. La fusione avviene senza decomposizione. Il polimero (sia la frazione cristallina, sia il polimero totale) è termoplastico e può essere lavorato a temperature di 210-230°C per stampaggio per compressione o ad iniezione nonché per estrusione o filatura.

#### Esempio 2

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-etil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma operando a 45°C anziché a 75°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 7,7 g (corrispondenti ad una conversione del 77%) di poli-alfa-etil-acrilonitrile. Esso possiede delle caratteristiche praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 1.

#### Esempio 3

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-etil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 1, ma operando a 15°C anziché a 75°C.

Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 7,9 g (corrispondenti ad una conversione del 79%) di poli-alfa-etil-acrilonitrile, avente proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 1.

#### Esempio 4

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-etil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 2, ma usando 534 mg (3 millimoli) di magnesio difenile anziché magnesio dietile. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 7,9 g (corrispondenti ad una conversione del 79%) di poli-alfa-etil-acrilonitrile, avente delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 1.

#### Esempio 5

Si effettua la polimerizzazione in modo analogo a quanto descritto in esempio 1. Quale monomero, anziché alfa-etil-acrilonitrile, si usano 10g (105 millimoli) di alfa isopropil acrilonitrile anidro puro. La polimerizzazione viene effettuata a 45°C. Come catalizzatore si usano 1,08 g (6 millimoli) di fenil magnesio bromuro. All'atto dell'aggiunta del monomero, la soluzione assume un colore rosso e dopo breve tempo precipitano masse gelatinose di colore rosso. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 7,4 g (corrispondenti ad una conversione del 74%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile.

Il prodotto si presenta sotto forma di una polvere gialla, avente un contenuto in azoto, determinato con il metodo di Dumas, di

14,4% (N calcolato in base alla formula  $[C_6H_9N]_n$  14,74%) ed un contenuto di ceneri del 0,10%.

Esso è insolubile e non rigonfiabile, anche all'ebollizione, nella maggior parte dei solventi organici, come idrocarburi alifatici, cicloalifatici ed aromatici, idracarburi alifatici clorurati, alcoli, esteri, chetoni alifatici ed eteri alifatici, metacrilonitrile, solfuro di carbonio e numerosi altri. Alcuni solventi, come benzonitrile, anisolo, acetofenone e nitrobenzolo, rigonfiano il polimero, senza tuttavia scioglierne quantità apprezzabili, anche se tenuti per alcune ore a 150°C a contatto con esso.

Il polimero greggio è cristallino, possiede struttura lineare, è stericamente regolare ed è praticamente insolubile in tutti i comuni solventi.

La cristallizzazione del polimero viene facilitata mediante trattamenti termici a secco (180°C), oppure per rigonfiamento a caldo con i suddetti solventi rigonfiati. Il polimero così trattato presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, che presenta le riflessioni principali in corrispondenza di distanze reticolare d-8,25 e 5,7 Å.

Come il poli-alfa-etil-acrilonitrile cristallino, anche il poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino, assume una colorazione rossa o violacea, se riscaldato a temperature superiori a 120°C e, come quello, risulta molto resistente agli acidi organici e minerali, mentre la potassa caustica al 50% lo saponifica in gran parte. A differenza del poli-alfa-etil-acrilonitrile, la colorazione assunta da questo polimero non è facilmente eliminabile per trattamento con metanolo e acido cloridrico.

Esso presenta una temperatura di fusione di 300-320°C circa. Il suo intervallo di stabilità allo stato fuso è peraltro stretto (20-30°C), iniziando al di sopra di 340°C circa la decomposizione a monomero.

Di conseguenza, esso può essere formato, anche se con una certa cautela, preferibilmente per stampaggio per compressione a 300-330°C circa.

#### Esempio 6

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 5, ma usando 723 mg (4 millimoli) di fenil-magnesio-bromuro ed operando a 15°C anziché a 45°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 9,0 g (corrisponden-

ti ad una conversione del 90%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino di colore arancione. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 5. Anche la sua temperatura di fusione è di 310°C circa.

#### Esempio 7

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 5, ma operando a 0°C anziché a 15°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 8,4 g (corrispondenti ad una conversione dell'84%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino di colore arancione. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 5.

#### Esempio 8

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 5, ma usando come catalizzatore 622 mg (3,5 millimoli) di magnesio-difenile anziché fenil-magnesio-bromuro.

Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 5,6 g (corrispondenti ad una conversione del 56%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino di colore rosa.

Il campione possiede delle proprietà identiche a quelle del campione descritto in esempio 5.

#### Esempio 9

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 8, ma usando 356 mg (2 millimoli) dello stesso catalizzatore ed operando a 0°C anziché a 45°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 7,2 g (corrispondenti ad una conversione del 72%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino, avente proprietà ed aspetto praticamente identici a quelli del campione descritto in esempio 8.

#### Esempio 10

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 5, ma usando 369 mg (4,5 millimoli) di magnesio dietile anziché fenil-magnesio-bromuro come cata-

lizzatore. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 5,4 g (corrispondenti ad una conversione del 54%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino di colore violaceo. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 5.

#### Esempio 11

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 5, ma usando 200 mg = 0,31 cm<sup>3</sup> (3 millimoli) di berillio dietile, anzichè fenil-magnesio-bromuro, come catalizzatore. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 4,1 g (corrispondenti ad una conversione del 41%) di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino di colore giallo. Esso presenta una temperatura di fusione di 300°C circa. Essendo il suo intervallo di stabilità allo stato fuso (300-340°C circa) più largo di quello dei corrispondenti campioni descritti negli esempi precedenti, esso si presta maggiormente alla lavorazione a caldo, in particolare allo stampaggio per compressione, fornendo lamine trasparenti di colore giallo. Le altre sue proprietà sono molto simili a quelle del campione descritto in esempio 5.

#### Esempio 12

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-isopropil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 5, ma usando 256 mg (4 millimoli) di litio butile (in soluzione normale di n-pentano), anzichè fenil-magnesio-bromuro, come catalizzatore. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 4,2g (corrispondenti ad una conversione del 42% di poli-alfa-isopropil-acrilonitrile cristallino di colore rosa. Le sue proprietà sono molto simili a quelle dei campioni descritti negli esempi precedenti.

#### Esempio 13

Si effettua la polimerizzazione in modo analogo a quanto descritto in esempio 1. Quale monomero, anzichè alfa-etil-acrilonitrile, si usano 10 g (105 millimoli) di alfa normal-propil acrilonitrile anidro puro. (La preparazione di questo monomero, che non risulta finora descritta in letteratura è descritta nell'esempio 20 di questo trovato).

La polimerizzazione viene effettuata a

40°C. Come catalizzatore si usano 246 mg (3 millimoli) di magnesio dietile. All'atto dell'aggiunta del monomero, la soluzione assume un colore rosso e dopo breve tempo precipitano masse gelatinose di colore rosso. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 8,6 g (corrispondenti ad una conversione dell'86%) di poli-alfa-normalpropil-acrilonitrile. Il prodotto, dopo lavaggio con metanolo contenente il 5-10% di acido cloridrico, si presenta sotto forma di una polvere bianca avente un contenuto in azoto, determinato con il metodo di Dumas, il 14,5% (N calcolato in base alla formula  $[C_6H_9N]_n = 14,74\%$ ) ed un contenuto in ceneri dello 0,04%. Esso è insolubile e non rigonfiabile, anche alla ebollizione, in un gran numero di solventi organici, come idrocarburi alifatici e cicloalifatici, alcoli, eteri alifatici, chetoni bas-sobollenti, acetato d'etile ed altri.

Esso viene, peraltro, più o meno rigonfiato a caldo da una serie di altri solventi, come idrocarburi aromatici, il monomero, alcuni eteri ciclici (diossano, tetraidrofurano), dimetilformammide ed i solventi clorurati in genere (cloruro di metilene, tetracloruro di carbonio, o-diclorobenzolo). Il polimero viene fortemente rigonfiato, anche a temperatura ambiente, da nitrobenzolo, piridina, benzonitrile, anisolo, acetofenone e cicloesanone. Di tutti i solventi citati, siano essi rigonfiati o no, nessuno scioglie quantità apprezzabili del polimero, anche se tenuti a contatto con esso per alcune ore a 150°C.

Il polimero greggio è cristallino, a struttura lineare, stericamente regolare, praticamente insolubile in tutti i comuni solventi.

La cristallizzazione del polimero viene facilitata mediante trattamenti termici a secco (170°C) o, meglio ancora, mediante rigonfiamenti a caldo con i suddetti solventi rigonfianti. Il polimero, rigonfiato per esempio con anisolo a 150°C e poi seccato, presenta uno spettro di diffrazione ai raggi X, registrato con il contatore Geiger, che presenta le riflessioni principali in corrispondenza di distanze reticolari  $d = 9,8; 7,7; 5,25$

e 3,65 Å. Spettri del tutto analoghi si ottengono anche dopo cristallizzazione in presenza di solventi rigonfianti come benzonitrile od acetofenone.

Il poli-alfa-normal-propil-acrilonitrile cristallino, trattato a secco o in un solvente rigonfiante a temperature superiori a 120°C circa, assume una colorazione arancione o rossa, che può essere successivamente eli-

minata per breve trattamento con metanolo, contenete il 5-10% di acido cloridrico. si può, tuttavia, evitare o perlomeno ridurre sensibilmente tale colorazione, aggiungendo al polimero prima del trattamento termico il 2-5% i.p. di acido  $\alpha$ -bromo butirrico. Il polimero è molto resistente agli acidi organici e minerali e subisce una parziale saponificazione solo in condizioni molto spinte. In KOH al 50% è invece facilmente saponificabile.

Esso presenta una temperatura di fusione di 200-220°C circa. Il suo intervallo di stabilità allo stato fuso è piuttosto alto. Infatti, non si decompone al di sotto di 250°C. Di conseguenza, esso può essere formato, soprattutto per stampaggio o per filatura a 200-240°C circa.

20 *Esempio 14*

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa normal-propil acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 13, ma usando 534 mg (3 millimoli) di magnesio dietile, anziché magnesio dietile, come catalizzatore.

Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 6,8 g (corrispondenti ad una conversione del 68%) di poli alfa normal-propil-acrilonitrile cristallino di colore bianco. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 13.

*Esempio 15*

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa normal-propil acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 13, ma usando 597 mg (3,3 millimoli) di fenil-magnesio-bromuro, anziché magnesio dietile come catalizzatore. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 4,8 g (corrispondenti ad una conversione del 48%) di poli-alfa-normal-propil-acrilonitrile cristallino di colore bianco. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 13.

*Esempio 16*

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa normal-propil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 13, ma usando 200 mg = 0,31 cm<sup>3</sup> (3 millimoli) di berillio dietile, anziché magnesio dietile, come catalizzatore. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 9,0 g (corrispondenti ad una conversione

del 90%) di poli-alfa-normal-propil-acrilonitrile cristallino di colore bianco. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 13.

*Esempio 17*

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-normal-propil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 13, ma usando 200 mg = 0,31 cm<sup>3</sup> (3 millimoli) di berillio dietile, anziché magnesio dietile, come catalizzatore. La polimerizzazione viene effettuata a 8°C anziché a 40°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 8,9 g (corrispondenti ad una conversione del 89%) di poli-alfa-normal-propil-acrilonitrile cristallino di colore bianco.

Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 13.

*Esempio 18*

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-normal-propil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 17, ma operando a 80°C anziché a 8°C. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 4,8 g (corrispondenti ad una conversione del 48%) di poli-alfa-normal-propil-acrilonitrile cristallino di colore bianco. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 13.

*Esempio 19*

Si effettua la polimerizzazione dell'alfa-normal-propil-acrilonitrile in modo analogo a quanto descritto in esempio 13, ma usando 160 mg (2,5 millimoli) di litio butile (in soluzione normale di n-pentano), anziché magnesio dietile, come catalizzatore. Procedendo quindi secondo quanto descritto in esempio 1, si isolano 4,9 g (corrispondenti ad una conversione del 49%) di poli-alfa-normal-propil-acrilonitrile cristallino di colore bianco. Esso possiede delle proprietà praticamente identiche a quelle del campione descritto in esempio 13.

*Esempio 20*

La preparazione dell'alfa-n-propil acrilonitrile (monomero) è stata effettuata analogamente a quanto descritto per altri monomeri della serie da C.S.Marvell e coll.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

(J.A.M.Chem.Soc.72, 5408 (1950); ibid. 70, 1964 (1948). In un pallone da 5 l a tre colli, munito di refrigerante a ricadere, agitatore e termometro, vengono posti 1036 di n-valdeide distillata, 1180 g di dimetil ammina cloridrato e 1090 g di formalina al 40%. Si scalda a 70°C e si agita per 24 h. Si distillano quindi i prodotti di reazione in corrente di vapore. Lo strato organico, seccato in MgSO<sub>4</sub>, viene distillato attraverso una colonnina. A 117°C si raccolgono 652 g (resa del 56% della teoria) di alfa n-propilacroleina, avente n<sub>D</sub><sup>20</sup>-1,4285.

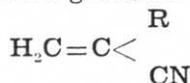
In un pallone a tre colli da 2 l, munito di refrigerante a ricadere, termometro, gocciolatore ed agitatore, vengono posti 720 g di alfa-n-propil acroleina e 563 g di idrossilamminacloridrato. Una soluzione di 429 g di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in acqua viene aggiunta durante 2 minuti. La temperatura raggiunge spontaneamente 35°C. Si tiene quindi per 3 ore in agitazione. L'ossima separata viene lavata con acqua, seccata con MgSO<sub>4</sub> e distillata, in presenza di idrochinone, a pressione ridotta, A 44°C/0,4 Torr passano 546 g (resa 66% della teoria) di alfa n-propil acroleinossima, avente punto di fusione di 15°C, n<sub>D</sub><sup>20</sup>-1,4790.

In un pallone da 1 l, munito di refrigerante a ricadere, vengono posti 546 g di alfa n-propil acroleinossima, 521 cm<sup>3</sup> di anidride acetica e 1 g di idrochinone. Si scalda a ricadere per 30 minuti e, dopo raffreddamento, si neutralizza lentamente con una soluzione di 700 g di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in acqua. Si distilla il prodotto in corrente di vapore, e la parte organica viene separata, seccata e distillata su K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> una prima volta a pressione ridotta (70 Torr) e quindi a pressione normale.

Si raccolgono 190 g (resa 41,5% della teoria) di alfa n-propil-acrilonitrile, avente n<sub>D</sub><sup>20</sup>-1,4185; d<sub>4</sub><sup>20</sup>-0,782 ed un contenuto di azoto (determinato con il metodo Dumas) di 14,97% (Ncalc.-14,74%.

#### RIVENDICAZIONI

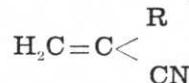
1. Polimeri lineari testa-coda di monomeri aventi la formula generale



in cui R rappresenta un gruppo organico alifaticolineare, contenente almeno 2 atomi di carbonio, o ramificato o cicloalifatico.

2. Polimeri cristallizzabili, lineari testa-coda, a struttura stericamente ordinata di

monomeri aventi la formula generale



in cui R rappresenta un gruppo organico alifatico lineare, contenente almeno 2 atomi di carbonio o ramificato o cicloalifatico.

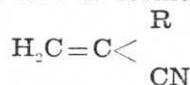
3. Polialfaetilacrilonitrile secondo la rivendicazione 2 cristallino.

4. Polialfaetilacrilonitrile secondo la rivendicazione 1 amorfo.

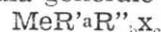
5. Polialfa-isopropilacrilonitrile secondo rivendicazione 2 cristallino.

6. Polialfa-n-propilacrilonitrile secondo rivendicazione 2 cristallino.

7. Procedimento per la polimerizzazione di monomeri aventi la formula generale



in cui R rappresenta un gruppo organico alifatico lineare, contenente almeno 2 atomi di carbonio, o ramificato o cicloalifatico, 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 del I<sup>a</sup>, II o III gruppo del sistema periodico degli elementi;

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

X è un alogeno;

a può essere 0, 1, 2 o 3;

b può essere 1, 2 o 3;

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.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperature comprese tra 50° e +120°C, preferibilmente tra 0° e 120° nel caso di monomeri contenenti un etile in posizione α, e tra 30° e °C nel caso di monomeri contenenti gruppi superiori.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 8, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione 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.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i catalizzatori sono costituiti da composti organometallici del litio, berillio o magnesio.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del litio è litio n-butile.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 5  
ne 10, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del berillio è il berillio dietile.
13. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico del magnesio può essere 10  
magnesio dietile, magnesio difenile o bromuro di fenil magnesio.
14. Impiego dei polimeri secondo la rivendicazione 2 come materiale cristallino termoplastico. 15
15. Pellicole, filamenti fibre e articoli formati in genere comunque ottenuti dai polimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 6.
16. Semiconduttori orientati ottenuti per trattamento termico dai polimeri secondo le 20  
rivendicazioni 1 a 6, a temperatura compresa tra 150°C e una temperatura inferiore ma vicina alla temperatura di rammollimento dei polimeri.
17. Procedimento per la cristallizzazione 25  
dei polimeri ottenuti secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che tale cristallizzazione viene effettuata in presenza di sostanze rigonfianti.
18. Procedimento di saponificazione dei 30  
polimeri ottenuti secondo le rivendicazioni 1 e 2 a poliacidi mediante trattamento con soluzione acquosa di KOH o NaOH.
19. Impiego dei poliacidi ottenuti secondo la rivendicazione 19 come scambiatori di 35  
ioni.

Prezzo L. 400