

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria
del Commercio e dell'ArtigianatoUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **712291**

Int. Cl. C 08 f

U 322/A

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Mario Farina e Mario Donati

Data di deposito: 17 aprile 1961

Data di concessione: 3 agosto 1966

1° Completivo del brevetto n. 637.612 richiesto il 1° agosto 1960 e concesso il 2 aprile 1962

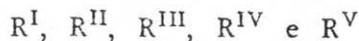
Sistema catalitico adatto a promuovere la polimerizzazione di esteri aventi due doppi legami coniugati e procedimento di polimerizzazione effettuato in presenza di detto sistema catalitico

Nella domanda di brevetto principale erano stati descritti polimeri ottenuti da esteri aventi formula generale

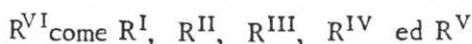


(I)

in cui



uguali o diversi fra loro, possono essere atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, aralchilici, eventualmente sostituiti, aventi da 1 a 16 atomi di carbonio e un procedimento per prepararli, e R^{VI} come

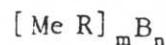


escluso idrogeno.

Il presente completivo si riferisce a nuovi sistemi catalitici atti a promuovere la polimerizzazione degli esteri compresi nella formula generale summenzionata.

I nuovi sistemi catalitici, oggetto del presente trovato, sono costituiti da composti di metalli del I gruppo del sistema periodico, in particolare del litio, complessati o no con composti donatori di elettroni. Più particolarmente detti

sistemi catalitici sono costituiti da composti compresi nella formula generale



in cui Me rappresenta un metallo del 1° gruppo del sistema periodico; R un alchile, arile, ammido o chetile, B un composto basico nel senso di Lewis contenente ossigeno, azoto, zolfo o fosforo, m è un numero intero ed n, quando R ≠ alchile, è zero oppure un numero intero mentre quando R è alchile, n è un numero intero.

Fra essi, particolarmente attivi, oltre i litio alchili, si sono dimostrati i litio arili, ad esempio il litio fluorenile, le litio ammidi, i litio chetili, i sodio alchili ecc.

Fra i composti B citiamo gli eteri alifatici, aromatici od eterociclici, le ammine terziarie alifatiche, aromatiche o eterocicliche, le fosfine terziarie, i tioeteri ecc.

Una classe particolare di complessanti che possono essere usati nella polimerizzazione dei composti oggetto del presente trovato è costituita dai composti "-onio" di elementi del VB e VIB gruppo del sistema periodico, ad esempio sali di ammonio, fosfonio, solfonio ecc.

Si è visto che i litio alchili reagiscono con lo ioduro di tetrabuttilammonio in soluzione idrocarburica, dando due strati liquidi ambedue attivi come ca-

40

45

50

55

60

65

70

talizzatori nella polimerizzazione dei monomeri di formula generale (I).

Le altre condizioni di polimerizzazione (temperatura, solventi ecc) sono simili a quello descritto nella domanda di brevetto principale.

I prodotti ottenuti secondo il presente trovato si prestano per le loro particolari caratteristiche ad interessanti applicazioni pratiche. Essi infatti possono essere trattati come materiali termoplastici, oppure vulcanizzati in modo limitato od esteso a dare prodotti termoindurenti e insolubili.

I prodotti possono anche essere lavorati (esempio estrusi, stampati, laminati, ecc.) nella loro forma termoplastica e quindi subire il processo di reticolazione sull'oggetto finito o semilavorato.

Tali trattamenti che involgono reazioni chimiche sia sul doppio legame che sul carbossile, possono anche essere effettuati su fibre impartendo ad esse superiori caratteristiche meccaniche.

Particolarmente interessanti si sono dimostrati i polimeri di esteri degli acidi sorbico, β -stiril acrilico e -vinil acrilico.

Dalle prime due serie di prodotti si ottengono fibre cristalline ad elevato carico di rottura, mentre dalla terza si ottengono fibre che cristallizzano sotto stiro in modo reversibile almeno parzialmente, e che si comportano pertanto come fibre elastiche.

Le proprietà di tali prodotti possono venir considerevolmente migliorate con i processi di reticolazione prima citati.

I seguenti esempi vengono dati a scopo esemplificativo ma non limitativo.

Esempio 1.

0,5 g di fluorene vengono posti sotto azoto in un provettone asciutto e fatti reagire a temperatura ambiente durante 3 ore con una soluzione toluenica contenente 3 moli di litio butile.

Al litio fluorenile così ottenuto si aggiungono dopo raffreddamento a -50° C 3,9 g di metilsorbato. Dopo 16 ore si interrompe la reazione e si coagula il polimero per aggiunta di metanolo: si ottengono g 2,7 di polimero cristallino.

Esempio 2.

2,9 g di butil sorbato vengono aggiun-

ti a -40° C ad una sospensione toluenica di litio dietilammide (4 mmoli) ottenuta per reazione tra litio butile e dietilammia (3 h a 60-80° C). Dopo 14 h di polimerizzazione si ottengono g 1,4 di polimero.

Esempio 3.

2,9 di metilsorbato in 15 cm³ di toluolo vengono aggiunti sotto azoto a -46° C ad una soluzione di 2 mmoli di litio chetile (ottenuto da litio e benzofenone in tetraidrofurano) in 10 cm³ di tetraidrofurano. Dopo 24 ore di polimerizzazione si ottengono 0,07 g di polimero.

Esempio 4.

2,9 g di butil sorbato sono stati aggiunti a -50° C a 5 cm³ di una sospensione eptanica contenente 3,5 mmoli di sodio ottile. Dopo 14 h di polimerizzazione si coagula il polimero. Resa g 0,05.

Esempio 5.

0,2 cm³ di tetraidrofurano e 1,5 mmoli di litio butile in toluolo vengono posti in provettone asciutto e sotto N₂. Dopo raffreddamento a -60° C, si aggiunge una soluzione di 1,9 g di β -vinilacrilato di metile in toluolo (toluolo totale 15 cm³).

Dopo 15 minuti si arresta la polimerizzazione con metanolo e si coagula il polimero. Resa 1,4 g, punto di fusione circa 110° C. Una fibra orientata del polimero così ottenuto risulta cristallina all'esame con i raggi X. Una lamina non stirata presenta un carico di rottura di 100 kg/cm², un allungamento a rottura del 750% e una deformazione residua a rottura di circa il 200%.

Esempio 6.

Si opera come descritto nell'esempio 5, ma con 0,2 cm³ di tetraidrofurano, 1,3 mmoli di litio butile, 16 cm³ di toluolo anidro 2,9 di butilsorbato.

Dopo 15 minuti di polimerizzazione a -45° C si ottengono 0,45 g di polimero cristallino.

Esempio 7.

Si opera come descritto nell'esempio

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

5, ma con 0,33 cm³ di anisolo, 1,5 mmoli di litio butile, 2,9 g di metil sorbato, 15 cm³ di toluolo, effettuando la miscelazione dei reagenti a -50° C. Dopo 16 h di polimerizzazione a -40° C si ottengono 0,45 g di polimero cristallino.

Esempio 8.

Si opera come descritto nell'esempio 7, ma con 0,16 cm³ di piridina, 2 mmoli di litio butile, 2,9 g di metil sorbato, 15 cm³ di toluolo. Dopo 16 h di polimerizzazione a -60° C + -40° C si ottengono 0,5 g di polimero.

Esempio 9.

Si opera come descritto nell'esempio 7, ma con 0,4 cm³ di tributilamina, 2 mmoli di litio butile, 2,9 g di metil sorbato 15 cm³ di toluolo. Dopo 16 h di polimerizzazione a -60° C + -40° C si ottengono 1,15 g di polimero.

Esempio 10.

Si opera come descritto nell'esempio 7, ma con 3 g di lauril sorbato, 3 mmoli di litio butile e 0,4 di tributilamina in 18 cm³ di toluolo.

Dopo sette ore si interrompe la polimerizzazione distruggendo il catalizzatore e coagulando il polimero con l'aggiunta di metanolo. Si ottengono 1,45 g di polimero cristallino.

Esempio 11.

Si opera come descritto nell'esempio 7, ma con 0,25 cm³ di dimetil anilina, 2 mmoli di litio butile, 2,9 g di metil sorbato, 15 cm³ di toluolo. Dopo 16 h di polimerizzazione a -60° C + -40° C si ottengono g 0,05 di polimero.

Esempio 12.

Si opera come descritto nell'esempio 7, ma con 0,52 g di trifenil fosfina, 2 mmoli di litio butile, 15 cm³ di toluolo, 2,85 g di butil sorbato. Dopo 16 h di polimerizzazione a -50° C, si ottengono 2,0 g di polimero.

Esempio 13.

Si opera come descritto nell'esempio 7, ma con 0,2 cm³ di tetraidrofurano,

3,0 mmoli di litio butile, 20 cm³ di toluolo e 2,8 g di β -stirilacrilato di butile.

Dopo 16 ore di polimerizzazione a -40° C si ottengono g 0,6 di polimero cristallino.

Esempio 14.

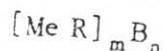
Si fanno reagire a temperatura ambiente 0,72 g di tetrabutyl ammonio ioduro con 4 mmoli di litio butile in 20 cm³ di toluolo.

Si formano due strati liquidi. Dopo raffreddamento a -40° C si aggiungono 2,8 g di butil sorbato. Dopo 16 ore a -40° C si ottengono 2,05 g di polimero cristallino.

La polimerizzazione procede anche se si opera separatamente su ciascuno dei due strati liquidi immiscibili.

RIVENDICAZIONI

1. Sistema catalitico adatto a promuovere la polimerizzazione di esteri aventi due doppi legami coniugati, secondo la domanda di brevetto principale, caratterizzato dal fatto di essere costituito da un composto del tipo



in cui Me rappresenta un metallo appartenente al I° gruppo del Sistema periodico degli elementi; R un alchile, arile, amide o chetile; B un composto basico nel senso di Lewis contenente ossigeno, zolfo, fosforo o azoto, m un numero intero ed n, quando R è diverso da alchile, è zero oppure un numero intero, mentre quando R è alchile n è un numero intero.

2. Sistema catalitico secondo rivendicazione 1, in cui Me è litio.

3. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito da litiofluorenille.

4. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formato trattando litio butile con dietilammina.

5. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formato trattando litio butile con tetraidrofurano.

6. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formato trattando litio con benzofenone.

7. Sistema catalitico secondo rivendi-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- dicazione 2, costituito dal composto formatosi trattando litiobutile con anisolo.
- 5 8. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formatosi trattando litiobutile con piridina.
- 10 9. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formatosi trattando litiobutile con tributilammina.
- 15 10. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formatosi trattando litiobutile con dimetilammina.
- 20 11. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formatosi trattando litiobutile con trifenilfosfina.
- 25 12. Sistema catalitico secondo rivendicazione 2, costituito dal composto formatosi trattando litiobutile con tetrabuttilammonioioduro.
- 30 13. Procedimento di polimerizzazione di esteri aventi due doppi legami coniugati caratterizzati dal fatto di venire effettuato in presenza di un sistema catalitico secondo rivendicazione 1 a 12.
- 35 14. Procedimento secondo rivendicazione 13, in cui viene polimerizzato l'estere metilico dell'acido sorbico.
15. Procedimento secondo rivendicazione 13, in cui viene polimerizzato l'estere butilico dell'acido sorbico.
16. Procedimento secondo rivendicazione 13, in cui viene polimerizzato l'estere metilico dell'acido β -vinilacrilico. 40
17. Procedimento secondo rivendicazione 13, in cui viene polimerizzato l'estere butilico dell'acido β -stirilacrilico. 45
18. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui viene polimerizzato l'estere laurilico dell'acido sorbico. 50
19. Polimeri di esteri inaturi ottenuti secondo rivendicazioni 13 a 18. 50
20. Materiali termoplastici contenenti polimeri secondo rivendicazione 19. 55
21. Prodotti estrusi, stampati, laminati secondo rivendicazione 20. 55
22. Fibre, film secondo rivendicazione 21. 60
23. Fibre e film del butil- β -stirilacrilato secondo rivendicazione 22. 60
24. Fibre e film del metil- β -vinilacrilato secondo rivendicazione 22. 65
25. Fibre e film del metil-sorbato secondo rivendicazione 22. 65
26. Materiali termoindurenti contenenti polimeri secondo rivendicazione 19. 70