

652139

1100479

216

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

28 MAR. 1962

FIVOLI

u389

Handwritten signatures and initials, including 'Kilo' and 'C'. A 'Classi' label is visible next to the handwritten 'A's.

EDIZIONE CIVILTÀ COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA					
				G	M	ANNO	H	M	P
15 20	MILANO	A	14169	23	6	61	11	19	

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
 INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
 LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO
 PROCEDIMENTO DI POLIMERIZZAZIONE
 DEL VINIL TERZ. BUTILETERE A
 POLIMERI CRISTALLINI

ATTORI DESIGNATI: NATTA Giulio e DALL' ASTA Gino

DIFFERIMENTO VISIONE

Annotazioni speciali

29 GEN. 1963

IL DIRETTORE
F.to MARCHETTI

Data di concessione

--	--	--	--	--	--



11604-81

U.389

652139

Descrizione del trovato avente per titolo:

"PROCEDIMENTO DI POLIMERIZZAZIONE DEL VINIL-TERZ.BUTILETERE
A POLIMERI CRISTALLINI"

nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano

La presente invenzione si riferisce alla polimerizzazione del vinil-terz.butil-etero a polimeri cristallini. Più particolarmente essa si riferisce ad un nuovo tipo di catalizzatori che promuove la polimerizzazione cationica-sterEOSpecifica del vinil-terz.butil-etero ad alti polimeri lineari, aventi struttura isotattica, alto grado di cristallinità e particolari proprietà chimiche e fisiche.

La polimerizzazione di vinil-alchil-eteri mediante catalizzatori di tipo acidico è già stata descritta in letteratura.

Sono pure noti particolari sistemi catalitici di natura acida e speciali condizioni di polimerizzazione, che permettono la polimerizzazione di molti vinil-alchil-eteri ad alti polimeri lineari contenenti lunghi tratti di catena a struttura stericamente regolare ed aventi struttura isotattica.

Sono pure stati descritti procedimenti di polimerizzazione stereospecifica dei vinil-alchil-eteri, effettuati in presenza di catalizzatori di tipo cationico, ad alti polimeri lineari cristallini, aventi struttura isotattica.

I catalizzatori di natura cationica usati secondo una del

succitati procedimenti, erano ottenuti sostituendo una o più valenze degli alogenuri del tipo Friedel-Crafts con gruppi organici (catalizzatori "Friedel-Crafts" modificati).

I metalli, dai quali si possono derivare, sempre secondo uno dei succitati trovati della Richiedente, catalizzatori adatti per una polimerizzazione cationica-stereospecifica dei vinileteri sono l'alluminio trivalente, il titanio tetravalente, il vanadio tetra e pentavalente, il cromo trivalente ed il ferro trivalente.

I gruppi organici usati per sostituire uno o più degli alogenuri di detti metalli sono scelti tra radicali alchilici, arilici, alcossilici ed acidi monocarbossilici.

I suddetti catalizzatori forniscono, anche nel caso del vinil-terz.butil-etero alti polimeri lineari, i quali contengono tratti di catena aventi struttura stereoregolare isotattica e che presentano cristallinità all'esame con i raggi X.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente, che anche composti di natura cationica, corrispondenti al tipo descritto in uno dei precedenti trovati della Richiedente, ma contenenti loro quale metallo centrale, permettono la polimerizzazione cationica stereospecifica in particolare del vinil-terz.butil-etero ad alti polimeri lineari a struttura stereoregolare isotattica. Si prestano particolarmente per la preparazione di siffatti polimeri i

composti del boro del tipo BF_2R ove R rappresenta un gruppo organico scelto tra i radicali alchilici, arilici ed alcosilici.

È stato inoltre sorprendentemente trovato dalla Richiedente che i poli-vinil-terz-butil-eteri ottenuti con questi catalizzatori presentano un tenore in polimeri aventi struttura isotattica notevolmente superiore rispetto a quelli dei polimeri ottenuti impiegando analoghi composti descritti in uno dei precedenti trovati della Richiedente e contenenti alluminio trivalente, titanio tetravalente, vanadio tetra e pentavalente, cromo trivalente o ferro trivalente al posto di boro. Ciò è tanto più sorprendente se si considera che la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etero, effettuata nelle stesse condizioni sperimentali ma usando BF_3 o BF_3 -eterato quali catalizzatori, fornisce polimeri aventi nessuna o bassissima regolarità sterica e che risultano quindi amorfi all'esame con i raggi X.

L'alta regolarità di struttura dei poli-vinil-terz-butil-eteri ottenuti secondo il presente trovato conferisce a detti polimeri particolari proprietà chimiche e fisiche. Infatti, tali polimeri si presentano sotto forma di prodotti solidi, bianchi, fibrosi, non appiccicosi. Essi sono insolubili, sia a freddo sia all'ebollizione in metanolo, etanolo, acetone, dimetilformamide ed in numerosi altri solventi. Essi sono insolubili a temperatura ambiente, ma solubili



vato presentano un'elevatissima stabilità all'ossigeno, alla luce e agli agenti atmosferici in genere.

Esempi illustrativi, ma non limitativi, di catalizzatori adatti per il tipo di polimerizzazione descritta in questo trovato sono:

difluoruro di boro mono-n-propile

difluoruro di boro mono-etile

difluoruro di boro mono-isopropile

difluoruro di boro mono-n-butile

difluoruro di boro mono-n-amile

difluoruro di boro monostilato

difluoruro di boro mono-isobutilato

difluoruro di boro mono-n-butilato

difluoruro di boro monofenile

Le quantità di questi catalizzatori possono essere variate entro ampi limiti. Esse possono infatti variare tra 1000:1 e 10:1 (espresso in moli di monomero rispetto a moli di catalizzatori).

Rapporti molari monomero/catalizzatore particolarmente indicati a tale scopo sono compresi tra 300:1 e 30:1.

Le polimerizzazioni possono essere effettuate in massa in assenza di solventi. Onde ridurre eventuali surriscaldamenti locali e conglobamenti del catalizzatore, è tuttavia consigliabile operare in presenza di un mezzo diluente inerte, nel quale può essere disciolto il catalizzatore ed al quale

si aggiunge il monomero.

Mezzi diluenti inerti particolarmente indicati sono gli idrocarburi aromatici o alifatici, oppure loro miscele. Si prestano in special modo il toluolo, il pentano, il propilene liquefatto o loro miscele.

Le polimerizzazioni possono essere effettuate ad una temperatura compresa tra 0°C e -120°C . Temperature di polimerizzazione particolarmente indicate sono comprese tra -30°C e -80°C . La bassa temperatura favorisce infatti un decorso lento e regolare della polimerizzazione, condizione importante per l'ottenimento di alti polimeri lineari cristallini. Anche l'aggiunta del monomero viene per detta ragione, preferibilmente effettuata lentamente, evitando in tal modo un'eccessiva concentrazione del monomero in fase liquida e quindi surriscaldamenti locali dovuti ad una contemporanea polimerizzazione di elevate quantità di monomero.

Anche tutti gli altri accorgimenti, atti ad evitare tali inconvenienti, come una forte agitazione o la presenza di un mezzo diluente molto volatile, possono essere preferibilmente adottati.

I seguenti esempi di polimerizzazione sono illustrativi, non limitativi.

ESEMPIO 1

In un reattore di vetro della capacità di 600 cm³, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e tubo d'immissione per

l'introduzione dei reagenti, posto in atmosfera di azoto secco, vengono introdotti 250 cm³ di toluolo anidro e 2,5 millimoli di difluoruro di boro mono-n-butile. Si raffredda a -78°C e si aggiungono 100 g di propilene puro. Mantenendo la miscela a -78°C si gocciolano, durante un tempo di 5 ore, 25 g di vinil-terz-butil-etero distillato da fresco su sodio metallico. Durante questa operazione e fino al termine della polimerizzazione si mantiene la miscela in buona agitazione.

Dopo 20 ore si interrompe la reazione aggiungendo 10 cm³ di metanolo. Dopo aver eliminato il propilene per evaporazione, si filtra la miscela residua e la si versa quindi lentamente in 1,5 l di metanolo ben agitato. Il polimero precipitato viene separato per filtrazione e, dopo lavaggi con metanolo, seccato a pressione ridotta a 80°C. Esso ammonta a 21,5 g (corrispondenti a una conversione dell'86%). Esso si presenta sotto forma di una polvere bianca. L'esame ai raggi X, eseguito su polveri e registrato con il contatore Geiger, fornisce uno spettro dal quale si possono rilevare le principali riflessioni in corrispondenza di distanze reticolari di:

9,41	Å	f
6,67	Å	d
5,70	Å	mf
4,89	Å	d

4,28 Å d

La cristallizzazione del polimero può essere notevolmente facilitata mediante ricottura termica a 120°C circa. La viscosità intrinseca, determinata a 30°C in toluolo è di 0,3. Esaminato al microscopio polarizzatore, esso presenta una temperatura di fusione di 170-180°C circa.

ESEMPIO 2

Effettuando la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etere nel modo descritto nell'esempio 1, ma impiegando 1,2 anziché 2,5 millimoli di difluoruro di boro mono-n-butile quale catalizzatore, si ottengono 18,0 g (corrispondenti ad una conversione del 72%) di un poli-vinil-terz-butil-etere altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,25. Le altre proprietà corrispondono praticamente a quelle del polimero ottenuto nell'esempio 1.

ESEMPIO 3

Effettuando la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etere nel modo descritto nell'esempio 1, ma impiegando 7,5 millimoli anziché 2,5 millimoli di difluoruro di boro mono-n-butile quale catalizzatore, si ottengono 20,5 g (corrispondenti ad una conversione dell'82%) di un poli-vinil-terz-butil-etere, altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,25. Le altre proprietà del polimero ottenuto corrispon-

MONTecatini
Sede Generale per l'Industria Mineraria e Chimica





dono praticamente a quelle del campione descritto nell'esempio 1.

ESEMPIO 4

Nell'apparecchio descritto nell'esempio 1, posto in atmosfera di azoto e raffreddato a -78°C , si introducono 250 g di propilene puro liquefatto e 2,5 millimoli di difluoruro di boro mono-n-butile. Si attende che la miscela sia arrivata nuovamente a -78°C e si gocciolano, durante un tempo di 5 ore, 25 g di vinil-terz-butil-etero distillato da fresco su sodio metallico. Si procede quindi nel modo descritto nell'esempio 1.

Dopo aver eliminato il propilene per evaporazione, si riprende il polimero rimasto in 250 cm³ di benzolo e si versa la soluzione lentamente in 1,5 l di metanolo ben agitato. Il polimero precipitato viene separato per filtrazione, lavato con metanolo/seccato a pressione ridotta a 80°C . Esso ammonta a 22 g (corrispondenti ad una conversione dell'88%).

Esso si presenta sotto forma di una polvere bianca, cristallina all'esame con i raggi X. Le sue proprietà corrispondono praticamente a quelle dei polimeri ottenuti negli esempi precedenti. La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C è di 0,45.

ESEMPIO 5

Effettuando la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etero nel modo descritto nell'esempio 1, ma impiegando solo 250 cm³ di toluolo, anziché una miscela di toluolo e propilene, come mezzo diluente, si ottengono 20,0 g (corrispondenti ad una conversione dell'80%) di un poli-vinil-terz-butil-etero altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,45. Le altre sue proprietà corrispondono al polimero ottenuto nell'esempio 1.

ESEMPIO 6

Effettuando la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etero nel modo descritto nell'esempio 1 con i reagenti così indicati, ma procedendo ad una temperatura di polimerizzazione di -100°C, anziché -78°C, si ottengono 19,0 g (corrispondenti ad una conversione del 76%) di un poli-vinil-terz-butil-etero altamente cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,35. Le altre sue proprietà corrispondono praticamente a quelle del polimero ottenuto nell'esempio 1.

ESEMPIO 7

Effettuando la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etero nel modo descritto nell'esempio 1 e con i reagenti così in-

dicati, ma procedendo ad una temperatura di polimerizzazione di -65°C , anziché -78°C , si ottengono 22,2 g (corrispondenti ad una conversione dell'88%) di un poli-vinil-terz-butil-etero cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C , di 0,48.

ESEMPIO 8

Effettuando la polimerizzazione del vinil-terz-butil-etero nel modo descritto nell'esempio 1, ma impiegando 2,5 millimoli di difluoruro di monoetile, anziché di difluoro di boro-n-butile, si ottengono 20,5 g (corrispondenti ad una conversione dell'82%) di un poli-vinil-terz-butil-etero molto cristallino all'esame con i raggi X, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C , di 0,25.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento di polimerizzazione del vinil-terz-butil-etero a polimeri lineari cristallini caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore del tipo



in cui R rappresenta un radicale alchilico, arilico o alcossilico.

2) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il radicale R contiene fino a 6 atomi di carbonio.

3) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione

ne 2, caratterizzato dal fatto che R rappresenta un radicale etilico .

4) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che R rappresenta un radicale n-butilico.

5) Procedimento di polimerizzazione secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra 0° e -120°C.

6) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura di -80°C.

7) Procedimento di polimerizzazione secondo le rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un mezzo diluente inerte.

8) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il diluente viene scelto nel gruppo costituito da idrocarburo alifatico, idrocarburo aromatico e miscela idrocarburo alifatico e idrocarburo aromatico.

9) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il diluente viene scelto nel gruppo consistente in toluolo, pentano liquefatto e propilene liquefatto.

10) Catalizzatore adatto a promuovere la polimerizzazione stereospecifica dei vinil-alchil-eteri, particolarmente

del vinil-terz.butil-etero, a polimeri lineari cristallini del tipo



in cui R rappresenta un radicale alchilico, arilico o alcossilico.

- 11) Catalizzatore secondo la rivendicazione 10, costituito da difluoruro di boro monoetile.
- 12) Catalizzatore secondo la rivendicazione 10, costituito da difluoruro di boro mono-n-butile.
- 13) Polimero lineare cristallino del vinil-terz.butil-etero caratterizzato dal fatto di possedere uno spettro ai raggi X che presenta le principali riflessioni corrispondenti a distanze reticolari di 9,41 Å; 6,67 Å; 5,70 Å; 4,89 Å e 4,28 Å.
- 14) Polimero lineare secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto di avere una viscosità intrinseca, determinata a 30°C in toluolo superiore a 0,1.
- 15) Polimero secondo le rivendicazioni 13 e 14, caratterizzato dal fatto di avere un punto di fusione compreso tra 170-180°C.
- 16) Materiali termoplastici costituiti da un polimero secondo le rivendicazioni 13 e 15.
- 17) Fibre, film ed altri manufatti da materiali termoplastici secondo la rivendicazione 16.

CC/fg

Milano, 23 GIU. 1961



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto M. ...

Mano ...



l'Ufficiale Regante