

DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO	Es. Amministrativo	Es. Tecnico	Sezione
659293	19311-61	226	Esaminatore	Esaminatore	
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO			Sintesi		
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI			Classe		
INVENZIONE INDUSTRIALE			u 403		
13 SET. 1962			RIPRO		

CATEGORIA	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA							
				G	M	ANNO	H	N	S	T	B

15 MILANO A1742326X611143
20 15

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARGO GUIDO CONEGANI 1.2 MILANO

~~POLIMERI DEL CICLOBUTENE E SUOI~~
~~COPOLIMERI CON OLEFINE E PROCE~~
~~DIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE~~

inventori designati: *Matteia Giulio*
Marranti Giorgio
Dall' Osta Gino
olefine

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

notazioni speciali

MICRO-FILM	
il	5 OTT 1964
N.	384

IL DIRETTORE

F. S. MARCHETTI

8 GEN 1964

958/63 1° Completato



659293

U.403

Descrizione del trovato avente per titolo:

"POLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"

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

La presente invenzione si riferisce a nuovi prodotti polimerici ad alto peso molecolare, costituiti da condatenamenti lineari di gruppi cicloparaffinici ed in particolare policiclobutani cristallini a struttura stericamente regolare nonché copolimeri del ciclobutene con olefine del tipo $RCH=CH_2$ in cui R è H, CH_3 oppure C_2H_5 .

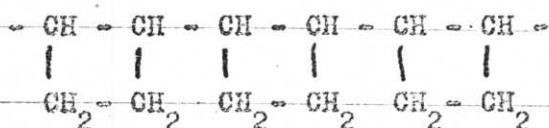
La presente invenzione riguarda anche un procedimento per la preparazione dei suddetti prodotti polimerici.

Non risultano finora noti dalla letteratura polimeri di nessun tipo del ciclobutene, né procedimenti per la polimerizzazione di questa ciclo-olefina.

Sino ad ora non era prevedibile la possibilità di preparare alti polimeri lineari o copolimeri del ciclobutene.

Infatti, gli omologhi superiori del ciclobutene, come ad es. il ciclopentene o il cicloesene, non polimerizzano da soli, in presenza di catalizzatori di coordinazione, mentre in presenza di catalizzatori cationici del tipo Friedel-Crafts (ad es. $AlCl_3$), danno unicamente bassi polimeri costituiti essenzialmente da dimeri, trimeri, tetrameri e pentameri ed aventi la consistenza di oli lubrificanti;

Inoltre, data la contemporanea presenza, nel ciclo-
butene, di un doppio legame olefinico e di un anello a
quattro atomi di carbonio, la cui tensione interna e quin-
di la cui tendenza all'apertura dell'anello con formazione
di strutture butadieniche sono notoriamente molto pro-
nunciate, non era prevedibile se un ipotetico policiclo-
butene avesse la struttura ad anelli ciclobutanici conso-
tenuti oppure quella di una delle forme del polibutadiene
(1,4-cis, 1,4-trans o 1,2) oppure strutture miste dei sud-
detti tipi o infine strutture non Maceri a legami incrociati.
La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato, e ciò
forma un oggetto della presente invenzione, che, imple-
gando particolari sistemi catalitici, è possibile pre-
parare polimeri lineari ad alto peso molecolare del ciclo-
butene nonché copolimeri dello stesso con olefine del tipo
 $RCH = CH_2$. Detti omopolimeri sono caratterizzati dal pos-
sedere delle catene macromolecolari costituite essenzial-
mente da concatenamenti di anelli ciclobutanici del seguente tipo



Tale struttura è deducibile dall'esame dello spettro
d'assorbimento nell'infrarosso, effettuato su lamina
stampata a caldo. Lo spettro non presenta assorbimenti
attribuibili a doppi legami olefinici, i quali invece,

dovrebbero essere presenti se i polimeri avessero una delle strutture sopra menzionate del tipo polibutadienico, formato per apertura dell'anello della cicloolefina. Lo spettro rivela, inoltre, la presenza di gruppi metilenici (banda a $6,97\mu$), attribuibili a gruppi CH_2 presenti in anello.

L'esame roentgenografico, eseguito su polveri ricotte a 160°C , rivela una elevata cristallinità. Le tre riflessioni principali si trovano in corrispondenza di distanze reticolari di:

$5,57 \text{ \AA}$ (ff); $4,07 \text{ \AA}$ (md); $2,27 \text{ \AA}$ (d); in cui (ff) = fortissima; (md) = media debole; (d) = debole.

Tale spettro non corrisponde ad alcuna delle quattro forme strutturali del polibutadiene, ma deve essere attribuito al suddetto polimero lineare costituito da concatenamenti di anelli ciclobutanici. La cristallinità è

dovuta ad una regolarità di struttura sterica degli atomi di carbonio terziari degli anelli ciclobutanici.

Tale regolarità è frutto della stereospecificità del catalizzatore impiegato per la polimerizzazione. Nel caso dei copo-

limeri con olefine del tipo $\text{RCH}=\text{CH}_2$, gli anelli cicloparaffinici sono concatenati tra loro attraverso sequenze paraffiniche derivanti dalla rispettiva olefina.

Un ulteriore oggetto del presente trovato è un procedimento di polimerizzazione del ciclobutene a polimeri lineari

ad alto peso molecolare nonché di copolimerizzazione dello stesso con olefine del tipo $RCH-CH_2$ avamenzionato.

Tale procedimento è caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di catalizzatori preparati da composti di metalli di transizione appartenenti al IV e V gruppo del sistema periodico degli elementi e da composti metallorganici dei metalli del I gruppo A, del II gruppo e del III gruppo A del sistema periodico degli elementi. Quali esempi non limitativi, di composti di metalli di transizione impiegabili nella preparazione dei catalizzatori, citiamo: $TiCl_4$, $TiBr_4$, VCl_4 , $VOCl_3$.

Quali composti metallorganici possono venire impiegati ad es. $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(n-C_6H_{13})_3$, $Be(C_2H_5)_2$, $Li(n-C_4H_9)$.

Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono impiegando il sistema catalitico preparato da VCl_4 ed $Al(n-C_6H_{13})_3$.

La polimerizzazione secondo il presente trovato viene effettuata in un campo di temperature compreso tra $-80^\circ C$ e $+50^\circ C$. Preferibilmente, al fine di evitare una polimerizzazione troppo rapida, si opera tra $-60^\circ C$ e $0^\circ C$. La polimerizzazione può essere effettuata in assenza ed in presenza di un mezzo diluente. Questo è preferibilmente costituito da un idrocarburo alifatico ed aromatico.

Il policiclobutene, oggetto del presente trovato, è

P. B. R. F. F. F.



insolubile e praticamente non rigonfiabile, né a caldo (80°C) né a temperatura ambiente, in toluolo, tetracloruro di carbonio, diossano, dimetilformammide, n-ottano, decalina e numerosi altri solventi.

Esso viene rigonfiato, ma non disciolto, da tetralina, bromobenzolo, acetofenone, anisolo ed altri solventi. Il polimero è fusibile a temperature di 200-210°C circa. A tale temperatura esso può essere stampato in pressa formando lamine bianche, trasparenti. I polimeri oggetto del presente trovato, possono venire estrusi, (soprattutto quando sono plastificati) sotto forma di filamenti. A temperature superiori ai 220°C circa il policiclobutene incomincia a decomorsi, colorandosi in giallo o in marrone. Tale trasformazione è accompagnata da odori tipici del polibutadiene scaldato a decomposizione. Ciò fa ritenere che a tale temperatura avvenga l'apertura dell'anello ciclobutanico.

I copolimeri del ciclobutene con le suddette olefine possono essere ottenuti con tenore in olefina variante a seconda del rapporto molare nella fase liquida dei monomeri tra ciclobutene e l'olefina. Quando la percentuale di olefina nel copolimeri è alta (nel caso dell'etilene superiore a 75% in moli e nel caso delle altre olefine superiore a 80% in moli) i copolimeri presentano proprietà fisiche simili a quelle delle corrispondenti poliolefine pure. Essi presentano bande

di cristallinità caratteristiche per queste poliolefine pure. Le temperature di fusione di detti copolimeri sono leggermente (da 10 a 20°C) inferiori a quelle delle rispettive poliolefine pure.

Se il contenuto in olefina è inferiore ai suddetti limiti (20-75% in moli circa nel caso dell'etilene e da 20 a 80% in moli circa, nel caso di olefine in cui $R = CH_3$ o C_2H_5) i copolimeri risultanti sono completamente amorfi o mostrano una debole cristallinità caratteristica per sequenze della poliolefina contenuta.

Infine nel caso che il tenore di olefina nel copolimero è inferiore al 20%, detto copolimero presenta solo cristallinità dovuta a sequenze del policiclobutene.

I copolimeri oggetto del presente trovato, si presentano sotto forma di una polvere bianca, insolubile a temperatura ambiente in solventi alifatici e solubile in toluolo bollente. All'esame con i raggi X detti copolimeri presentano cristallinità caratteristica per sequenze polietileniche. Riscaldati a temperature superiori a 200°C così subiscono reticolazione in seguito all'apertura di una parte degli anelli cicloparaffinici in essi contenuti diventando quindi insolubili in tutti i comuni solventi organici, anche alla loro temperatura di ebollizione.

Il copolimero è frazionabile con n-eptano bollente, in due frazioni di cui la parte solubile in n-eptano risulta

sostanzialmente amorfa, mentre quella insolubile in n-eptano presenta una elevata cristallinità tipica per sequenze poli-
lietileniche.

I copolimeri oggetto del presente trovato hanno impiego nel campo degli elastomeri. Gli elastomeri da essi ottenuti possono venire con successo vulcanizzati secondo metodi noti.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi

ESEMPIO 1

Il recipiente di polimerizzazione è costituito da un pallone a tre colli, della capacità di 250cmc, munito di agitatore, imbuto gocciolatore e tubo per l'introduzione di azoto. Il recipiente viene posto in atmosfera di azoto secco e raffreddato a -60°C . Si introducono quindi 10 g (185 millimoli) di ciclobutene liquefatto, previamente distillato su cloruro di calcio, e 50 cmc di n-eptano anidro.

Si tiene la miscela in buona agitazione e si introduce attraverso l'imbuto gocciolatore, raffreddato a -60°C , la miscela catalitica. Tale miscela catalitica viene previamente preparata in un palloncino a parte a -30°C per reazione tra 3,6 millimoli di VCl_4 , disciolto in 30 cmc di n-eptano anidro e bene agitato, e 9,0 millimoli di $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$.

Dopo l'aggiunta del catalizzatore inizia una rapida polimerizzazione con precipitazione di polveri bianche. Per completare la reazione si mantiene ancora per un'ora nelle stesse condizioni, dopo di che si versa il tutto in 1 l. di metanolo contenente 10 cmc di acido cloridrico concentrato.

Quando il polimero precipitato è diventato bianco, si filtra e si sospende il polimero in altro metanolo contenente acido cloridrico. Si tiene in ebollizione per un'ora, dopo di che si filtra, si lava con metanolo e si secca sotto il vuoto della pompa d'acqua su bagno maria. Si ottengono 9,4 g (corrispondenti ad una conversione del 94%) di un polimero bianco frantumabile a polvere bianca. Il polimero è insolubile sia a temperatura ambiente sia a 80°C, in tutti i comuni solventi. Esso è rigonfiabile, già a temperatura ambiente, in alcuni solventi organici, come ad es. brombenzolo, acetofenone, tetralina ed anisolo.

Riscaldato a 200 - 210°C esso sinterizza e, se si applica contemporaneamente la pressione di una pressa, esso fonde senza decomposizione, fornendo lamine bianche trasparenti.

Riscaldato a temperature superiori (220°C circa) esso mostra segni di decomposizione (colorazione gialla e marrone, emissione di vapori) tanto più evidenti quanto più alta è la temperatura.

Un campione ricotto sotto vuoto a 180°C fornisce, all'esame dai raggi X, uno spettro di polveri caratteristico di un



polimero di elevata cristallinità.

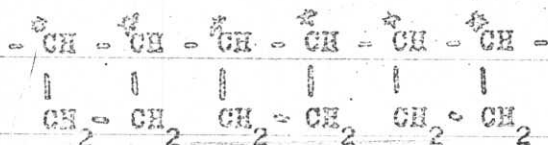
Da esso sono rilevabili le principali riflessioni in corrispondenza di distanze reticolari di:

5,57 Å (ff); 4,07 Å (nd); 2,27 Å (a).

Una lamina stampata a caldo mostra, all'esame dello spettro d'assorbimento nell'infrarosso, una totale assenza di

doppi legami e la presenza di una forte banda a 6,97 μ , attribuibile a gruppi metilenici presenti in anello.

In base ai suaccennati elementi, si può attribuire al polimero la struttura a concatenamento di anelli ciclobutanici, in cui gli atomi di carbonio terziari presentano stereoregolarità:



ESEMPIO 2

In un apparecchio di polimerizzazione uguale a quello descritto in esempio I e tenuto in ambiente di azoto anidro alla temperatura di -60°C, si pongono 100cm³ di n-eptano anidro e una miscela catalitica previamente preparata in un palloncino a -30°C. La composizione di questa miscela catalitica è uguale a quella descritta in esempio I.

Si introduce quindi nel pallone di polimerizzazione, attraverso un pescente, una corrente di 10 l/h di etilene.

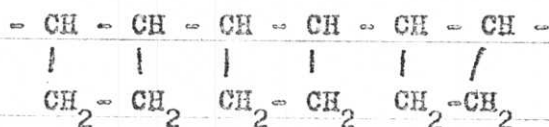
Contemporaneamente si gocciola attraverso un imbuto

gocciolatore raffreddato a -60°C , una soluzione di 10 g di ciclobutene in 50 cm^3 di n-eptano. La velocità di gocciolamento è 10 gocce di soluzione al minuto. La soluzione totale risulta in tal modo gocciolata in un intervallo di 3 ore circa. Dopo aver introdotto tutto il ciclobutene si interrompe il flusso dell'etilene e si mantiene ancora per un'ora a -60°C , sempre agitando, dopo di che si versa il prodotto di reazione in un litro di metanolo, contenente 10 cm^3 di acido cloridrico concentrato. Il copolimero precipitato viene lavato con metanolo e seccato sotto vuoto a $+50^{\circ}\text{C}$ circa. Si ottengono così 28 g di copolimero etilene-ciclobutene, avente un contenuto molare di etilene del 77%.

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Polimeri ad alto peso molecolare del ciclobutene e copolimeri dello stesso con una o più olefine del tipo
 $RCH = CH_2$ in cui R è H, CH_3 oppure C_2H_5

- 2) Polimeri cristallini a struttura stericamente regolare secondo rivendicazione 1.
- 3) Omopolimeri del ciclobutene secondo la rivendicazione 2, caratterizzati dal possedere delle catene macromolecolari costituite essenzialmente da concatenamenti di anelli ciclobutanici del tipo



- 4) Polimeri secondo la rivendicazione 3, caratterizzati dal fatto che il loro spettro di polveri ai raggi X presenta corrispondenza di distanze reticolari di $5,57 \text{ \AA}$;
 $4,07 \text{ \AA}$ e $2,27 \text{ \AA}$.
- 5) Polimeri secondo la rivendicazione 3 aventi una temperatura di fusione compresa tra 200 e $210^\circ C$.
- 6) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui l'olefina è etilene.
- 7) Copolimeri del ciclobutene con etilene secondo rivendicazione 6 che risultano sostanzialmente amorfi all'esame con i raggi X.
- 8) Copolimeri del ciclobutene con etilene secondo la ri-

veridazione 6 che presentano cristallinità all'esame di raggi X

- 9) Procedimento di polimerizzazione del ciclobutene a polimeri lineari ad alto peso molecolare, nonché di copolimerizzazione dello stesso con olefine del tipo $RCH=CH_2$ in cui R è H, CH_3 o C_2H_5 , caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di catalizzatori preparati da un composto di un metallo di transizione appartenente al IV o V gruppo del sistema periodico degli elementi e da un composto metallorganico di un metallo appartenente al I gruppo A, II gruppo o III gruppo A del sistema periodico degli elementi.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -80° e $+50^\circ C$.
- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -60° e $0^\circ C$.
- 12) Procedimento secondo le rivendicazioni 9 a 11, caratterizzato dal fatto che quale composto del metallo di transizione viene impiegato un composto del titanio o del vanadio.
- 13) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tetracloruro di vanadio.

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Attestato di Firma

- 14) Procedimento secondo le rivendicazioni 9 a 11, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico viene impiegato un composto di alluminio, berillio o litio.
- 15) Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tri-n-esile di alluminio
- 16) Procedimento secondo le rivendicazioni da 9 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura di -60°C in presenza di un sistema catalitico ottenuto da VCl_4 e $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$.
- 17) Procedimento secondo le rivendicazioni 9 a 16, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un mezzo diluente.
- 18) Procedimento secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che quale mezzo diluente viene impiegato un idrocarburo aromatico o alifatico.
- 19) Procedimento secondo la rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il n-eptano.
- 20) Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in assenza di solventi.
- 21) Materiali termoplastici contenenti polimeri e copolimeri secondo la rivendicazione 1.
- 22) Materiali termoplastici secondo rivendicazione 21,

contenenti copolimeri del ciclobutene ed etilene.

23) Materiali secondo rivendicazione 21 trasformabili in prodotti insolubili per riscaldamento a temperature superiori a 200°C.

24) Lamine o fibre contenenti polimeri o copolimeri secondo la rivendicazione 1.

25) Lamine o fibre secondo la rivendicazione 24 contenenti copolimeri del ciclobutene ed etilene.

26) Materiali elastomerici contenenti copolimeri secondo la rivendicazione 1

27) Vulcanizzati di materiali elastomerici secondo la rivendicazione 26.

GC/fg

Milano, 26/10/1961



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Minicini *Roberto Cuccini*



[Handwritten signature]