

665040

N. DI DOMANDA

2683

62

ANNO

Es. Amm. v.b.

Es. Tecnico

Esaminatore

Esaminatore

235

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

FIVOL

U396b3

24 SET 1962

POSIZIONE DALLA CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	COSTI (L. 10.000.000)									
15 20 15	MILANO	A20416	122621136	G	M	ANNI	B	A	P	T	I		

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2
MILANO

POLIMERI PER PENTADIENE E PROCE
DIMENTO PER ~~OTTENERLI~~

preparare

vent. des : Netto Giulio, Corri Lido,
Stoffa Granfranco & Carbonaro Antonio

azioni speciali

BOLLO
Differimento stampa

ESTATO INTEGRATO

17 GIU. 1964

IL DIRETTORE
F.to ANGEL

654/62 (1°) Cenz.

2683-62

665040

U.396/bis

Descrizione del trovato avente per titolo:

"POLIMERI DEL PENTADIENE E PROCEDIMENTO PER PREPARARLI"

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

. = . = . = . = . = .

In una precedente domanda di brevetto della richiedente è stato rivendicato un polimero cristallino del pentadiene-1,3, caratterizzato dall'avere concatenamento 1,4 cis delle unità monomeriche e configurazione sindiotattica degli atomi di carbonio asimmetrici. Tale polimero ha un periodo di identità, lungo la direzione delle catene, di circa $8,5 \text{ \AA}$ e presenta nello spettro IR, allo stato cristallino, alcune bande caratteristiche, assenti nello spettro del polimero fuso od in soluzione, le più intense delle quali si trovano a $11,67 \mu$; $10,8 \mu$; 10μ ; $8,35 \mu$.

Abbiamo ora sorprendentemente ottenuto dal pentadiene-1,3 un nuovo polimero cristallino, che ha concatenamento prevalentemente 1,4 cis, come quello precedentemente rivendicato, ma che, diversamente da questo, presenta un ordinamento isotattico degli atomi di carbonio asimmetrici.

Il polimero ora ottenuto è differenziabile dal polipentadiene 1,4 cis già noto attraverso l'esame con i rag-

gi X e nell'infrarosso. Dal suo spettro di fibra si misura un periodo di identità di circa $8,1 \text{ \AA}$, che è in accordo solo con una struttura 1,4 cis isotattica, mentre il periodo di identità del polimero sindiotattico, come riportato nella domanda di brevetto italiano No. 3869/61 dep. 13.5.61, è circa $8,5 \text{ \AA}$. Differenze sensibili si osservano nello spettro di fibra dei due polimeri, oltre che per la posizione delle macchie di diffrazione, anche per l'andamento della intensità diffratta sui primi due strati. Nello spettro del polimero sindiotattico l'intensità totale diffratta sul 2° strato è più alta che sul 1° strato, mentre nello spettro del nuovo polimero si osserva l'inverso. Ciò è una ulteriore prova della struttura 1,4 cis isotattica di quest'ultimo.

Lo spettro ai raggi X, registrato con contatore Geiger, del nuovo polimero (fig. 3) in cui sulle ordinate è riportata l'intensità relativa e sulle ascisse l'angolo di diffrazione 2θ ($\text{CuK } \alpha$), presenta due massimi corrispondenti ad angoli di diffrazione $2\theta = 17^\circ$ e $2\theta = 18.8^\circ$, e risulta diverso da quello del polimero sindiotattico essenzialmente per il differente rapporto tra l'intensità dei due picchi.

Lo spettro IR del nuovo polimero, allo stato fuso ed in soluzione (fig. 1, linea piena) differisce solo di

poco da quello del polipentadiene 1,4 cis sindiotattico, (fig. 2, linea piena) e presenta, come lo spettro di quest'ultimo, una intensa banda nella zona intorno a $13,3 \mu$, caratteristica dei doppi legami interni di tipo cis. Differenze sensibili si notano tuttavia nello spettro dei due polimeri allo stato cristallino; nello spettro del polimero isotattico (fig. 1, linea tratteggiata) sono presenti alcune bande (non presenti nello spettro del polimero disciolto o fuso) le più intense delle quali si trovano a $11,83 \mu$; $10,8 \mu$; $9,95 \mu$; $9,12 \mu$; $8,87 \mu$. La posizione di queste bande è quindi, in generale, diversa da quella delle bande del polimero sindiotattico (fig. 2, linea tratteggiata). Un elemento particolarmente caratteristico, per differenziare i due polimeri dal loro spettro IR allo stato cristallino, è la posizione della banda dei doppi legami interni di tipo cis, che nel caso del polimero sindiotattico cade a circa $13,2 \mu$, mentre in quello isotattico cade a circa $13,4 \mu$.

Negli spettri infrarossi delle figure 1 e 2 sulle ordinate è riportata l'assorbanza e sulle ascisse in basso la lunghezza d'onda in micron e in alto la frequenza in cm^{-1} .

Il polimero cristallino del pentadiene-1,3 avente struttura 1,4 cis isotattica è stato ottenuto con ca-

talizzatori preparati per reazione tra alluminio alchili ed alcoolati di titanio.

Questi ultimi catalizzatori, nel caso del butadiene e di diolefine del tipo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CR}=\text{CH}_2$ (R-alchile), quali per es. l'isoprene, danno polimeri aventi concatenamento 1,2, secondo quanto è già stato rivendicato nel brevetto italiano 538453; appariva quindi imprevedibile che gli stessi catalizzatori nel caso del pentadiene-1,3 dessero polimeri a struttura 1,4 cis isotattica.

Per la preparazione del catalizzatore secondo la presente invenzione può essere impiegato qualsiasi alluminio organico avente la formula generale $\text{Al} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \text{---} \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{matrix}$ dove $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$, che possono essere eguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici, alchilarilici o cicloalchilici.

Come composto di titanio può essere usato qualsiasi composto del tipo $\text{Ti}(\text{OR})_4$ dove R può essere un gruppo alchilico od arilico od alchilarilico o cicloalchilico. La preparazione del catalizzatore avviene preferibilmente in solvente idrocarburico, alifatico ed aromatico, per semplice mescolamento, preferibilmente a temperatura ambiente, tra i due reattivi.

Il rapporto Al/Ti può variare entro limiti molto vasti, per es. da 1:1 a 100:1, preferibilmente tra 3:1 a 15:1.

I limiti di temperatura entro i quali si può effettuare la polimerizzazione sono molto ampi: si può infatti operare a temperature comprese tra -100° e $+100^{\circ}\text{C}$ circa, preferibilmente tra -50° e $+50^{\circ}\text{C}$. Come solvente di polimerizzazione si può impiegare qualsiasi idrocarburo sia aromatico che alifatico. E' possibile però operare anche senza solventi estranei, usando un eccesso di monomero liquido.

Il polipentadiene 1,4 cis ottenuto con i catalizzatori preparati da alluminio alchili e titanio tetraalcoolati presenta un punto di fusione di $40-45^{\circ}\text{C}$, quindi di poco più alto della gomma naturale; questa proprietà lo rende particolarmente adatto per un impiego nel campo degli elastomeri. E' infatti possibile ottenere, mediante vulcanizzazione con i metodi noti del polipentadiene 1,4 cis isotattico, vulcanizzati che sono amorfi a temperatura ambiente allo stato non stirato, ma che cristallizzano sotto stiro. Tali vulcanizzati sono perciò caratterizzati da bassi moduli iniziali, ma da elevati carichi di rottura; inoltre, per la particolare conformazione delle catene, dovuta al concatenamento 1,4 cis, essi presentano elevata resa elastica, comparabile con quella della gomma naturale.

Il polipentadiene 1,4 cis isotattico ottenuto secondo il processo qui rivendicato presenta di solito un peso

molecolare piuttosto elevato ($[\eta]$ - circa 6 + 7 100 cm^3/g).

Va notato a questo proposito che il polipentadiene 1,4 cis isotattico si degrada facilmente durante la lavorazione al mescolatore e di conseguenza non costituisce un inconveniente ottenere direttamente dalla polimerizzazione un prodotto a peso molecolare elevato. Sotto questo aspetto il polipentadiene 1,4 cis presenta un comportamento molto simile a quello della gomma naturale e diverso invece da quello del polibutadiene 1,4 cis, che come è noto non si degrada al mescolatore e deve essere perciò ottenuto direttamente dalla polimerizzazione col peso molecolare desiderato.

(1).

I prodotti grezzi di polimerizzazione ottenuti col sistema catalitico $\text{AlR}_3\text{-Ti(OR)}_4$ hanno in genere un titolo in unità 1,4 cis intorno al 70% (determinato secondo il sistema analitico descritto in seguito).

Polimeri a titolo più elevato in unità 1,4 cis possono essere ottenuti allontanando dal prodotto di polimerizzazione le macromolecole a tenore più basso in 1,4 cis. Ciò può essere effettuato col metodo già descritto nella domanda di brevetto italiano No. 3829/61 dep. 13.5.61 cioè disciogliendo il polimero in benzolo od in altro solvente e riprecipitandolo con metiletil-

chetone. In tal modo le macromolecole stericamente meno pure, che sono le più solubili avendo minor tendenza a cristallizzare, rimangono in soluzione. Ripetendo due-tre volte l'operazione di dissoluzione e ricipitazione si possono ottenere polimeri a titolo in unità 1,4 cis intorno all'85-90%. Per la maggior parte degli usi tuttavia, per es. per l'impiego come elastomero, la purificazione del prodotto non è necessaria.

ANALISI I.R. DEL POLIPENTADIENE 1,4 cis

Il polimero viene esaminato in soluzione di CS₂.

L'insaturazione di tipo trans viene determinata dalla densità ottica della banda a 10,35 μ , quella di tipo vinilico dalla densità ottica della banda a 11 μ , assumendo come coefficiente di assorbimento per le due bande rispettivamente $10 \cdot 10^4$ cm⁻¹. moli⁻¹. ml e $12 \cdot 10^4$ cm⁻¹. moli⁻¹. ml, che sono valori medi forniti dalla letteratura (cfr. H.L? Mc Murry e V. Thornton, Anal. Chem. 24,318 (1952)).

La densità ottica della banda a 10,35 viene letta rispetto ad una linea base tracciata tra 10,08 e 10,55 ; quella della banda a 11 μ rispetto ad una linea base tracciata tra 10,8 e 11,2 μ .

La percentuale di insaturazione di tipo trans viene

CONTINENTAL
Sole Agent for the
Caribbean
Office

calcolata con la formula:

$$C_{\text{c}}\% = \frac{P_{10,10} \cdot 5,0 \cdot 10^3}{S.P.}$$

quella di tipo vinilica con la formula:

$$C_{\text{vin}}\% = \frac{V_{11} \cdot 3,7 \cdot 10^3}{S.P.}$$

dove: S = spessore della cella in cm

P = mg di polimero disciolti in 10 ml

La percentuale di insaturazione di tipo 1,4 cis si calcola, come sopra detto, per differenza:

$$C_{\text{cis}}\% = 100 - (C_{\text{c}}\% + C_{\text{vin}}\%)$$

ESEMPIO 1 -

La polimerizzazione viene effettuata in un provettone di vetro di 100 cm³ di capacità. Nel provettone, da cui è stata allontanata l'aria e sostituita con N₂ anidro, vengono introdotti, operando al riparo dell'aria:

- benzolo anidro	cm ³ 80
- titanio tetra-n-butilato	cm ³ 0,6
- alluminio trietile	cm ³ 1,3

Si porta la temperatura a 0°C, e si aggiungono quindi alla miscela omogeneizzata cm³ 15 di pentadiene-1,3 (98% 1-mero trans). L'aggiunta del monomero avviene 2-4' dopo la formazione del catalizzatore. Si mantiene a 0° per 18 ore, dopodichè si arresta la polimeriz-

azionario con metanolo. Si dissolve il polimero con metanolo in eccesso ed infine lo si riprecipita. Si ottengono g 3 di polimero solido cristallino, che all'analisi IR risultano così costituiti:

71% doppi legami di tipo cis
8% " " " " " vinilico
21% " " " " " trans.

Il polimero viene disciolto in benzolo e riprecipitato con metiletilchetone dopodichè viene di nuovo analizzato all'IR:

73% doppi legami cis
17% " " " " " trans
8% " " " " " vinilici.

Dopo una ulteriore purificazione mediante dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metiletilchetone, il polimero presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione dell'analisi IR:
 - (88% doppi legami di tipo cis
 - (12% doppi legami di tipo trans
 - (3% doppi legami di tipo vinilico
- cristallino ai raggi X a temperatura ambiente;

lo spettro ai raggi X, registrato con contatore Geiger, è riportato in figura 3.

7,04 100 cm³/g;

temperatura di fusione (al microscopio polarizzatore)

43°C.

ESEMPIO 2 -

Si opera come nell'es. 1, ma la polimerizzazione, invece che a 0°, viene effettuata a -20°C.

Si ottengono dopo 3 ore, g 4,2 di polimero cristallino che all'analisi in risultano così costituiti:

55% doppi legami cis

25% " " trans

20% " " vinilici.

Dopo la purificazione mediante due operazioni di dissoluzione e riprecipitazione con metil etilchetone come descritto nell'es. 1 il polimero presenta un titolo in unità 1,4 cis dell'83% circa e risulta nettamente cristallino ai raggi X.

ESEMPIO 3 -

Si opera sostanzialmente come nell'es. 1, usando ^{però} ~~adesso~~ ^{adesso} to-

luole al posto del benzolo ed effettuando la polimerizzazione a -20° invece che a 0°. Dopo 60 ore si ottengono g 3 di polimero cristallino, aventi titolo in unità 1,4 cis del 71% circa. Dopo purificazione si ottiene un prodotto avente titolo in unità 1,4 cis dell'86%.

ESEMPIO 4 -

Operando come descritto nell'es. 1, sono usati invece i seguenti reattivi:

benzole anidro	cm ³	50
Ti tetraisopropilato	"	0,8
Al(C ₂ H ₅) ₃	"	1,6
pentadiene (trans 98%)	"	15

Dopo 24 ore di polimerizzazione a 0°C e dopo coagulazione con metanolo, si ottiene, con conversioni del 48%, un prodotto a titolo del 65% in unità 1,4 cis e cristallino da struttura isotattica all'esame col raggi X. Dopo purificazione mediante dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metiletilcheton, si ottiene un prodotto che contiene l'87% delle unità con concatenamento 1,4 cis ed ha una viscosità intrinseca (η) di 3,84 cm³/g (misurata in toluolo a 30°C).

ESEMPIO 5

In questa prova sono stati usati cm³ 40 di n-eptano anidro, nel quale a 0°C sono stati sciolti nell'ordine:

titanio tetra n-butilato	cm ³	0,3
Al(C ₂ H ₅) ₃	"	0,9
pentadiene (trans 98%)	"	6

La polimerizzazione effettuata a 0°C, è durata 2 giorni. Si sono ottenuti 3 g di polipentadiene poco cristallino aventi la composizione seguente:

54%	di	unità	1,4	cis
36%	"	"	trans	
12%	"	"	3,4	

SOCIETÀ ITALIANA DI RICERCA
Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Cofani

ESEMPLO 6 -

(4)

Si è condotta la polimerizzazione usando il pentadiene come solvente. In 10 cm^3 di pentadiene (95% di isomero trans) sono stati sciolti cm^3 0,2 di $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ e cm^3 0,005 di titanio tetraisopropilato. Dopo 2 giorni, interrompendo la polimerizzazione con metanolo, si sono ottenuti g 0,3 di polimero con un titolo del 50% in unità 1,4 cis.

ESEMPLO 7 -

Operando come descritto nell'es. 1 vengono impiegati:

toluolo	cm^3	30
alluminio triisobutile	"	0,6
Ti tetra n-butilato	"	0,2
pentadiene	"	4

La polimerizzazione è stata condotta a 0° e interrotta con metanolo dopo 40 ore. Ottenuti g 1,9 di polipentadiene a titolo del 65% in unità 1,4 cis; dopo arricchimento si giunge a un prodotto con l'82% di unità 1,4 cis.

ESEMPLO 8 -

Impiegando l'isomero cis puro del pentadiene è stata fatta la polimerizzazione con le quantità seguenti:

benzolo an.	cm^3	25
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	"	0,6
Ti tetra n-butilato	"	0,2

pentadiene (cis 100%) cm^3 4

Dopo 24 ore a 0°C, per coagulazione in acetone ed essiccamento, sono stati ottenuti g 0,3 di polipentadiene che all'analisi IR mostra un contenuto del 73% in unità di tipo 1,4 cis. Dopo arricchimento, il titolo sale all'87%.

ESEMPLI 9-13

Si opera come nell'es. 1, ma invece di alluminio trietile si impiega una quantità equimolecolare di uno dei seguenti alluminio alchili: alluminio triesile, alluminio trimetile, alluminio tridodecile, alluminio tricicloesile, alluminio dietil-nonabenzile. Si ottiene sempre polipentadiene a concatenamento prevalentemente 1,4 cis (~70% sul grezzo; ~85% dopo purificazione), cristallino a temperatura ambiente.

ESEMPLI 14-16

Si opera come nell'es. 1 ma invece di titanio tetrabutilato si impiegano quantità equimolecolari di uno dei seguenti composti: titanio tetrabenzilato, titanio tetrafenolato, titanio tetraetilato. I risultati sono praticamente identici a quelli dell'es. 1.

.....
.....
.....
.....

ESSEMPIO 17 -

100 parti in peso di polipentadiene 1,4 cis isotattico a titolo 75% in unità 1,4 cis, ottenuto secondo gli esempi precedenti, vengono mescolati in un mescolatore a cilindri con i seguenti ingredienti:

fenil β naftilammina	1 parte in peso
acido laurico	2 parti " "
ossido di zinco	5 " " "
Vulcafox MES (1)	1,8 " " "
Sulfasan R (2)	2,2 " " "

La mescola così ottenuta viene vulcanizzata in pressa alla temperatura di 150°C per 40 minuti. Il prodotto vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	190 Kg/cm ²
allungamento a rottura	1240%
modulo al 300%	13 Kg/cm ²

(1) Cicloesilbenzotiazil sulfonammide, prodotto I.C.I.

(2) Disolfuro di morfolina, prodotto Monsanto.

RIVENDICAZIONI -

1. Polipentadieni lineari aventi un tenore in unità 1,4 cis superiore al 65%, un ordinamento isotattico delle configurazioni degli atomi di carbonio asimmetrici ed una struttura cristallina allo stato solido con un periodo di identità

lungo l'asse delle catene di circa 3,1 Å.

2. Polipentadieni secondo la rivendicazione 1, aventi un tenore in unità 1,4-cis compreso tra 80 e 90%.
3. Procedimento per la preparazione di polipentadieni 1,4 cis isotattici caratterizzato dal fatto che il pentadiene -1,3 viene polimerizzato in presenza di un catalizzatore ottenuto a partire da un composto solubile del titanio avente la formula generale $Ti(OR)_4$ in cui R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o cicloalchilico e da un composto alluminio organico avente la formula $Al \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ - R_2 \\ \searrow R_3 \end{matrix}$ in cui R_1 , R_2 ed R_3 che possono essere uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici, alchilarilici o cicloalchilici.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il composto solubile del titanio è un tetra-n-butilato, tetraisopropilato, tetrafenolato o tetraetilato.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il composto alluminio organico è un alluminio trietile, triesile, triisobutile, tridodecile, tricicloesile o dietilnobbenzile.
6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 5

- caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto alluminio organico e composto di titanio è compreso tra 1 e 100, preferibilmente tra 3 e 15.
7. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperatura compresa tra -100° e $+100^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -50° e $+50^{\circ}\text{C}$.
8. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico o aromatico.
9. Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata usando come solvente il monomero liquido.
10. Procedimento per arricchire il titolo in cis di un polipentadiene ottenuto secondo le rivendicazioni da 3 a 9 caratterizzato dal fatto che dal polimero vengono separate le macromolecole stericamente meno pure utilizzando la loro maggiore solubilità nei solventi.
11. Impiego dei polipentadieni isotattici secondo le rivendicazioni 1 e 2 nel campo degli elastomeri.
12. Prodotti vulcanizzati ottenuti dai polipentadie-

ni secondo le rivendicazioni 1 e 2.

(1) A pag. 6, riga 14^a inserire:

Inoltre è da notare che i vulcanizzati ottenuti da polipentadiene 1,4-cis isotattico presentano, rispetto a quelli ottenuti da polibutadiene 1,4-cis, una più elevata resistenza alla lacerazione.

Milano, 12 FEB. 1962

RAN/ca

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Montecatini *Mario Caporali*

[Signature]
MILANO

0-5402683
62

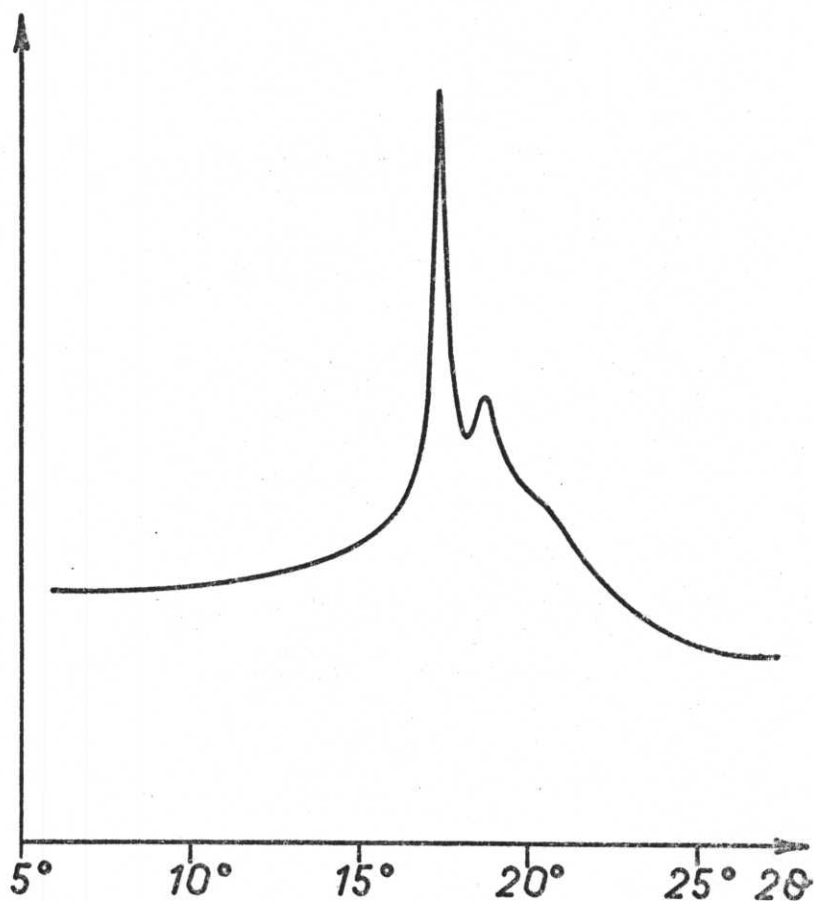


Fig. 3



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Mario Pavesi
Mario Caporali

2687/2

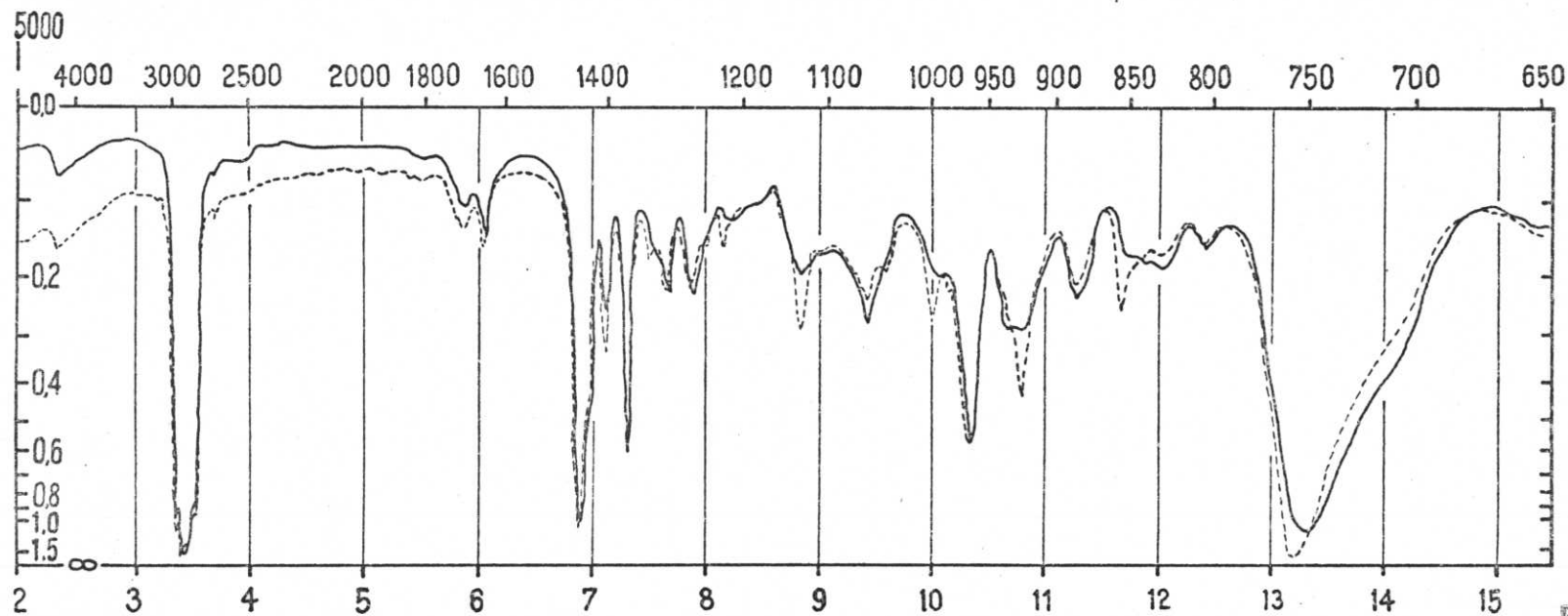


fig.2

Handwritten signature



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Rossi *Luigi Capelli*

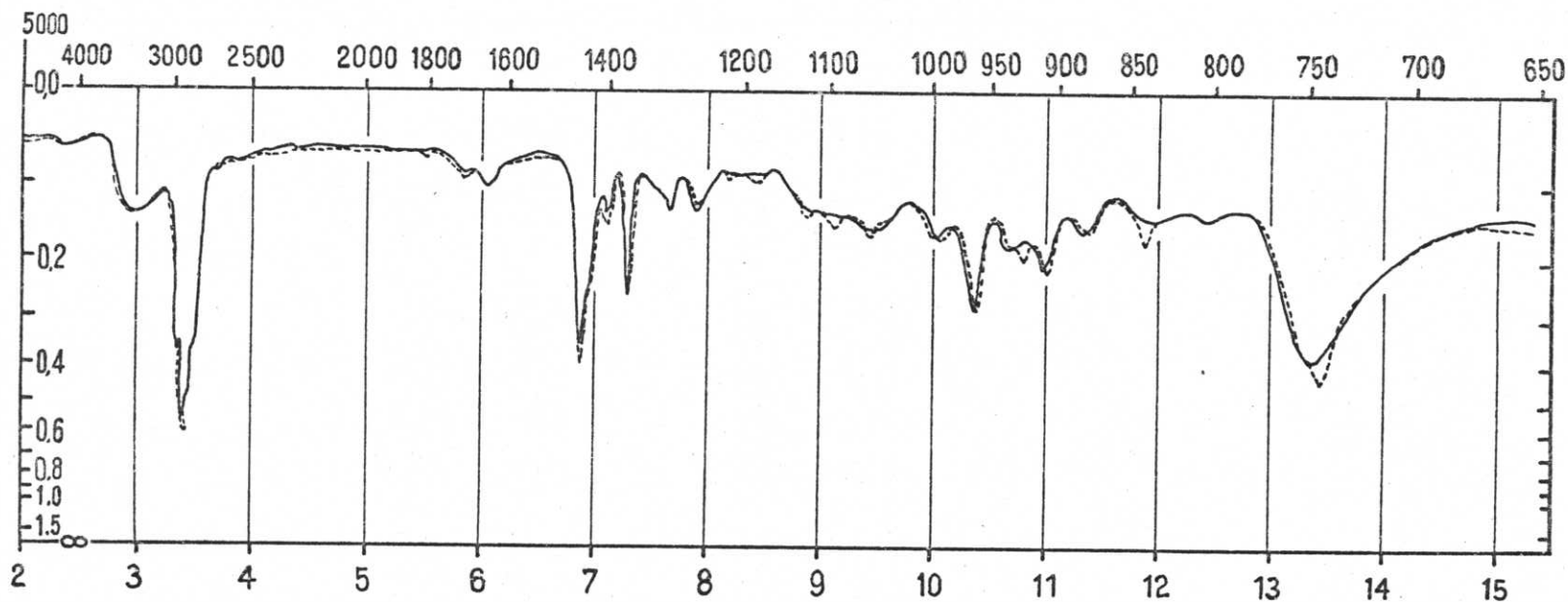
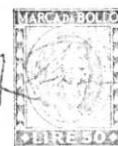


fig.1



MONTEDISON
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Rossi *Marco Scapellato*