

67003



12656-82

U.431

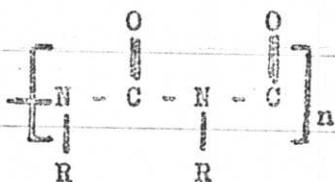
Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di alti polimeri cristallini degli isocianati e polimeri così ottenuti"

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

Il presente trovato ha per oggetto polimeri ad alto grado di polimerizzazione e di cristallinità degli isocianati compresi nella formula generale RNCO, dove R può essere un gruppo alchilico con 1-7 atomi di carbonio o un gruppo fenilico, nonché un procedimento per la loro preparazione.

E' nota (J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 866) la possibilità di polimerizzare monoisocianati, in presenza di catalizzatori di tipo anionico, particolarmente NaCN in DMF, a prodotti aventi la struttura ricorrente



La maggior parte dei poliisocianati fino ad oggi preparati, ad eccezione del poliisocianato di allile, mostrano però un grado molto basso di cristallinità.

La Richiedente ha ora trovato un procedimento per la preparazione di poliisocianati ad alto grado di polimerizzazione e cristallinità da monoisocianati rispondenti alla for-

mula generale $R - N = C = O$, dove R può essere un gruppo alchilico con 1-7 atomi di carbonio e un gruppo fenilico,

mediante impiego di un catalizzatore metallorganico rispondente alla formula generale $M_nX_nR_n$ dove Ms = metallo del I o II gruppo del sistema periodico, R = alchile a 1-7 atomi di carbonio, arile o alcesile, ed $n = 0$ se $m+n = 1$, mentre $n = 1$ o 2 se $m+n = 2$.

Cioè se il metallo appartiene al secondo gruppo, le sue valenze possono essere in parte saturate da atomi di alogeno. Particolarmente attivi si sono dimostrati i litioalchili e i berillioalchili.

La polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente inerte rispetto agli isocianati nelle condizioni di reazione, preferibilmente toluolo, tetraidrofurano, etere etilico, dimetilformammide, solfuro di carbonio, cloruro di metilene e acetone.

Il campo di temperatura entro cui si può operare è compreso tra -100° e $+50^\circ C$, preferibilmente tra -78° e $-30^\circ C$.

Il catalizzatore viene preferibilmente impiegato in rapporto di 1-2 moli per 100 moli di monomero. La polimerizzazione viene interrotta mediante aggiunta di metanolo e il polimero lavato con soluzioni acquose diluite di HCl.

Nelle suddette condizioni si ottengono poliisocianati ad alto peso molecolare e che già allo stato grezzo, senza particolari frazionamenti, presentano un elevato grado di

cristallinità ai raggi X.

Frazionando i polimeri grezzi mediante estrazioni successive con solventi all'ebollizione, si ottengono frazioni a cristallinità crescente con il punto di ebollizione del solvente in cui sono solubili. Tali estrazioni successive si eseguono preferibilmente, nell'ordine con acetone, stereotilico, n-pentano ed n-eptano.

I polimeri oggetto del presente trovato, vengono applicati nel campo delle materie plastiche quali materiali da stampaggio o per la produzione di fibre. Particolarmente importante il loro impiego in quest'ultimo campo, anche in miscela con altri polimeri, dato che la presenza di atomi di azoto di tipo amidico conferisce loro una elevata reattività e quindi una elevata affinità per i coloranti, che danno tinte molto stabili.

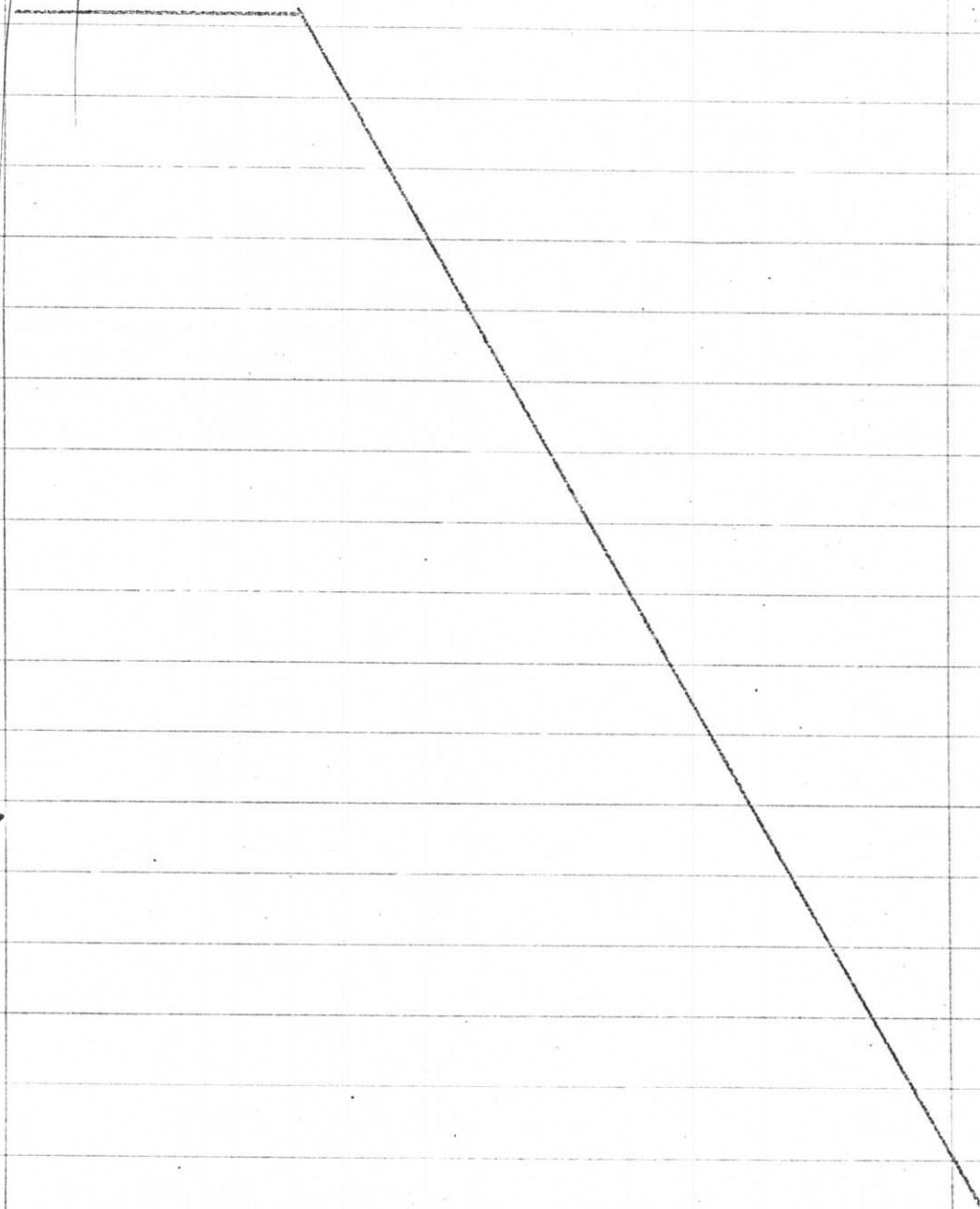
In particolare ottimi risultati sono stati ottenuti filando miscele di polipropilene e poliisocianati.

I seguenti esempi vengono riportati allo scopo di illustrare l'invenzione senza in alcun modo limitarla.

ESEMPI 1-4

In un reattore da 200 cm^3 , immerso in un bagno a -78°C , vengono introdotti in atmosfera di azoto 50 ml di solvente e 10 ml di n-butil isocianato; viene quindi introdotto il catalizzatore (una mole per 100 moli di monomero). Dopo 24 ore durante le quali il reattore è mantenuto a -78°C , si

interrompe la polimerizzazione versando il prodotto di reazione in un eccesso (500 cm^3) di metanolo. Dopo qualche ora il polimero precipitato viene filtrato, lavato ancora con metanolo e con una soluzione acquosa di acido cloridrico al 5%. Infine viene seccato a 50°C sotto vuoto. In tabella 1 sono riportate le prove di polimerizzazione eseguite impiegando i vari catalizzatori indicati.



MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Carri

TABELLA 1

Esempio	Catalizzatore	Solvente	Polimero ottenuto % conversione	[η] in benzene a 30°C
1	C_2H_5Li	toluolo	43	11,6
2	$n-C_8H_{17}Na$	metilene- dicloruro	12	3,9
3	C_2H_5Li	carbonio disolfuro	76	8,5
4	$(C_2H_5)_2Be$	toluene	36	6,8



Il poli-n-butiliscocianato grezzo così ottenuto si presenta sotto forma di polvere bianca che all'esame con i saggi X presenta un'alta cristallinità.

In fig.1 è riportato lo spettro di polveri fornito dal polibutiliscocianato ottenuto secondo l'esempio 1 (linea piena), in confronto con lo spettro fornito dal polibutiliscocianato ottenuto con NaCN come catalizzatore, secondo il metodo descritto sul J.A.C.S. (linea tratteggiata). Lo spettro è stato registrato con il contatore Geiger (Cu K-alfa); in ascisse sono riportati gli angoli in 2θ e in ordinate le intensità relative.

I polimeri ottenuti secondo gli esempi 1, 2, 3 sono stati frazionati mediante estrazioni successive con solventi aventi punto di ebollizione crescente, impiegati al punto di ebollizione.

I risultati dei frazionamenti sono riportati in tabella 2.

T A B E L L A 2

Es.	Estratto acetonico % in peso	Estratto eterico % in peso	Estratto n-pentanico % in peso	Estratto n-eptanico % in peso	Residuo alla estrazione % in peso
1	20,8	5,7	3,2	22,0	48,3
2	26,4	4,8	2,6	20,7	45,5
3	20,6	6,3	3,9	21,2	48,0

I residui all'estrazione si presentano sotto forma di polveri bianche aventi cristallinità molto elevata.

Il residuo all'estrazione acetonica dell'esempio 1 presenta le seguenti proprietà:

punto di fusione (determinato al microscopio) = 165°C

viscosità intrinseca a 30°C in benzolo = 5,3

solubilità-insolubile in metiletilchetone, dimetilformamide, tetracloruro di carbonio.

Non idrolizza in presenza di NaOH concentrato o H_2SO_4 concentrato.

Il residuo all'estrazione n-eptanica dell'esempio 1 presenta le seguenti proprietà:

punto di fusione (determinato al microscopio) = 175°C

viscosità intrinseca a 30°C in benzolo = 8,7

solubilità-insolubile in metanolo, acetone, etere, tetracloruro di carbonio.

Esempi 5 - 7

Operando come descritto negli esempi precedenti, è stato polimerizzato il fenil-isocianato:

TABELLA 3

Esempio	Catalizzatore	Solvente	Polimero ottenuto % conversione
5	C_2H_5Li	CS_2	34,5
6	C_2H_5Li	toluolo	30,0
7	$LiOC_4H_9$	acetone	18,0

I polimeri grezzi ^{ottenuti} /presentano ai raggi X una cristallinità del tipo registrato in fig.2, registrata con lo stesso apparecchio di cui agli esempi precedenti.

Per frazionamento effettuato mediante estrazioni successive con solventi bollenti, si sono isolate frazioni che risultano più cristalline dei polimeri grezzi all'esame con i raggi X.

I polifenilisocianati, preparati secondo i suddetti esempi, presentano le seguenti proprietà:

punto di fusione (determinato al microscopio) = 270°C

solubilità = insolubili in metanolo, dimetilformamide, tetracloruro di carbonio, benzolo, toluolo.

ESEMPIO 8

Operando come descritto negli esempi precedenti, ad una soluzione di 7,6 cm³ (70 millimoli) di fenilisocianato in 20 cm³ di toluolo si aggiungono 1,2 millimoli di litiobutile e 1 millimole di brucina. Dopo 60 minuti si versa la massa

gelatinosa in un eccesso di metanolo, isolando alla fine 1,2

g di polimero nettamente cristallino all'esame con i raggi

X.

ESEMPIO 9

Operando come descritto negli esempi precedenti, ad una soluzione di 7,6 cm³ (70 millimoli) di feniliscocianato in 16 cm³ di toluolo si aggiungono 1,2 millimoli di litio-butile e 4 millimoli di d-canfora. Dopo 30 minuti si riprende con metanolo la massa di reazione separando 0,9 g di polimero cristallino.

ESEMPIO 10

Si prepara una miscela comprendente 30 parti di polifeniliscocianato e 70 parti di polipropilene isotattico $[\eta] = 1.12$.

La miscela omogenea viene estrusa in una filiera da laboratorio a circa 190°C ottenendo un filo avente buone proprietà seriche. Il filo così ottenuto viene tinto nelle seguenti condizioni:

una parte in peso di filo viene immersa in 50 parti di bagno di tintura, preparato nelle normali condizioni previste per coloranti dispersi, a 100°C per 60 minuti. Il filo così trattato ha acquistato una buona tintura.

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

- 1) Procedimento per la polimerizzazione di monoisocianati rispondenti alla formula generale RNC=O, dove R può essere un gruppo alchilico con 1-7 atomi di carbonio, un grup-

po fenilico,

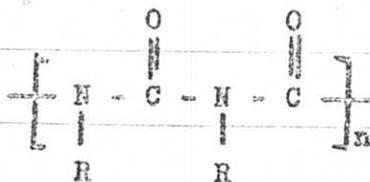
caratteriz-

zato dal fatto che si ottengono poliisocianati aventi alto grado di polimerizzazione e cristallinità operando in presenza di sistemi catalitici comprendenti composti metallorganici rispondenti alla formula generale $m\text{eXnRm}$ dove Me è un metallo del I o II gruppo del sistema periodico, R è scelto nel gruppo comprendente alchili a 1-7 atomi di carbonio, gruppi arilici o alcossilici, X è alogeno e $n=0$ se $m+n = 1$ mentre $n = 0$ o 1 se $m+n = 2$.

- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene impiegato in rapporto di 1-2 moli per 100 moli di monomero.
- 3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è un composto metallorganico del Li.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è scelto nel gruppo comprendente litio-etile, litio-butile e litio-ossibutile.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è sodio-ottile.
- 6) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è berillio-dietile.
- 7) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente che sia inerte rispetto agli

isocianati nelle condizioni di reazione.

- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il solvente è scelto nel gruppo comprendente toluolo, tetraidrofurano, etere etilico, dimetilflorurammide, solfuro di carbonio, cloruro di metilene e acetone.
- 9) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra -100° e $+50^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -78° e -30°C .
- 10) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di brucina.
- 11) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di canfora.
- 12) Poliisocianati ad alto grado di polimerizzazione e cristallinità, aventi la struttura ricorrente



dove R può essere un gruppo alchilico con 1-7 atomi di carbonio, un gruppo fenilico, cicloalifatico o eterociclico, ottenuti con il procedimento di cui alle precedenti rivendicazioni.

- 13) Polibutilisocianati ad alto grado di polimerizzazione e cristallinità, ottenuti con il procedimento di cui alle rivendicazioni 1-11.
- 14) Polifenilisocianati ad alto grado di polimerizzazione e cristallinità, ottenuti con il procedimento di cui alle rivendicazioni 1-11.
- 15) Composizioni polimeriche dotate di buona affinità per i coloranti particolarmente adatte per la preparazione di fibre, caratterizzate dal fatto che comprendono 10-90% di poliisocianati come da rivendicazioni 12-14.
- 16) Composizioni polimeriche secondo la rivendicazione 15, caratterizzate dal fatto che comprendono 50-70% di polipropilene isotattico e 50-30% di polifenilisocianati come da rivendicazione 14.

Milano, 22 GIU. 1962

GG/fg



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto

maur. Kofler



l'Ufficiale Rogante

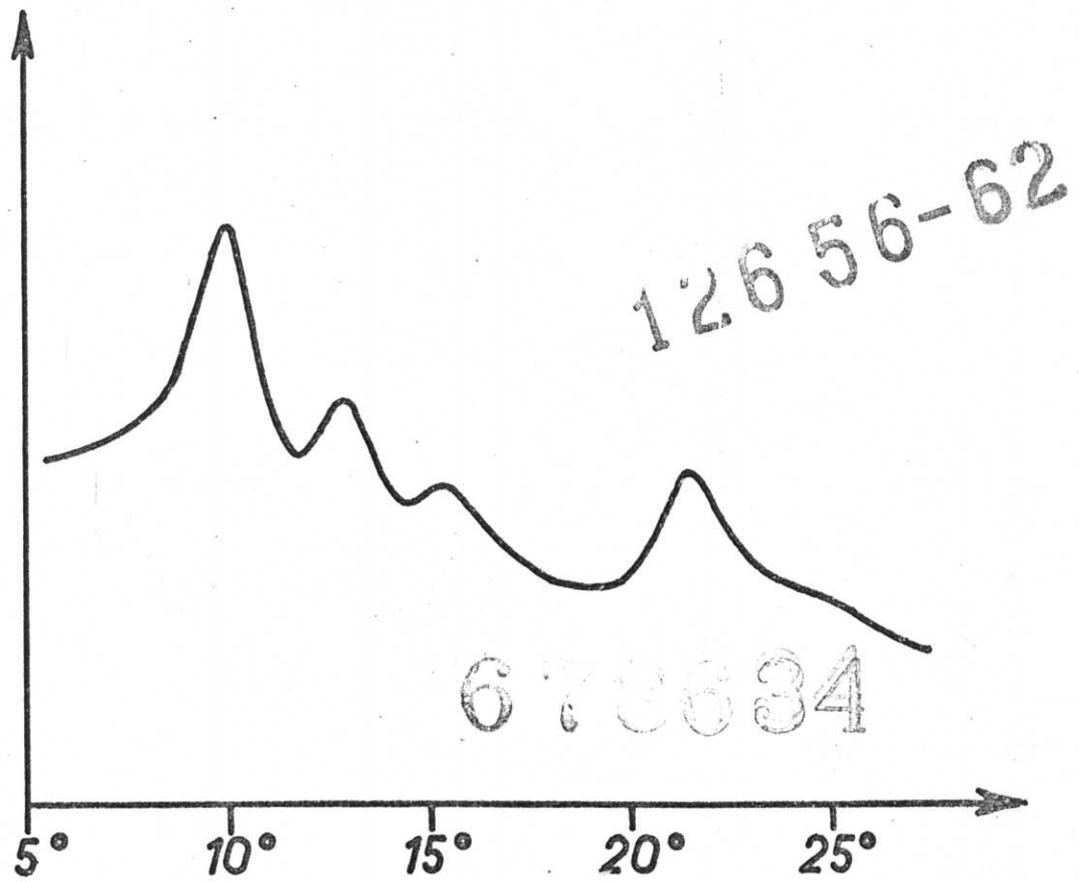


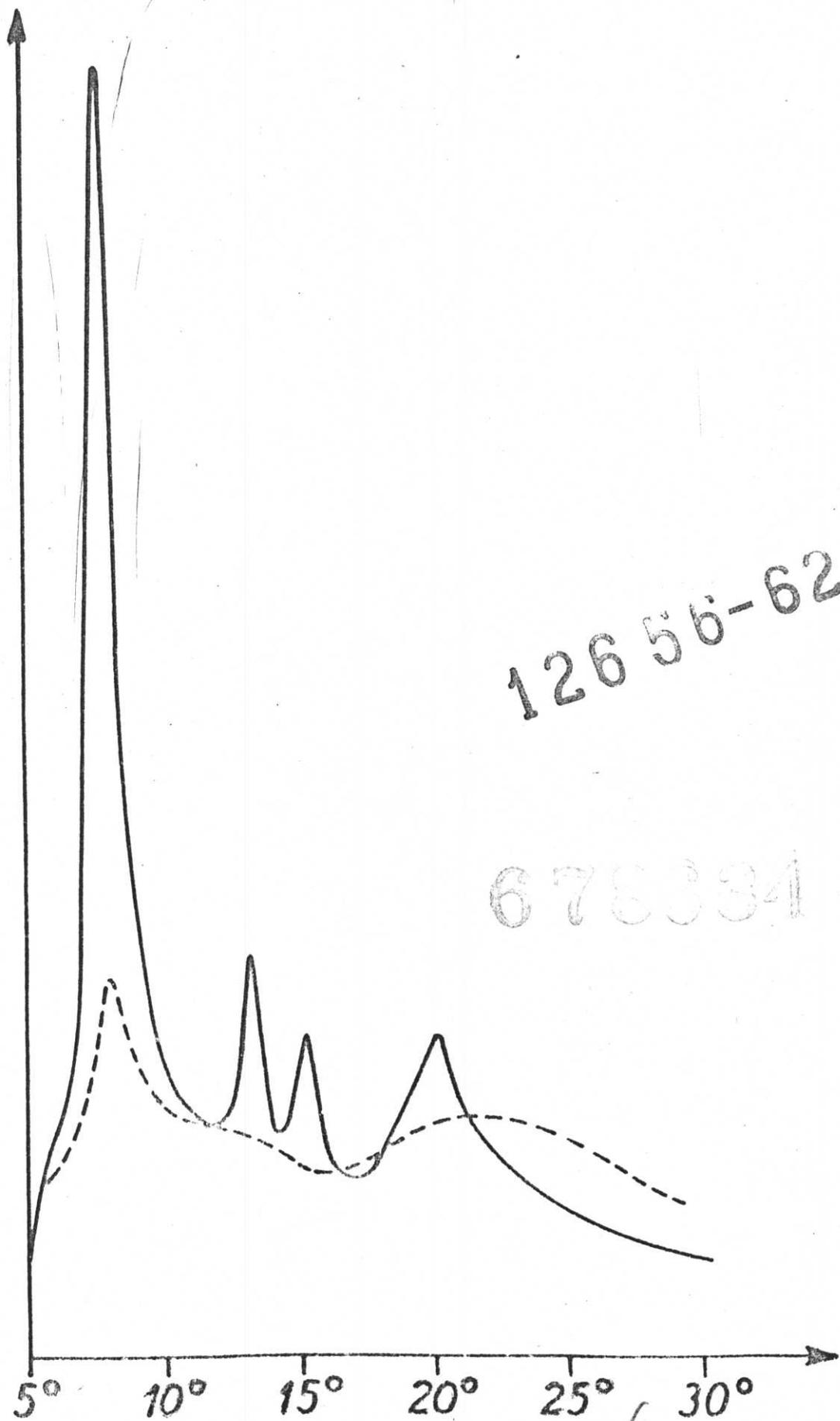
Fig. 2



MONTECATINI
 Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Stale Antol Long

Monte Catini



126 56-62

678334

Fig. 1

