

N. DI BREVETTO 678567		N. DI COMANDA 16780-62		ANNO 261
---------------------------------	--	----------------------------------	--	--------------------



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

Es. Anno
Esaminatore
Paul R...
R...

INVENZIONE INDUSTRIALE *U.444*
10 OTT. 1963 **ROSA**

1678062
TITOLARE
INDIRIZZO
TITOLO

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA DI PRESENTAZIONE DOMANDA														
				G	M	ANNO	H	M	S	...								
15 2	MILANO 15	A	26512	2	2	2	5	6	2	1	1	2	3					

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO
PROCEDIMENTO DI POLIMERIZZAZIONE
DI VINILALCHILETERI

*Inventori: Dessy - Natta Giulio, Martelli Giorgio
e Dall'Asola Gino*

Annotazioni speciali

11 DIC. 1964

Data di concessione

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



167 80-82
678567

U.444

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento di polimerizzazione di vinilalchileteri",
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA - MILANO -

Il presente ritrovato riguarda la polimerizzazione di vinilalchileteri a polimeri solidi aventi alto peso molecolare, un grado di cristallinità particolarmente elevato e migliorate proprietà fisiche. Un ulteriore scopo della presente invenzione sono i polivinilalchileteri ottenuti dal suddetto procedimento.

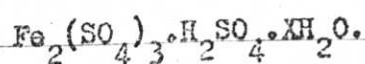
Un altro scopo della presente invenzione è l'isolamento, per frazionamento, dai polivinilalchileteri grezzi, di polivinilalchileteri ad alto peso molecolare aventi le suddette proprietà. Un terzo scopo della presente invenzione sono dei metodi atti a preparare i suddetti polivinilalchileteri.

Procedimenti di preparazione di polivinilalchileteri cristallini sono noti. Questi si basano in molti casi sulla polimerizzazione cationica in fase omogenea dei vinilalchileteri.

Catalizzatori particolarmente adatti per tale tipo di polimerizzazione sono dei composti di natura acida, normalmente solubili nel mezzo diluente generalmente costituito da idrocarburi alifatici od aromatici. Un esempio di questo tipo è la polimerizzazione in presenza di trifluoruro di boro-eterato come catalizzatore (vedi ad es. C.E. Schildknecht e collabora

tori, Ind. Eng. Chem. 40, 2104 (1948). Un altro esempio di questo tipo è la polimerizzazione in presenza di composti del tipo $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2-AlR_1R_2$, ove R_1 ed R_2 sono gruppi alchilici o atomo di idrogeno. Un ulteriore esempio di questo tipo è la polimerizzazione in presenza di composti di natura acida, dei quali $1^{\circ}AlCl(C_2H_5)_2$ è un rappresentante tipico. Questi procedimenti di polimerizzazione dei vinilalchileteri in fase omogenea richiedono però generalmente delle temperature di polimerizzazione molto basse; particolarmente indicate sono le temperature comprese tra $-50^{\circ}C$ e $-100^{\circ}C$.

Altri procedimenti per la polimerizzazione dei vinilalchileteri a polimeri cristallini vengono effettuati a temperature superiori (temperatura ambiente o superiore) con l'ausilio di catalizzatori di natura acida, agenti in fase eterogenea. Tali procedimenti portano in generale però solo a polimeri aventi debole cristallinità, oppure le conversioni a polimero cristallino sono piuttosto piccole. Procedimenti di questo tipo sono ad es. quelli che impiegano complessi catalitici ottenuti per reazione tra composti metallorganici di elementi del II o del III gruppo del sistema periodico degli elementi con cloruri, ossicloruri o ossidi di metalli dei gruppi IV-B o V-B del detto sistema periodico; oppure quelli che impiegano i prodotti di reazione dei selenati di alluminio con alchili e alcessidi d'alluminio; oppure quelli che usano composti del tipo



E' inoltre noto che alogenuri di svariati metalli (ad es. BF_3 ; AlCl_3 ; AlBr_3 ; FeCl_3 ; SnCl_4 ; TiCl_4 ; VCl_4 ; BeCl_2), noti sotto il nome di composti Friedel-Crafts, se impiegati a temperature superiori a 0°C , polimerizzano i vinilalchileteri con molta rapidità, fornendo polimeri oleosi, cerosi ed appiccicosi, i quali risultano completamente amorfi all'esame con i raggi X. La formazione di questi polimeri amorfi è dovuta ad un concatenamento disordinato delle unità monomeriche nelle catene polimeriche. Tale disordine strutturale aumenta normalmente con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente e ciò forma l'oggetto della presente invenzione che particolari alogenuri di alcuni metalli di transizione, se impiegati in particolari condizioni di polimerizzazione che verranno illustrate in seguito, polimerizzano i vinilalchileteri a temperature comprese tra -30°C e $+120^\circ\text{C}$ a polimeri solidi, cristallini, aventi alto peso molecolare. In molti casi la cristallinità dei polimeri aumenta sensibilmente con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione.

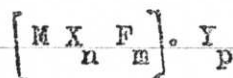
I catalizzatori che, secondo questo trovato, possono essere impiegati per la polimerizzazione dei vinilalchileteri sono quelli dettagliatamente descritti nella domanda di brevetto n° 26505 della Richiedente.

Essi sono costituiti da fluoruri, fluoruri-cloruri ovvero fluoruri bromuri misti di metalli di transizioni dei gruppi

IVB, V B, VI B ed VIII del sistema periodico degli elementi, preparati nelle particolari condizioni descritte nella suddetta domanda di brevetto. E' essenziale che tutti oppure una parte degli atomi di alogeno legati al metallo di transizione siano costituiti da fluoro. Una parte dei detti atomi di alogeno possono, tuttavia, essere costituiti da altri elementi, come il cloro o il bromo. E' tuttavia consigliabile che, al fine di ottenere dei polivinilalchileteri particolarmente pregiati, gli atomi di alogeno diversi dal fluoro non superino la metà del numero totale di atomi di alogeno presenti nel composto del metallo di transizione. Particolarmente adatti sono i composti completamente fluorurati.

Detti fluoruri o fluoruri-cloruri ovvero fluoruri-bromuri misti possono essere impiegati come tali oppure preventivamente complessati con composti datori di elettroni, come ad es. eteri o ammine e particolarmente con piridina.

Tra i fluoruri o fluoruri-cloruri ovvero fluoruri-bromuri misti compresi nella formula generale



in cui M rappresenta un metallo di transizione, X un atomo di cloro o di bromo, Y un composto datore di elettroni, preferibilmente piridina, n zero o un numero intero non superiore alla metà della valenza di M, m un numero intero, la somma di m + n essendo uguale alla valenza di M e p zero o un numero intero, rivendicata nella summenzionata domanda di brevetto

M
MONTecatini
 Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Alfani

ta, secondo il presente trovato, anche in assenza di solventi.

Tuttavia, data la violenza della reazione tra vinilalchiletere e composto fluorurato, che non permette un efficace controllo della reazione, e data la minor stereospecificità di una tale reazione in massa, è consigliabile effettuare, secondo la presente invenzione, la polimerizzazione dei vinilalchileteri in presenza di un mezzo diluente, in cui è solubile il monomero.

Mezzi diluenti particolarmente indicati sono gli idrocarburi aromatici (ad es. benzolo, toluolo), idrocarburi alifatici (ad es. n-eptano, cicloesano) e idrocarburi alifatici o aromatici clorurati (ad es. cloruro di etile, clorobenzolo).

Le polimerizzazioni dei vinilalchileteri vengono preferibilmente effettuate nel campo di temperature comprese tra 0 e +20°C.

In particolare sono indicate le temperature relativamente elevate (superiori a +20°C) quando il composto fluorurato da impiegare è amorfo, o debolmente cristallino, mentre nel caso di composti fluorurati aventi elevate cristallinità sono preferibili temperature inferiori a 40°C.

I procedimenti, che portano a polivinilalchileteri cristallini ad alto peso molecolare dotati delle caratteristiche che verranno in seguito descritte dettagliatamente, vengono preferibilmente effettuate nel modo seguente: uno dei composti fluorurati precedentemente menzionato viene sospeso, in atmosfera di azoto secco, in un mezzo diluente (ad es. un idrocarburo alifatico) e, mantenendo la sospensione ⁽³⁾ sotto in agitazione, si

porta alla temperatura di polimerizzazione prevista (ad es. +60°C). Si aggiunge quindi lentamente la desiderata quantità di un vinilalchilene (ad es. vinilisobutilene). Generalmente si nota subito una reazione tra il composto fluorurato e il vinilalchilene, accompagnata da sviluppo di calore e di gelificazione del prodotto sospeso. Continuando a mantenere la miscela di reazione per alcune ore alla temperatura di polimerizzazione, questa diventa sempre più densa e, interrompendo l'agitazione dopo il tempo prestabilito, essa si separa in due strati. Quello inferiore, molto vischioso, contiene una parte rilevante di polivinilalchilene, ma anche il liquido soprastante contiene una parte del polimero disciolto nel mezzo diluente (l'idrocarburo alifatico). Impiegando nella polimerizzazione un mezzo diluente aromatico, non si ha alcuna precipitazione di polimero, che rimane tutto disciolto.

La parte di polimero insolubile nell'idrocarburo alifatico si distingue da quella solubile soprattutto per un più alto peso molecolare, oltre che per un più alto grado di cristallinità.

La sopra descritta separazione del polivinilalchilene in due frazioni nel corso della polimerizzazione in mezzi diluenti alifatici non è un fenomeno peculiare del ^(h) polivinilalchilene ma può verificarsi anche in analoghe polimerizzazioni di altri vinilalchileni, come nel caso del vinilmetilene e del vinil-n-butilene.

L'isolamento e la purificazione dei polivinilalchileni otte-



nuti possono essere effettuati sia separatamente per le suddette due frazioni che congiuntamente. In quest'ultimo caso è sufficiente aggiungere un'abbondante quantità di solvente aromatico, come toluolo, per portare in soluzione tutto il polimero precipitato.

La purificazione del polimero viene effettuata precipitando la miscela di reazione, assieme al solvente aromatico eventualmente aggiunto. Qualora si tratti di polimeri ottenuti da vinili alchiliferi in cui il gruppo alchilico contiene più di 2 atomi di carbonio, tale precipitazione può essere effettuata con un eccesso di metanolo, nel quale è stato aggiunto qualche cm^3 di acido cloridrico.

Poiché il polimero così precipitato contiene normalmente elevate quantità di residui di catalizzatore, è conveniente ridiscioglierlo in benzolo o toluolo, filtrare ripetutamente la soluzione e riprecipitare il polimero con metanolo, nel quale è stato disciolto un antiossidante, come il p-fenilfenolo.

Il polimero grezzo così ottenuto mostra già cristallinità allo esame con i raggi X. Esso è tuttavia composto di varie frazioni in parte amorfe, in parte debolmente cristalline, e in parte di elevato grado di cristallinità.

Per separare dal polimero grezzo queste varie frazioni, vengono impiegati procedimenti di frazionamento. Allo scopo di illustrare questi procedimenti, senza limitarli, si descrive qui di seguito un procedimento che può essere seguito per il


MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica




caso di un polivinilisobutilettere ottenuto come sopra descritto. Tale procedimento può essere tuttavia usato, come tale o con opportune modifiche, anche per i casi di altri polivinilalchiletteri.

Il polivinilisobutilettere grezzo viene estratto, per un periodo di 10-30 ore, con acetone bollente in un estrattore del tipo "Kunagawa". Si ottengono così due frazioni: una estratta dall'acetone e l'altra residua nel ditale di carta. La frazione estratta può essere isolata o evaporando l'acetone oppure versando la soluzione in un eccesso di metanolo.

Quest'ultima frazione risulta generalmente amorfa all'esame con i raggi X. Essa ha un aspetto ceroso-oleoso ed è più o meno appiccicosa. Essa risulta solubile nella maggior parte dei solventi organici, eccetto gli alcoli inferiori e pochi altri.

La frazione residua all'estrazione con acetone bollente ha invece un aspetto di una massa termoplastica non appiccicosa.

Essa risulta cristallina all'esame con i raggi X; il suo grado di cristallinità è generalmente compreso tra il 10 ed il 25%. Questa frazione è insolubile, a temperatura ambiente, in numerosi solventi quali metanolo, etanolo, acetone, n-esano, acido acetico.

La frazione residua all'estrazione con acetone bollente non possiede una composizione unitaria. Essa è costituita da più frazioni di polimero aventi diverso grado di cristallinità.

Essa può essere ulteriormente frazionata nel seguente modo:
si scioglie il polimero in metiletilchetone bollente fino ad ottenere una soluzione omogenea. Eventuali residui di catalizzatore vengono eliminati per decantazione o per filtrazione della soluzione bollente. Si lascia quindi raffreddare, dopo di che precipita una parte di polimero sotto forma di flocchi bianchi, mentre un'altra parte rimane disciolta. La parte precipitata viene separata dalla soluzione soprastante per filtrazione. Essa viene seccata a 60°C sotto pressione ridotta.

(5)

Questa soluzione insolubile a temperatura ambiente in metiletilchetone si presenta sotto forma di una massa bianca o giallognola avente una elevata durezza. All'esame con i raggi X, essa presenta un elevato grado di cristallinità che è generalmente compreso tra il 25 ed il 50%. Impiegando opportuni composti fluorurati in opportune condizioni, si hanno facilmente frazioni di polimero insolubile in metiletilchetone, aventi gradi di cristallinità superiori al 35-40% ed una temperatura di fusione superiore ai 125°C e generalmente superiore ai 130°C (vedi in figura 1 un polivinilisobutilere avente un grado di cristallinità del 40%).

Polivinilisobutilerati aventi così alti gradi di cristallinità non risultano finora descritti nella letteratura specializzata.

La frazione di polivinilisobutilere insolubile in metiletilchetone presenta elevate caratteristiche fisiche. Essa risulta insolubile, a temperatura ambiente, in numerosi solventi, quali

n-esano, n-eptano, acetone, metiletiletone, etere dietilico, etere diisopropilico, metanolo, etanolo, n-butanolo, acido acetico, acetato d'etile e tetralina. Esso è invece solubile in altri solventi, quali benzolo, tetraidrofurano e tetracloruro di carbonio.

Esso può essere estrusa a fibre stirabili; lo spettro di fibra orientata di tali fibre stirate rivela la struttura isotattica del poliviniliscobutilettere ottenuto.

I polivinilalchileteri ad elevato grado di cristallinità, che sono uno degli scopi del presente trovato, possono essere lavorati per stampaggio a pressione, stampaggio ad iniezione per soffiatura o per estrusione. Essi possono quindi essere impiegati come manufatti stampati o comunque lavorati oppure aggiunti ad altri materiali al fine di migliorarne le proprietà.

Allo scopo di prevenire alterazioni del polimero causate dall'azione della luce e dell'ossigeno dell'aria è opportuno incorporare nel polimero piccole quantità di composti ad azione stabilizzante.

I seguenti esempi sono da ritenersi illustrativi ma non limitativi.

ESEMPIO 1.

In un recipiente di polimerizzazione, munito di agitatore meccanico, imbuto gocciolatore e tubo d'ingresso per gas, si sostituisce tutta l'aria con azoto secco. Si introducono quindi

50 parti in peso di n-eptano anidro e 0,3 parti in peso di un composto fluorurato, ottenuto da tetracloruro di vanadio e fluoruro di stilidene secondo l'esempio 4 della domanda di brevetto n°26505 della Richiedente. Si porta a 60°C e si gocciolano quindi 11 parti in peso di vinilisobutiletene nella miscela bene agitata. Si mantiene a 60°C per 24 ore. Durante questo periodo la miscela di reazione diventa visibilmente vischiosa e parti di polimero gelificato precipitano da essa. Si lascia raffreddare la miscela e si separa la soluzione dal polimero precipitato. Si coagulano le due parti di polimero per aggiunta di un eccesso di metanolo e si seccano i polimeri sotto vuoto. Si ottengono così, dalla frazione insolubile in n-eptano, 2,4 parti in peso di polimero avente una viscosità intrinseca di 0,6 e dalla frazione solubile in n-eptano 5,4 parti in peso di polimero avente una viscosità intrinseca di 0,3. (Le viscosità intrinseche sono determinate in toluolo a 30°C).

Entrambe le frazioni presentano cristallinità all'esame con i raggi X. La conversione totale rispetto al monomero impiegato è del 71%. Le due frazioni vengono unite ed estratte in un estrattore del tipo "Kumagawa" per 30 ore con acetone bollente. La frazione solubile in acetone bollente è di 2,6 parti in peso (corrispondente al 33 % del polimero totale). La frazione insolubile in acetone bollente è di 5,2 parti in peso (corrispondente al 67 % del polimero totale). Le due frazioni vengono coagulate con etanolo, filtrate e seccate a pressione ri-

MONTICATTINI
S.p.A. Società per l'Industria Mineraria e Chimica
A. Rossi



dotta a 60°C. All'esame con i raggi X, la prima delle due frazioni presenta le bande di cristallinità tipiche del polivinilisobutilettere isotattico. Il suo grado di cristallinità è del 22% circa. La seconda frazione è invece amorfa.

La frazione insolubile in acetone bollente viene disciolta in metiletilchetone bollente. Si filtra la soluzione a caldo e si lascia quindi raffreddare a temperatura ambiente. Una parte del polimero precipita sotto forma di fiocchi bianchi, i quali vengono filtrati e seccati a pressione ridotta a 60°C. Si ottengono così 0,8 parti in peso di polimero. Tale frazione di polimero (detta "insolubile in metiletilchetone") presenta elevata cristallinità all'esame con i raggi X del tipo rappresentato in fig. 1.

Il grado di cristallinità è del 40%. Si tratta di polivinilisobutilettere isotattico. La frazione di polimero risulta insolubile, a temperatura ambiente, in numerosi solventi (come ad es. in n-esano, n-eptano, acetone, metiletilchetone, etere dietilico, etere diisopropilico, metanolo, etanolo, n-butanolo, acido acetico, acetato d'etile e tetralina). Esso è, invece, solubile in altri solventi, quali benzolo, tetraidrofurano e tetracloruro di carbonio.

La sua viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,7. La sua temperatura di fusione è di 131 + 134°C circa.

La frazione di polivinilisobutilettere insolubile in acetone bollente, ma solubile in metiletilchetone a temperatura ambien

to viene isolata versando la soluzione metiletilchetonica in acetano. Essa è costituita da un prodotto plastico, non appiccicoso avente un grado di cristallinità del 14% circa.

ESEMPIO 2

Si opera nel modo descritto nell'esempio 1, ma si effettua la polimerizzazione a 20°C anziché a 60°C. Si ottengono così 1,1 parti in peso di polivinilisobutiletere (viscosità del polimero insolubile, determinata in toluolo a 30°C, è di 0,5) insolubile nella miscela di reazione (n-eptano) e 7,3 parti in peso di polivinilisobutiletere solubile nella miscela di reazione. La conversione totale in polivinilisobutiletere è pari all'82%. Per estrazione con acetone bollante si ottiene un frazionamento in una parte insolubile di 1,9 parti in peso e una solubile di 7,1 parti in peso. Per frazionamento tale prima con metiletilchetone secondo il metodo già descritto nell'esempio 1 si ottengono 1,1 parti in peso di polivinilisobutiletere solubile in metiletilchetone e 0,8 parti in peso di polivinilisobutiletere insolubile in tale solvente. Le proprietà delle singole frazioni descritte sono sostanzialmente uguali a quelle analoghe descritte nell'esempio 1. Così ad esempio, la frazione insolubile in metiletilchetone possiede un grado di cristallinità del 38% ed una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,7.

ESEMPIO 3

Si opera nel modo descritto nell'esempio 1, ma si effettua la

polimerizzazione a 80°C anziché a 60°C. Si ottengono così in totale 7,7 parti di polimero grezzo (corrispondenti ad una conversione del 70%), avente una viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,6.

Frazionando con acetone bollente nel modo già descritto nello esempio 1, si ottengono 3,5 parti di polimero insolubile avente circa il 23 % di cristallinità e 4,2 parti in peso di polimero solubile.

Frazionando poi ulteriormente la frazione insolubile in acetone con metiletilchetone secondo il metodo descritto nell'esempio 1, si ottengono 1,4 parti di polimero insolubile e 2,1 parti di polimero solubile.

Le proprietà delle singole frazioni sono sostanzialmente uguali a quelle analoghe descritte nell'esempio 1. Così, ad esempio, la frazione insolubile in metiletilchetone possiede un grado di cristallinità del 40%, una viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,7 ed una temperatura di fusione di 133 - 138°C.

ESEMPIO 4

Si opera nel modo descritto nell'esempio 1, ma come catalizzatore, anziché il composto fluorurato di vanadio preparato secondo l'esempio 4 della domanda di brevetto n° 26505 della Richiedente, si usano 0,3 parti di un composto fluorurato di titanio preparato secondo l'es. 3 della stessa domanda di brevetto.

Si ottengono così 1,9 parti in peso di polimero insolubile in n-eptano, avente viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,4 e 6,2 parti in peso di polimero solubile in n-eptano, avente viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,3. La conversione totale in polimero è quindi di 8,1 parti, corrispondenti al 74 % del monomero impiegato. Entrambe le frazioni presentano debole cristallinità all'esame con i raggi X.

Estraendo le due frazioni congiuntamente con acetone bollente si ottengono 2,0 parti in peso di una frazione insolubile e 6,1 parti in peso di una frazione solubile in acetone. Il grado di cristallinità della frazione insolubile è del 20% circa. Frazionando la frazione insolubile in acetone bollente con metiletilchetone secondo il metodo descritto nell'esempio 1, si ottengono 0,7 parti in peso della frazione insolubile e 1,3 parti in peso della frazione solubile in metiletilchetone.

Le proprietà delle singole frazioni sono sostanzialmente uguali a quelle descritte nell'esempio 1. Così, ad esempio, la frazione insolubile in metiletilchetone possiede un grado di cristallinità del 34 % ed una viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,55.

ESEMPIO 5

Si opera nel modo descritto nell'esempio 1, ma impiegando come catalizzatore 0,3 parti del composto fluorurato a base di titanio impiegato ⁽⁶⁾ nell'esempio 4. La polimerizzazione viene



effettuata a 80°C .

Si ottengono così 6,5 parti in peso (conversione del 59 %) di polimero, in parte solubile ed in parte insolubile in n-epta no. La sua viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) è di 0,45.

Il polimero viene estratto con acetone bollente e fornisce 1,5 parti in peso di polivinilisobutilene insolubile in acetone bollente, avente un grado di cristallinità del 22% circa, e 5,0 parti di polivinilisobutilene solubile in acetone bollente.

La frazione insolubile in acetone bollente viene frazionata con metiletilchetone secondo il metodo descritto nell'esempio 1. Si ottengono così 0,6 parti di polimero insolubile e 0,9 parti di polimero solubile.

Le proprietà delle singole frazioni sono sostanzialmente uguali a quelle descritte nell'esempio 1. Così, ad esempio, la frazione solubile in metiletilchetone possiede un grado di cri stallinità del 36%, una viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,6 ed una temperatura di fusione di $127 - 133^{\circ}\text{C}$.

ESEMPIO 6

Si opera nel modo e con il catalizzatore specificati nell'esem pio 4, ma si effettua la polimerizzazione a -30°C . Si ottengono 3,8 parti di polimero insolubile in n-eptano (leggermente cristallino) e 4,3 parti di polimero solubile in detto solvente

praticamente amorfo.

La conversione totale di polimero è del 74%.

Frazionando con acetone bollente la parte insolubile in n-optano nel modo descritto nell'esempio 1, si ottengono 1,8 parti di polimero insolubile in acetone e 2,0 parti di polimero solubile in detto solvente. La prima di dette frazioni presenta un grado di cristallinità dell'⁽⁴⁾80% circa.

Frazionando poi ulteriormente la frazione insolubile in acetone bollente con metiletilchetone nel modo già descritto nello esempio 1; tutto il polimero rimane disciolto e non si ha frazione insolubile in metiletilchetone.

ESEMPIO 7

Si opera secondo il metodo descritto nell'esempio 1, applicando però le seguenti variabili: anziché impiegare, come catalizzatore, il composto fluorurato a base di vanadio ottenuto come descritto nell'esempio 4 della domanda di brevetto n° 26505 della Richiedente, si usano 0,3 parti in peso del composto fluorurato a base di titanio descritto nell'esempio 3 della detta domanda di brevetto.

Inoltre, invece di impiegare il vinilgobutilettere come monomero da polimerizzare, si impiegano 12 parti in peso di vinilmetilettere; ed infine la polimerizzazione viene effettuata a -20°C.

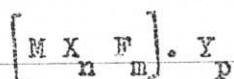
Il polimero grezzo ottenuto risulta sostanzialmente insolubile nel mezzo diluente (n-optano). Anche purificandolo, esso viene

disciolto in benzolo e, dopo aver filtrato la soluzione, lo si riprecipita versando la soluzione in n-esano e lo si secca a pressione ridotta.

Si ottengono così 2,7 parti di polivinilmetilacrilato, avente una viscosità intrinseca (determinata in toluolo a 30°C) di 0,55.

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

- 1) Procedimento di polimerizzazione di vinilalchilacrilati a polimeri solidi cristallini aventi un elevato peso molecolare caratterizzato dal fatto di effettuare la polimerizzazione in presenza di composti del tipo



in cui M rappresenta un metallo di transizione, X un atomo di cloro o di bromo, Y un composto datore di elettroni, preferibilmente piridina, n zero o un numero intero non superiore alla metà della valenza di M, m un numero intero, la somma m + n essendo uguale alla valenza di M e p è zero o un numero intero.

- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra -30° e +120°C.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene preferibilmente effettuata ad una temperatura compresa tra 0° e +80°C.
- 4) Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti

caratterizzato dal fatto che il rapporto vinilalchilene/

$\left[\frac{M \cdot X}{n} \cdot \frac{P}{M} \right] \cdot X_p$ è compreso tra 100:1 e 200:1.

- 5) Procedimento secondo una delle precedenti rivendicazioni in cui M è titanio, zirconio, niobio, cromo, molibdeno o ferro.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui quale catalizzatore viene impiegato il V^{IV}.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui quale catalizzatore viene impiegato il V^{III}.
- 8) Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui l'alchile del vinilalchilene ha 1 a 4 atomi di carbonio.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui quale vinilalchilene viene impiegato il vinilmetilene.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui quale vinilalchilene viene impiegato il vinilisobutilene.
- 11) Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un diluente scelto nel gruppo consistente da idrocarburo alifatico, idrocarburo alifatico clorurato, idrocarburo aromatico ed idrocarburo aromatico clorurato.
- 12) Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui quale solvente viene impiegato il propano.
- 13) Procedimento secondo una delle precedenti rivendicazioni in cui il polimero ottenuto alla fine della polimerizza-

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

M

Antoni

zione, viene, nell'ordine, frazionato

a) per estrazione con acetone bollente

b) per dissoluzione, in metiletilchetone bollente, del residuo all'estrazione (a)

c) per filtrazione della soluzione bollente ottenuta in (b)

d) per separazione della frazione precipitata a temperatura ambiente dall'etilmetilchetone.

14) Procedimento secondo quanto descritto ed esemplificato.

15) Polimeri di vinilalchileteri aventi un alto peso molecolare ottenuti con il procedimento di cui alla rivendicazione precedente.

16) Polimeri di vinilalchileteri secondo la rivendicazione precedente aventi una temperatura di fusione superiore ai 125°C.

17) Polimeri di vinilalchileteri secondo la rivendicazione precedente aventi una temperatura di fusione superiore ai 130°C.

18) Polimeri di vinilalchileteri secondo la rivendicazione 15 aventi un grado di cristallinità compreso tra 25 e 50%.

19) Polimeri di vinilalchileteri secondo le rivendicazioni 15 a 18 in cui il gruppo alchilico contiene da 1 a 4 atomi di carbonio.

20) Polivinilmetilchietere secondo le rivendicazioni 15, 16, 17 e 19.

- 21) Polivinilisobutilere secondo le rivendicazioni 15 a 19.
- 22) Polivinilisobutilere secondo la rivendicazione precedente avente un grado di cristallinità del 40%.
- 23) Materiali termoplastici contenenti polivinilalchileteri di cui alle rivendicazioni 15 a 22.
- 24) Fibre, film ed altri manufatti secondo la rivendicazione precedente.
- 25) Fibre di polivinilisobutilere secondo la rivendicazione precedente.
- 26) Materiali stampati contenenti polivinilalchileteri di cui alle rivendicazioni 15 a 22.

Milano, 22 AGO 1962

GC/mf



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Montecatini



[Signature]
l'Ufficiale Rogante

- 1) A pagina 2, riga 4, anzichè : "idrogeno"
deve leggersi : "alogeno"
- 2) A pagina 5, riga 5, anzichè : ZnF_4 ;
deve leggersi : ZrF_4 ;
- 3) A pagina 6, riga ultima, dopo la parola "sospensione"
levare : "sotto"
- 4) A pagina 7, riga 5, dal basso, anzichè: "polivinilalchil
etere" deve leggersi : "poli-isobutilviniletere"
- 5) A pagina 10, riga 10, anzichè: "Questa soluzione" deve
leggersi: "Questo precipitato"
- 6) A pagina 16, riga ultima, anzichè : "... nell'esempio 4"
deve leggersi : "...nell'esempio 3"
- 7) A pagina 18, riga 7, anzichè : "80%"
deve leggersi : "8%"

Per approvazione:

Milano, 6/12/1963

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto Benini

Antonio Bellini

79567

16780-62

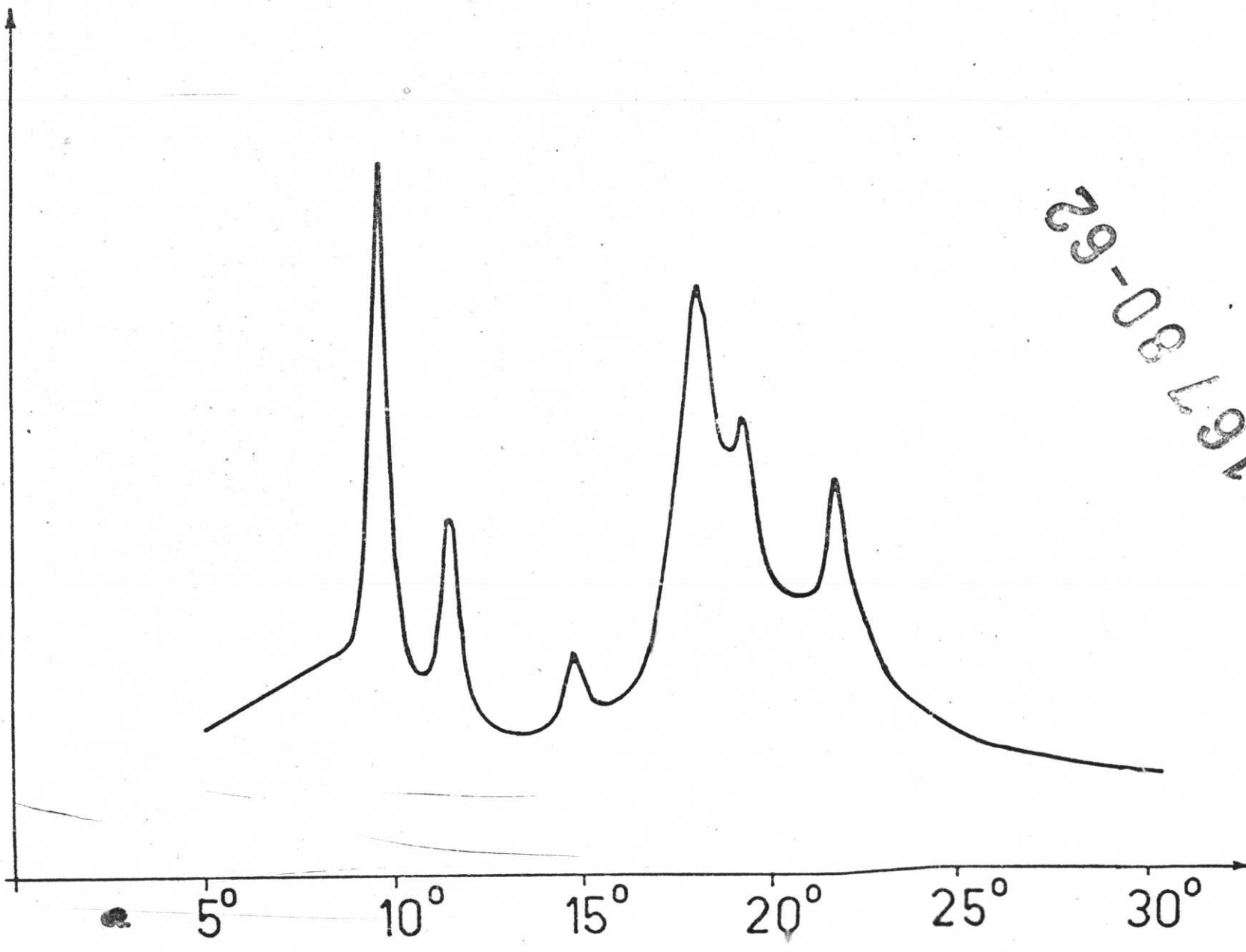


FIG. 1

29
M

