

675261

18499

263

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

u. 430

[Handwritten signatures and initials]
A A

INVENZIONE INDUSTRIALE

29 OTT. 1963

RIBON

1849962

| CODICE CAMERA COMMERCIO | CAMERA COMMERCIO | N. REGISTRO | N. VERBALE | C | M | A | N | E | S |
|-------------------------------|------------------|-------------|------------|-----------|---|---|---|---|---|
| 15 2 | MILANO | 15 | A27323 | 209621103 | | | | | |

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

POLIMERI A STRUTTURA STERICAMEN
TE ORDINATA DI 1 CIANO 1.3 BUTA
DIENE E PROCEDIMENTO PER LA LORO
PREPARAZIONE

*Inventori Desquati; Natta Giulio, Giannini
Umberto, Cassata Ottaviano*

*Il Ministero ha visionato pubblicamente
il campione*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali

16 NOV. 1964

ANCE

di concessione



18499-52

U.430

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimeri a struttura stericamente ordinata di 1-ciano-1,3-butadiene e procedimento per la loro preparazione",
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - MILANO.

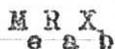
La presente invenzione riguarda ompolimeri ad alto peso molecolare, lineari, aventi struttura stericamente ordinata, di 1-ciano-1,3-butadiene, nonchè un procedimento per la loro preparazione.

I polimeri finora noti di 1-ciano-1,3-butadiene, ottenuti sia per polimerizzazione anionica che per polimerizzazioni radicalica, possedevano una struttura disordinata e si presentavano sotto forma di prodotti resinosi, insolubili, infusibili, fortemente colorati e dalle caratteristiche meccaniche assai scadenti. Le possibilità di impiego pratico di questi polimeri erano pertanto pressochè nulle.

Si è ora trovato, secondo la presente invenzione, che, operando in presenza di particolari sistemi catalitici, è possibile ottenere, con rese elevate, alti polimeri sostanzialmente lineari di 1-ciano-1,3-butadiene, aventi struttura stericamente ordinata, costituiti sostanzialmente da unità monomeriche aventi concatenamenti 1,4 trans.

I catalizzatori impiegabili nella preparazione di questi polimeri sono costituiti da composti metallorganici di for-

mula generale



dove: M_e rappresenta un metallo alcalino o un metallo del II

Gruppo del Sistema Periodico degli Elementi;

R è un gruppo alchilico o arilico;

X è un alogeno;

a può essere 1 o 2

b può essere 0 o 1, essendo sempre uguale a 0 quando

M_e è un metallo alcalino

a + b è uguale alla valenza di M_e .

Tra i catalizzatori appartenenti alla classe sopra indicata

si possono citare a titolo di esempio: litio butile, sodio

ottile, magnesio dietile, bromuro di fenil-magnesio.

In pratica si è constatato che i catalizzatori più attivi e

più stereospecifici, nel senso che conducono a prodotti di

polimerizzazione costituiti prevalentemente o sostanzialmen

te da unità monomeriche polimerizzate con concatenamento

1,4 trans, sono i derivati dei metalli alcalini.

Le quantità di catalizzatore necessarie a promuovere la po-

limerizzazione sono generalmente piccole. In pratica si è

trovato che i migliori risultati, per quanto riguarda la con

versione del monomero a polimero, si ottengono impiegando

rapporti molari monomero/catalizzatore compresi tra 20:1 e

100:1.

Per favorire un decorso regolare della polimerizzazione è

conveniente operare in presenza di mezzi diluenti inerti, che non interagiscono con il catalizzatore; in particolare possono essere usati come mezzo di reazione idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici come per es. n-eptano, cicloesano, benzolo, toluolo, xiloli o loro miscele.

La temperatura di polimerizzazione è generalmente compresa tra -100 e $+50^{\circ}\text{C}$ e, preferibilmente, tra -20 e -80°C .

Effettuando la polimerizzazione in queste condizioni si ottengono alte rese e, in poche ore, si raggiungono elevate conversioni del monomero a polimero.

Alla fine della polimerizzazione il polimero ottenuto può essere depurato dal catalizzatore per trattamento con alcoli, ad esempio metanolo.

Come è noto, esistono due forme stereoisomere dell'1-ciano-1,3-butadiene: la forma cis e la forma trans, separabili tra di loro mediante rettifica.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che, polimerizzando il trans 1-ciano-1,3-butadiene nelle condizioni sopra specificate si ottiene un polimero solido che possiede per almeno il 90% una struttura 1-4 trans. All'esame ai raggi X questo polimero appare completamente amorfo.

Il concatenamento 1-4 del polimero è riscontrabile dallo spettro di assorbimento all'infrarosso, in cui è assente la banda caratteristica del doppio legame vinilico (sono pertanto assenti concatenamenti 1-2) e in cui si può notare la pre

senza di una banda a 4,46 micron caratteristica del legame $C=N$ non coniugato con doppi legami, mentre nello spettro di assorbimento del monomero è riscontrabile la presenza di una banda a 4,51 micron, caratteristica di un legame $C=H$ coniugato con un doppio legame. Nello spettro di assorbimento del polimero si nota inoltre la presenza di una banda a 10,30 micron da attribuire a doppi legami trans.

Se anzichè trans 1-ciano-1,3-butadiene si polimerizza, sempre nelle condizioni sopra specificate, l'isomero cis si ottiene un polimero che, oltre a possedere una struttura sostanzialmente, cioè per almeno il 90%, 1-4 trans, risulta cristallino all'esame ai raggi X. La registrazione Geiger dello spettro di diffrazione ($CuK\alpha$) di questo polimero cristallino è rappresentata nella figura allegata.

Lo spettro all'infrarosso di questo polimero mostra caratteristiche simili a quelle dello spettro dell'omopolimero dell'isomero trans.

Si sono pure effettuate prove di polimerizzazione, in cui anzichè gli isomeri cis e trans puri si sono polimerizzate miscele dei due isomeri. A seconda del diverso rapporto cis/trans impiegato si sono ottenuti polimeri, aventi prevalentemente concatenamento 1,4 trans, i quali si sono rivelati cristallini o amorfi.

Nella tabella sottostante si sono riportati i risultati di queste prove di polimerizzazione.

MONTICOMINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



| Prova | Rapporto cis/trans | Caratteristiche del prodotto |
|-------|--------------------|---------------------------------|
| 1 | 90/10 | cristallino |
| 2 | 70/30 | cristallino |
| 3 | 60/40 | tracce di cristallinità |
| 4 | 50/50 | amorfo |
| 5 | 40/60 | amorfo |

I polimeri cristallini del cis 1-ciano-1,3-butadiene, ottenuti secondo la presente invenzione, sono insolubili anche all'ebollizione nella maggior parte dei solventi organici, come ad esempio negli idrocarburi alifatici, cicloalifatici ed aromatici, negli idrocarburi clorurati, negli alcoli, eteri, esteri e nel solfuro di carbonio; sono invece solubili nei chetoni e in dimetilformamide, mentre vengono rigonfiati da tetraidrofurano e da diossano.

I polimeri amorfi del trans 1-ciano-1,3-butadiene possiedono caratteristiche di solubilità simili a quelle dei polimeri cristallini.

Particolare interesse dal punto di vista applicativo presentano i polimeri cristallini dell'isomero cis in quanto essi possono essere facilmente stampati per dare oggetti sagomati; dalle loro soluzioni si possono inoltre ottenere con metodi convenzionali pellicole e fibre stirabili a caldo, che risultano orientate all'esame ai raggi X.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti, i quali non devono peraltro essere intesi come limitazione dell'ambito del trovato.

ESEMPIO 1

In un palloncino da 50 cm³ a 3 colli, munito di agitatore e imbuto gocciolatore, si introducono, in atmosfera d'azoto, 15 cm³ di toluolo anidro e 0,86 g di cis 1-ciano-1,3-butadiene. Dopo aver raffreddato questa soluzione a -78°C, si gocciola lentamente, agitando una soluzione di 0,83 millimoli di litio butile in 5 cm³ di toluolo. Già pochi minuti dopo la aggiunta del catalizzatore si nota un aumento di viscosità della soluzione. Dopo cinque ore, durante le quali la temperatura è stata mantenuta a -78°C, si decompone il catalizzatore e si precipita il polimero con metanolo. Dopo filtrazione, lavaggio con metanolo ed essiccazione in vuoto, si ottengono 0,8 g di polimero solido, bianco, che all'esame con i raggi X risulta essere cristallino. Lo spettro di assorbimento infrarosso del polimero mostra la presenza di una struttura essenzialmente 1-4 trans (90% di unità monomeriche polimerizzate con concatenamento 1-4 trans).

ESEMPIO 2

In un pallone da 50 cm³, a 3 colli, munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, si introduce, in atmosfera di azoto, una sospensione di 0,52 millimoli di sodio ottile in 17 cm³ di n-eptano. Dopo aver raffreddato la sospensione del cata-

lizzatore a -78°C , si gocciola lentamente, agitando, una soluzione di 0,86 g di cis-1-ciano-1,3-butadiene in 5 cm^3 di n-eptano. Si agita ancora per 4 ore, mantenendo la temperatura a -78°C . S'interrompe quindi la polimerizzazione con metanolo isolando, nel modo descritto nell'esempio 1, 0,82 g di polimero bianco, che risulta essere cristallino all'esame con i raggi X. Lo spettro di assorbimento infrarosso mostra la presenza di una struttura essenzialmente 1-4 trans (90% di unità monomeriche polimerizzate con concatenamento 1-4 trans).

ESEMPIO 3

In un pallone da 50 cm^3 , a 3 colli, munito di agitatore ed imbuto gocciolatore, si introduce, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,86 g di trans-1-ciano-1,3-butadiene in 15 cm^3 di n-eptano. A questa soluzione, raffreddata a -78°C , si aggiunge goccia a goccia una soluzione di 0,8 millimoli di litio butile, in 5 cm^3 di n-eptano. Dopo 5 ore, durante le quali la temperatura è stata mantenuta a -78°C , si interrompe la polimerizzazione con metanolo, isolando nel solito modo 0,8 g di polimero che risulta essere amorfo all'esame con i raggi X, pur mostrandomi spettro di assorbimento infrarosso la presenza di una struttura essenzialmente 1-4 trans.

ESEMPIO 4

L'approva è stata effettuata nelle stesse condizioni dell'e-

sempio 1, usando però come solvente nella polimerizzazione n-eptano invece di toluolo. Si ottengono 0,83 g di polimero che risulta cristallino all'esame con i raggi X e costituito sostanzialmente da unità monomeriche aventi concatenamento 1-4 trans.

ESEMPPIO 5

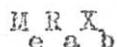
In un pallone da 100 cm³ si introducono in atmosfera di azoto 2,5 g di trans-1-ciano-1,3-butadiene e 40 cm³ di toluolo. A questa soluzione, raffreddata a -78°C, viene aggiunta lentamente una sospensione di 0,6 g di C₆H₅MgBr in 20 cm³ di toluolo. Dopo 8 ore durante le quali la temperatura è stata mantenuta a -78°C, si interrompe la polimerizzazione e si isolano 0,4 g di polimero.

RIVENDICAZIONI

- 1) Omopolimeri ad alto peso molecolare, sostanzialmente lineari, costituiti sostanzialmente da unità monomeriche aventi concatenamento 1,4 trans, di 1-ciano-1,3-butadiene.
- 2) Omopolimeri ad alto peso molecolare, sostanzialmente lineari, cristallini, costituiti sostanzialmente da unità monomeriche aventi concatenamento 1,4 trans, di cis 1-ciano-1,3-butadiene.
- 3) Omopolimeri ad alto peso molecolare, sostanzialmente lineari, amorfi, costituiti sostanzialmente da unità monomeriche aventi concatenamento 1,4 trans, di trans 1-ciano-

1,3-butadiene.

- 4) Procedimento per la preparazione degli omopolimeri secondo le rivendicazioni 1-3 caratterizzato dal fatto che si polimerizza 1-ciano-1,3-butadiene in presenza di un composto metallorganico avente formula generale



dove: M_e rappresenta un metallo alcalino o un metallo del

II Gruppo del Sistema Periodico degli Elementi;

R è un gruppo alchilico o arilico;

X è un alogeno;

a può essere 1 o 2;

b può essere 0 o 1, essendo sempre uguale a 0 quando M_e

è un metallo alcalino;

a + b è uguale alla valenza di M_e .

- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione a una temperatura compresa tra -100 e $+50^\circ\text{C}$, preferibilmente tra -20 e $+80^\circ\text{C}$.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di un diluente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o loro miscele.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella polimerizzazione rapporti molari tra monomero e catalizzatore compresi tra

20:1 e 100:1.

Milano, 20 SET. 1962

FC/mf



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Atto di... *manif...*

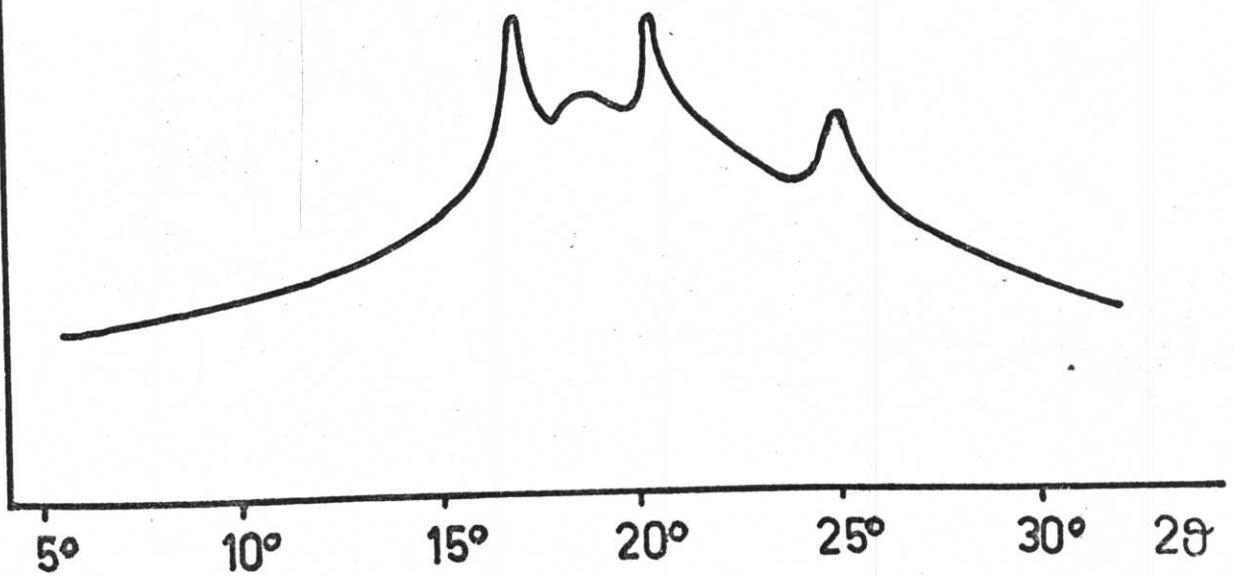


l'Ufficiale Registrato

[Handwritten signature]

fig. 1

18439-62



M.C.N.
Istituto Generale per l'Industria Chimica
wasokaf...
D