

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria del Commercio
e dell'ArtigianatoUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 705828

Int. cl. C08g

u 481

Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

Inventori designati:

Natta Giulio, Farina Mario e Allegra Giuseppe

Data di deposito: 27 settembre 1963

Data di concessione: 11 maggio 1966

**Composti di inclusione cristallini del peridrotifenilene contenenti
macromolecole lineari e metodo di separazione di polimeri lineari
dai polimeri ramificati**

Il presente trovato ha per oggetto una serie di composti di inclusione cristallini del peridrotifenilene contenenti macromolecole lineari.

5 Per macromolecole lineari intendiamo macromolecole non aventi sostituenti laterali ingombranti.

10 In tali composti il componente che forma lo scheletro dello edificio cristallino (host molecule) è costituito dall'isomero trans-anti-trans-anti-trans del peridrotifenilene (A), composto descritto nella domanda di brevetto della Richiedente depositata il 27-9-1963 n. dep. verbale 39420.

15 Il componente ospite (guest molecule) (B) appartiene invece alla classe delle macromolecole lineari. Quali esempi non limitativi di componenti (B) citiamo il polietilene, il polibutadiene 1-4 cis, il polibutadiene 1-4 trans, il polioossimetilene, il poli-ossietilene ecc.

20 La formazione di composti di inclusione cristallini fra urea e sostanze organiche a struttura lineare è nota da tempo. E' stato tuttavia osservato sperimentalmente che non è possibile ottenere composti di inclusione cristallini fra urea e polietilene e che l'unica macromolecola capace di venire inclusa nei cristalli esagonali di urea è il poliossietilene (J. Parrod, A. Kohler, Comptes Rendues 246, 1046 (1958); J. Polym. Sci. 48, 457 (1960)), probabilmente per la maggiore polarità di questa molecola rispetto al polietilene e per la possibilità di formare legami a ponte di idro-

geno fra l'urea e la macromolecola inclusa.

La formazione di composti di inclusione cristallini fra il peridrotifenilene (A) e componente macromolecolare lineare (B) del tipo precedentemente indicato, rappresenta pertanto un fatto di reale novità, non essendo prevedibile alcuna possibilità di interazione fra (A) e (B), dato il carattere saturo e l'inerzia chimica presentata da (A).

L'isomero trans-anti-trans-anti-trans del peridrotifenilene $C_{18}H_{30}$ è un composto cristallino fondente a 124-126°C. A secondo del solvente dal quale è stato cristallizzato esso si presenta in diverse forme cristalline in cui è spesso contenuta sotto forma di composto di inclusione, una parte rilevante di solvente (dal 2 al 25% in peso). Fra le forme cristalline, di notevole interesse è quella ottenuta per cristallizzazione da solventi lineari quali il normal eptano o l'1-cloropentano: essa possiede simmetria esagonale, con le seguenti costanti $a=b=14,34 \text{ \AA}$, $c=4,78 \text{ \AA}$.

E' stato ora osservato che se si miscela in rapporti opportuni allo stato fuso o in soluzione il componente (A) con del polietilene lineare si forma un composto cristallino alto fondente: in particolare per una composizione del 9,5% in peso di polietilene (p.f. 135°C) e 90,5% di (A) (p.f. 124°C) si ottiene un composto di inclusione cristallino avente un punto di fusione di 178°C (determinato al microscopico po-

40

45

50

55

60

65

70

larizzatore). Analogamente operando con il 10% in peso di un polibutadiene a concatenamento 1-4 trans (p.f. 129°C) si ottiene un composto di inclusione avente un punto di fusione di 182°C; operando con l'11,5% in peso di un polibutadiene a concatenamento 1-4 cis (p.f. inferiore a 0°C) si ottiene un prodotto cristallino fondente a 158°C; operando con il 10% in peso di una cera polietilenica altamente cristallina a peso molecolare di circa 2000 si ottiene un prodotto cristallino fondente a 163°C; operando con il 10% in peso di un poliossietilene a consistenza pastosa (CARBOWAX 1500 della ditta Carlo Erba) si ottiene un prodotto cristallino fondente a 135°C.

Nel caso delle cere polietileniche è stata determinata la struttura dei composti di inclusione cristallini, che è risultata identica a quella dei cristalli di peridrotifenilene ottenuti da normal eptano.

L'aumento della temperatura di fusione indica una notevole stabilità del composto di addizione cristallino, che può essere fuso e ricristallizzato per un numero indefinito di volte, con punto di fusione costante (a meno di fenomeni degradativi sul polimero).

La temperatura di fusione di miscele di peridrotifenilene e di polietilene a diversa composizione, varia al variare della composizione come è indicato dalla seguente tabella:

Contenuto in peso di polietilene %	punto di fusione °C
0	124
2	118
9	178
16,5	176
26	175
46	169
60	165
72	152
90	131
95	133
100	135

Il massimo punto di fusione corrisponde ad una composizione in peso del 10% di polietilene. Tale composizione è in buon accordo con il dato calcolato per la struttura sopra citata, supponendo la catena polimerica distesa a zig-zag su un piano e usando per le distanze e gli an-

goli di legame i valori della letteratura.

I composti di inclusione contenenti (A) e (B) possono essere ottenuti in vari modi. Si può ad esempio fondere assieme i due componenti ed omogeneizzare la massa fusa: il semplice raffreddamento provoca la formazione del composto cristallino di inclusione (1) oggetto del presente trovato. Si può anche operare ad una temperatura inferiore a quella di fusione del composto (1) in questo caso si ha una progressiva diffusione di un componente nell'altro allo stato solido o in uno stato di incipiente fusione. Si può ancora fare una soluzione di (A) e (B) in un solvente comune ai due componenti e far quindi evaporare il solvente. Oppure si può spruzzare o immergere il componente (B) in una soluzione di (A) e quindi eliminare il solvente. Infine si può operare in soluzione in modo tale che per raffreddamento o evaporazione parziale del solvente si ottenga una separazione in due fasi: una fase cristallina contenente il composto di inclusione (1) e una fase liquida. La fase cristallina può essere separata per filtrazione, centrifugazione o con altre tecniche note.

Un secondo oggetto del presente trovato consiste in un processo di separazione di polimeri lineari da polimeri ramificati. La Richiedente ha infatti sorprendentemente trovato che l'isomero trans-anti-trans-anti-trans del peridrotifenilene (A) forma composti di inclusione cristallini con macromolecole lineari ma non con quelle ramificate.

Tale processo può essere realizzato a titolo di esempio non limitativo nel modo seguente: ad una soluzione di due o più polimeri in opportuno solvente (ad es. toluolo, xilolo, isoottano, ecc.) si aggiunge una quantità di (A) sufficiente a formare il composto di addizione col polimero lineare. Per raffreddamento o per evaporazione parziale del solvente si ha precipitazione del composto di inclusione; mediante filtrazione e centrifugazione è possibile separare la fase cristallina della soluzione: la prima contiene il composto di inclusione (1) da cui si può ottenere il polimero lineare allo stato di alta purezza, mentre nella soluzione il contenuto di polimero lineare diminuisce fortemente. Si può ulteriormente ripetere la cristallizzazione, ottenendo ancora altro prodotto (1) contenente il polimero lineare.

L'eliminazione del componente (A) dalla fase cristallina può essere effettuato

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

per dissoluzione selettiva di (A) o di (B), oppure per sublimazione di (A) a caldo (50-100°C) sotto vuoto o per strappamento con corrente di gas o vapore. Con metodi analoghi è possibile l'eliminazione di (A) dalla soluzione. Quali solventi particolarmente adatti per il componente (A) citiamo a titolo esemplificativo ma non limitativo: idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici e loro derivati alogenati, chetoni ed alcoli.

Il processo sopra descritto può essere applicato alla separazione di omopolimeri fra loro (esempio polietilene e polipropilene, polibutadiene 1-4 da polibutadiene 1-2), un omopolimero lineare da un copolimero (polietilene da copolimero etilene-propilene), un copolimero a blocchi (costituito da lunghe sequenze di etilene o altro monomero lineare) da un copolimero sostanzialmente alternato o costituito da brevi sequenze, ecc.

Il metodo descritto può essere applicato sia alla separazione di miscele complesse di polimeri sia come metodo analitico adatto al riconoscimento di catene lineari.

ESEMPIO 1

0,100 g di peridrotifenilene trans-anti-trans-anti-trans (A) e 0,11 g di polietilene (ottenuto con processi a bassa pressione e avente punto di fusione di 135°C) vengono fusi insieme attorno ai 200°C. Dopo aver omogeneizzato la massa si lascia raffreddare. Si determina il punto di fusione al microscopio polarizzatore (estinzione del dicroismo), ottenendo il valore di 178°C.

ESEMPIO 2

0,100 g di (A) e 0,011 g di polietilene di cui all'esempio 1 vengono sciolti in 3 cm³ di xilolo e scaldati a 135°C. La soluzione limpida viene lasciata evaporare in strato sottile. Si forma una massa cristallina fondente a 178°C.

ESEMPIO 3

Operando secondo gli esempi 1 e 2, si determina il punto di fusione di miscele di (A) e di polietilene a diversa concentrazione. I dati ottenuti sono riportati in tabella:

% in peso di polietilene	p.f. °C
0	124
2	118
9	178
16,5	176
26	175
46	169
60	165
72	152
90	131
95	133
100	135

ESEMPIO 4

Un granulo di polietilene del peso di ~0,005 g viene riscaldato progressivamente da 120°C a 170°C in presenza di 0,05 g di (A). Alla fine si ottiene una massa di forma sferica di composto di inclusione cristallino, avente punto di fusione di 176-178°C.

Analogamente si è operato su una fibra stirata di polietilene ottenendo un punto di fusione di 178°C.

ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 2, ma usando al posto del polietilene 0,013 g di polibutadiene 1-4 cis (purezza sterica 96,8 per cento). Il punto di fusione del prodotto di inclusione cristallino è 158°C.

ESEMPIO 6

Si opera come nell'esempio 2, usando 0,011 g di polibutadiene 1-4 trans. Il punto di fusione del prodotto è di 182°C.

ESEMPIO 7

Si opera come nell'esempio 2, usando 0,011 g di CARBOWAX 1500 (poliossietilene). Il punto di fusione del prodotto è 135°C.

ESEMPIO 8

0,10 g di una frazione cristallina solubile di polietilene lineare a basso peso molecolare vengono sciolti in 40 cm³ di isotano. Alla soluzione si aggiungono a caldo 0,9 g di (A). Dopo cristallizzazione si ottiene un prodotto che fonde a 163°C. All'esame ai raggi X, un cristallo del compo-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

sto di inclusione risulta appartenente alla classe esagonale con le seguenti costanti $a=b=14,34 \text{ \AA}$, $c=4,78 \text{ \AA}$.

5 ESEMPIO 9

0,1 g di polietilene di cui all'esempio 1 vengono sciolti in 20 cm³ di xilolo a 130°C. Alla soluzione si aggiungono 0,9 g di (A). Per raffreddamento si separa un prodotto cristallino che fonde a 178°C.

ESEMPIO 10

15 Un blocco di polibutadiene 1-4 cis di 50 mg viene immerso in una soluzione al 20% di (A) in toluolo.

Dopo 2 ore si separa il polimero, dopo essiccamento è possibile osservare la formazione in superficie del composto cristallino fra (A) e il polimero.

ESEMPIO 11

25 0,063 g di polietilene a basso peso molecolare di cui allo esempio 8 solubile in eptano e 0,057 g di polipropilene (estratto eptanico) vengono sciolti a caldo in 30 cm³ di isoottano. Si aggiungono 1,2 g di (A). Per raffreddamento cristallizzato 30 0,4 g di composto di inclusione cristallino fondente a 163°C contenente circa 40 mg di polietilene. L'esame I.R. della soluzione residua mostra che il rapporto in peso fra polietilene e polipropilene è variato 35 dal valore iniziale di 1:0,9 a 1:3.

ESEMPIO 12

40 Si opera come nell'esempio 11, ma con polietilene ad alto peso molecolare, di cui all'esempio 1, e con polipropilene residuo all'estrazione eptanica, usando xilolo come solvente e alla temperatura di 130°C.

45 Per raffreddamento cristallizza il composto di inclusione fra (A) e il polietilene, fondente a 178°C, mentre il polipropilene rimane in soluzione.

50 ESEMPIO 13

0,5 g di composto di inclusione cristallino contenente (A) e polietilene, ottenuto secondo l'esempio 3 (quello da soluzione) e fondente a 178°C, vengono trattati con 20 cm³ di acetone per 10 minuti all'ebollizione. Dopo eliminazione della fase liquida contenente il componente (A), si ricupera il polietilene indisciolto.

ESEMPIO 14

0,5 g di composto di inclusione cristallino di cui all'esempio 13, viene posto in un sublimatore e scaldato a 120°C e 0,1 mm Hg. Sulla parete fredda del sublimatore si raccoglie il componente (A) puro, mentre il polietilene viene recuperato nel fondo del recipiente.

RIVENDICAZIONI

1. - Composto di inclusione cristallini dell'isomero trans-anti-trans-anti-trans del peridrotrifenilene (A) e macromolecole lineari (B).

2. - Composti di inclusione secondo la rivendicazione 1 aventi struttura esagonale.

3. - Composti di inclusione secondo la rivendicazione 2, aventi le costanti cristallografiche $a=b=14,34 \text{ \AA}$; $c=4,78 \text{ \AA}$.

4. - Composti di inclusione secondo rivendicazione 1, in cui il componente (B) viene scelto nella classe consistente in polietilene, polibutadiene 1-4 cis, polibutadiene 1-4 trans, poliossietilene.

5. - Procedimento di preparazione dei composti di inclusione di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si fondono omogeneamente assieme i componenti (A) e (B) lasciando poi raffreddare la massa fusa.

6. - Procedimento di preparazione di composti di inclusione di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la miscela omogenea dei componenti (A) e (B) viene riscaldata ad una temperatura compresa tra quella di fusione del componente (A) e quella del composto di inclusione desiderato.

7. - Procedimento di preparazione dei composti di inclusione di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si sciolgono i due componenti (A) e (B) in un solvente comune evaporando successivamente il solvente.

8. - Procedimento di preparazione di composti di inclusione secondo la rivendicazione 7, in cui quale solvente viene impiegato un idrocarburo, eventualmente alogenato, alifatico, cicloalifatico o aromatico, un chetone o un alcool.

9. - Procedimento di preparazione di composti di inclusione secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato xilolo, isoottano, toluolo o acetone.

10. - Procedimento di preparazione di composti di inclusione di cui alla rivend-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

dicazione 1, in cui si immerge il componente (B) allo stato solido in una soluzione di (A), eliminando susseguentemente il solvente mediante riscaldamento e eventualmente sotto vuoto.

- 5 11. - Procedimento di preparazione di composti di inclusione di cui alla rivendicazione 1, in cui i componenti (A) e (B) vengono sciolti in xilolo, toluolo o isooctano, raffreddando susseguentemente la soluzione in modo da separare mediante precipitazione il composto di inclusione.
- 10 12. - Metodo di separazione di polimeri

lineari da polimeri ramificati, caratterizzato dal fatto che una soluzione di una miscela di detti polimeri viene trattata con un eccesso di (A) e susseguentemente si separa meccanicamente la fase solida costituita dal composto di inclusione contenente una parte del polimero lineare allo stato puro.

13. - Metodo di separazione secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il polimero lineare è polietilene e il polimero ramificato è polipropilene.

15

20

120