

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria del Commercio
e dell'ArtigianatoUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzione, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 708024

U. 473

Int. Cl. C08f

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

Inventori designati: Giulio Natta, Paolo Longi e Ennio Pellino

Data di deposito: 5 novembre 1963

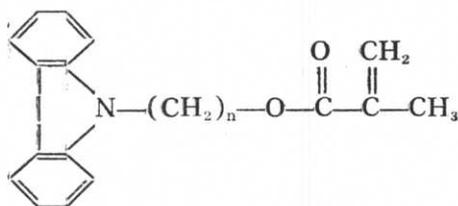
Data di concessione: 4 giugno 1966

Polimerizzazione stereospecifica di N-carbazilalchilmetacrilati

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di polimerizzazione stereospecifica dei N-carbazilalchilmetacrilati.

In un precedente brevetto della Richiedente (n. dep. 19681/59) era stata descritta la polimerizzazione stereospecifica di alcuni esteri acrilici e metacrilici, quali l'acrilato di isopropile e di t-butile ed il metacrilato di metile, in presenza di catalizzatori anionici costituiti da composti metallo amidici di metalli del I, II e III gruppo del sistema periodico.

E' stato ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce l'oggetto del presente trovato, che anche i metacrilati di β -N, carbazilalchile corrispondenti alla formula generale:



n = da 1 a 5

polimerizzano in presenza dei suddetti catalizzatori formando polimeri costituiti da macromolecole lineari, testa-coda, ad alto peso molecolare, altamente cristallini e dotati di elevate temperature di fusione.

La preparazione dei metacrilati di β -N, carbazilalchile, che non erano mai stati precedentemente sintetizzati, viene descritta

dettagliatamente negli esempi A e B che qui seguono:

ESEMPIO A

In un pallone a 3 colli della capacità di 1 litro, munito di agitatore, termometro e colonna di rettifica a riempimento di tipo Todd, vengono posti g 450 (4,8 moli) di metacrilato di metile, g 231 (1 mole) di N, carbaziletanolo (preparato secondo Otsu*, Okano e Takedo, J. Soc. Chem. Ind. Japan 49, 169 (1946); « Monomers » volume I, Intrescience Publ. (1949)), g 14 (0,04 moli) di tetra n-butilato di titanio e g 1 di fenil β -naftilamina.

Si riscalda, agitando, la suddetta miscela all'ebollizione raccogliendo in testa alla colonna di rettifica con un rapporto di riflusso 25:1, circa 50 cm³ di una frazione bollente a 64-66°C, costituita da un azeotropo metanolo-metacrilato di metile. La reazione di transesterificazione è ultimata quando la temperatura dei vapori sale rapidamente sino a 100°C. Dal prodotto di reazione si allontana, mediante distillazione a pressione ridotta, l'eccesso β di metacrilato di metile. Il residuo, costituito da un liquido rosso viscoso viene trattato con circa 1 litro di etere dietilico onde separare il polimero eventualmente formatosi durante le precedenti operazioni.

Dalla fase liquida, separata per filtrazione, viene allontanato l'etere. Il residuo viene estratto con circa 1 litro di eptano (o esano)

40

45

50

55

60

65

70

bollente. Per raffreddamento il metacrilato di β -N, carbaziletile cristallizza in aghi incolori. P.f. = 79°C.

Dopo separazione del prodotto cristallino il liquido viene nuovamente impiegato per estrarre, alla temperatura di ebollizione, il residuo rimasto indisciolto nella precedente estrazione. Si ottiene così una quantità supplementare del prodotto desiderato avente un p.f. praticamente uguale a quello sopra riportato. Complessivamente si ottengono circa g 120 di monomero; N%: trovato = 5,09 (calcolato = 5,01).

15 ESEMPIO B

20 Procedendo come nell'esempio A viene preparato il metacrilato di β -N-carbazilmetile, impiegando 1 mole di N-carbazilmetanolo (preparato secondo Lange, brev. tedesco 256.757, Beilstein (165)) anzichè di β -N, carbaziletanolo.

25 La polimerizzazione stereospecifica dei monomeri N-carbazilalchilmacrilici secondo la presente invenzione viene preferibilmente effettuata in presenza di solventi inerti e, più particolarmente, di idrocarburi aromatici, quali il benzolo, toluolo, xilolo, ecc.

30 Quali catalizzatori stereospecifici sono risultati particolarmente efficaci i composti metallorganici e metalloammidici di metalli appartenenti ai gruppi IA e IIA del sistema periodico; possono ad esempio essere impiegati: litio n-butile, litio-difenilammide, litio carbazile, sodio n-ottile, sodio ammido, 35 potassio difenilammide, magnesio dietile, bromuro difenilmagnesio, ioduro di magnesio dietilammide, monoetilmagnesio metilfenilammide, ecc. Particolarmente adatti si sono dimostrato il litio N-carbazile, il bromuro di fenilmagnesio e il bromuro di magnesio dietilammide.

40 L'intervallo di temperatura più adatto per effettuare le suddette polimerizzazioni, è compreso tra -40°C e +60°C. E' tuttavia possibile ottenere polimeri cristallini anche operando al di fuori di questi limiti. I polimeri cristallini ottenuti per polimerizzazione stereospecifica dei N-carbazilalchilmacrilati, sono costituiti da macromolecole lineari, ad alto peso molecolare, nelle quali le singole unità monomeriche hanno un concatenamento testa-coda e sono almeno in parte stericamente ordinate.

55 Le temperature di fusione sono generalmente molto elevate, superiori a 200°C. Ad esempio, il polimetacrilato di β -N, carbaziletile presenta una temperatura di fusione di 280-288°C. I polimeri si presentano come polveri bianche, sufficientemente stabili an-

che a riscaldamenti prolungati a 150°C e sono insolubili in quasi tutti i solventi organici ed inorganici.

Sono completamente solubili soltanto in nitrobenzolo e in difenilettere bollenti.

Le proprietà ora illustrate fanno facilmente comprendere quali possano essere i campi di applicazione dei poli N-carbazilalchilmacrilati.

Infatti l'elevata temperatura di fusione, le insolubilità in tutti i comuni solventi organici, l'elevata rigidità e la presenza del gruppo carbazilico, rendono queste sostanze particolarmente adatte alla fabbricazione di materiali isolanti, resistenti ad alte temperature.

Gli esempi che seguono illustreranno meglio la presente invenzione, senza peraltro imporre delle limitazioni.

ESEMPIO 1

In un pallone a tre colli della capacità di 100 cm³, munito di agitatore e mantenuto alla temperatura di 30°C, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, g 10 di metacrilato di β -N, carbaziletile e cm³ di toluolo anidro.

Si aggiungono poi g 0,3 di bromuro di magnesiodietilammide e subito dopo si mette in agitazione. Dopo 4-5 ore il prodotto di polimerizzazione viene addizionato di 500 cm³ di metanolo contenente 2-3 cm³ di HCl conc. Il polimero, precipitato in fiocchi bianchi, viene filtrato, lavato più volte con metanolo ed infine seccato. Ammonta a g 8,2 ed è costituito generalmente da una polvere bianca, generalmente amorfa o scarsamente cristallina all'esame con i raggi X. Per ottenerla ben cristallizzata è sufficiente trattarla con metilesilchetone alla temperatura di 150-180°C per alcune ore. Il medesimo risultato si può ottenere anche trattando il polimero da cristallizzare con acetone o metiletilchetone bollenti, o più semplicemente, per riscaldamento a secco a temperature superiori a 150°/190°C per alcune ore. In fig. 1 è riportato il roentgengramma (radiazione CuK α ; registrazione mediante contatore Geiger) di un campione di polimetacrilato di β -N, carbaziletile ottenuto come indicato nel presente esempio e successivamente trattato con metilesilchetone a 180°C per 4 ore.

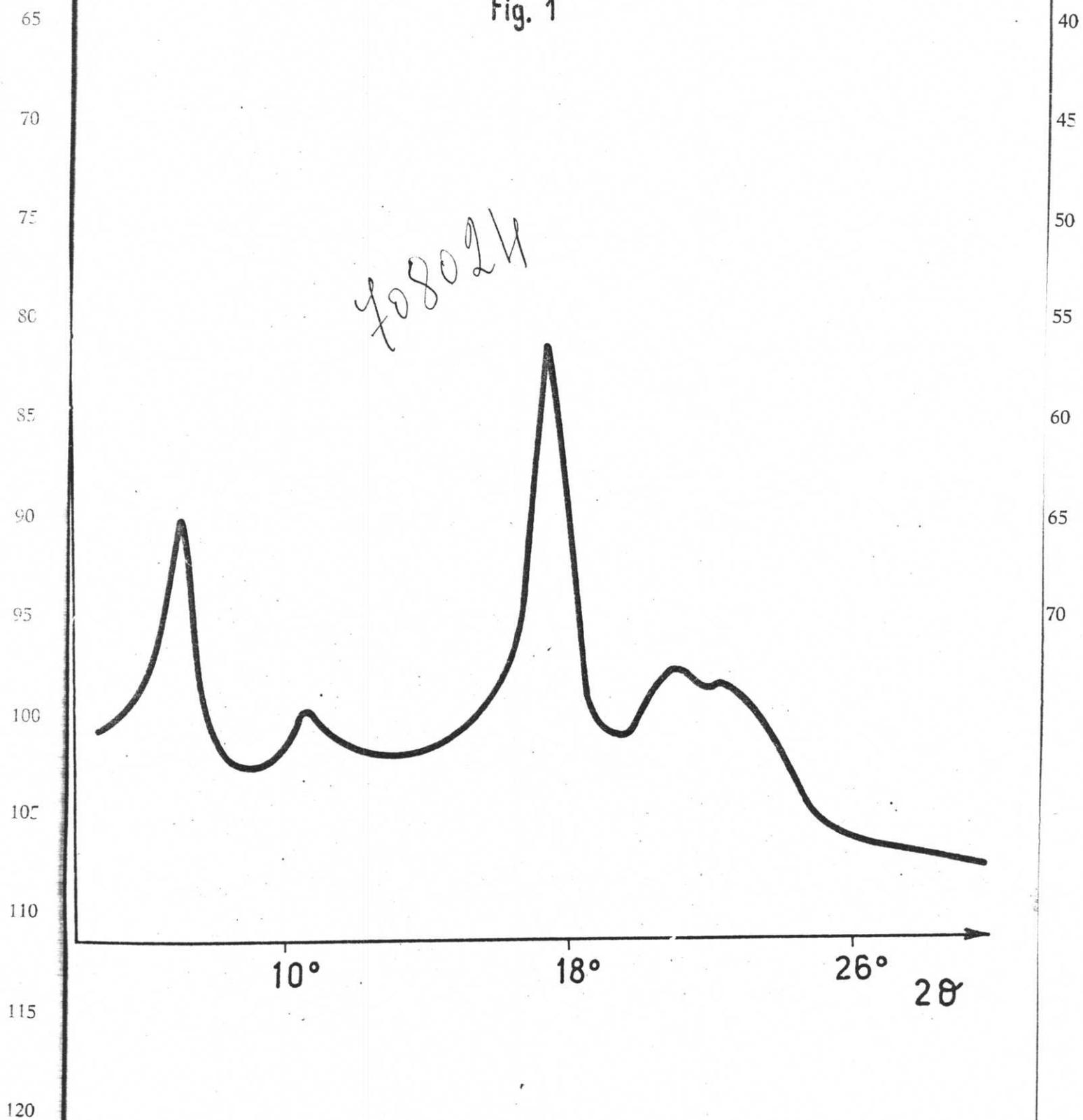
La temperatura di fusione del polimero cristallino, determinata mediante microscopio a luce polarizzata (con una velocità di riscaldamento di 0,5°C al minuto) è di 288°C.

ESEMPIO 2

Procedendo come nell'esempio 1, ma im-

Fig. 1

708024



piegando come catalizzatore g 0,3 di bromuro di fenilmagnesio, si ottengono g 6,5 di polimero avente le medesime caratteristiche del polimero ottenuto nell'esempio 1.

5

ESEMPIO 3

In questo caso la polimerizzazione del metacrilato di β -N,carbaziletile viene effettuata alla temperatura di 0°C, impiegando come catalizzatore g 0,25 di litio N,carbazile.

10

Si ottengono g 5,8 di polimero che, dopo trattamento con metilesilchetone a 175°C per 3 ore, risulta cristallino all'esame con i raggi X.

15

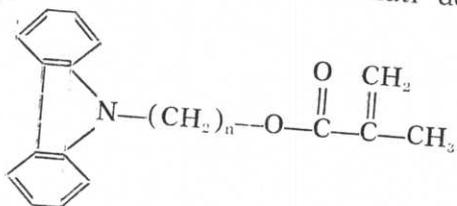
La temperatura di fusione è di 285°C.

RIVENDICAZIONI

20

1. - Polimeri lineari ad alto peso molecolare di N-carbazilalchilmacrilati del tipo (1):

25



30

in cui $n =$ da 1 a 5.

2. - Polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le singole unità monomeriche hanno un concatenamento testa-coda ed hanno una struttura sterica almeno in parte regolare.

35

3. - Polimeri secondo una delle precedenti

4. - Polimeri secondo una delle precedenti rivendicazioni aventi un punto di fusione superiore a 200°C.

5. - Polimetacrilato di β -N,carbaziletile quale composto nuovo industriale.

6. - Procedimento di polimerizzazione di N-carbazilalchilmacrilati del tipo (1), caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un sistema catalitico costituito da un composto metallorganico o metallamidico di un metallo appartenente al gruppo Ia o IIA del Sistema Periodico degli elementi secondo Mendeleef.

7. - Procedimento secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il bromuro di magnesiodetilammide.

8. - Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il bromuro di fenilmagnesio.

9. - Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il litio-N-carbazile.

10. - Procedimento secondo una delle rivendicazioni 6 a 9, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -40 e +60°C.

11. - Procedimento secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra 0° e +30°C.

12. - Materiali isolanti costituiti da un polimero del tipo (1).

Allegato 1 foglio di disegni