

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria, del
Commercio e dell'ArtigianatoUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 715633

— classe

u. 495

C08f

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

Inventori designati: Giulio Natta, Giancarlo Bressan e Mario Farina

Data di deposito: 28 febbraio 1964

Data di concessione: 1 ottobre 1966

Polimeri lineari a struttura regolare di naftofurani e procedimento
per la preparazione degli stessi

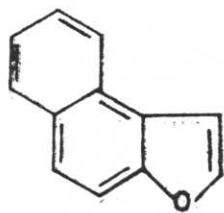
Il presente ritrovato si riferisce a polimeri di naftofurani e naftofurani sostituiti aventi struttura sterica regolare e ad un procedimento per la preparazione degli stessi.

5 E' già noto che il benzofurano può fornire in presenza di catalizzatori cationici e a bassa temperatura polimeri lineari ad alto peso molecolare. Questi polimeri sono risultati sempre amorfi anche impiegando sistemi catalitici
10 altamente stereospecifici. Anche i più svariati trattamenti di ricottura non hanno finora por-

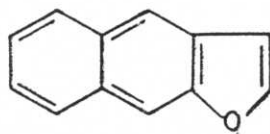
tato per essi ad una cristallinità apprezzabile.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che è possibile ottenere polimeri lineari ad alto peso molecolare, impiegando catalizzatori cationici, anche dai nafto-
40 furani che presentano ingombri sterici notevolmente maggiori del benzofurano.

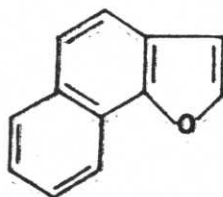
Uno scopo del presente trovato è quindi un procedimento di polimerizzazione a polimeri
45 lineari ad alto peso molecolare di un naftofurano scelto nel gruppo costituito da



nafto (2':1' - 2:3) furano
(ovvero β naftofurano)



nafto (2':3' - 2:3)
furano



nafto (1':2' - 2:3) furano
(ovvero α naftofurano)

caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore scelto nel gruppo costituito da:

A. alogenuri di composti metallorganici di elementi del III gruppo del sistema periodico e loro prodotti di reazione con sostanze organiche contenenti gruppi reattivi quali gruppo carbossilico, amminico, ossidrilico etc. (p. esempio fenilalanina racema o otticamente attiva);

B. Alogenuri di elementi del III e IV gruppo e loro prodotti di reazione con sostanze organiche contenenti gruppi reattivi; e

C. Alogeno-alcolati di elementi del IV gruppo.

Inoltre i polinaftofurani ottenuti con i sistemi catalitici stereospecifici sopraspecificati possono cristallizzare se sottoposti ad opportuna ricottura.

Il processo di polimerizzazione avviene per apertura del doppio legame furanico e ciò implica la formazione di atomi di carbonio asimmetrici nella catena del polimero, analogamente a quanto descritto per il polibenzofurano in precedenti lavori (G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan - Makromol. Chem. 43, 68-75 (1961)).

Sussiste quindi la possibilità, e ciò forma un ulteriore oggetto del presente trovato, di ottenere polinaftofurani otticamente attivi impiegando sistemi catalitici asimmetrici. Tali polimeri sono dotati di una attività ottica specifica in qualche caso nettamente superiore ai valori più elevati trovati per il polibenzofurano.

Il catalizzatore viene impiegato, secondo la presente invenzione, in una quantità fino al 30% rispetto al monomero; il solvente impiegato è scelto prefeibilmente fra quelli inerti rispetto al sistema catalitico (toluolo, eptano e altri idrocarburi), mentre la temperatura di polimerizzazione è compresa fra -50 e -100°C, preferibilmente fra -70 e -80°C.

Fra i composti che si sono mostrati particolarmente attivi quali catalizzatori nella polimerizzazione di naftofurani sono il tricloruro di alluminio, i dialogenuri di alluminio monoalchile, i monoalogenuri di alluminio dialchile, il tetracloruro di titanio e di prodotti di reazione di questi con sostanze organiche aventi gruppi reattivi. Qualora queste ultime siano otticamente attive (ad es. l- o d- amminoacidi) il sistema catalitico risultante porta ad una polimerizzazione asimmetrica, con formazione di polimeri otticamente attivi.

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato sono polimeri lineari stereoregolari dei naftofurani e naftofurani sostituiti. Questi polimeri

inizialmente amorfi cristallizzano se sottoposti ad opportuna ricottura, come è dimostrato dai loro spettri di diffrazione ai raggi X (le figure 1 e 2 rappresentano rispettivamente gli spettri di diffrazione ai raggi X di polinafto (1':2'-2:3) furano e polinafto (2':1'-23:3) furano dopo ricottura. Tale ricottura condotta a temperature elevate (300°C) può causare una certa depolimerizzazione con diminuzione della viscosità intrinseca del polimero, ma non porta ad alterazioni chimiche o steriche sostanziali come è dimostrato dagli spettri I.R. e dal mantenimento dell'attività ottica.

I polinaftofurani sono dotati di elevata stabilità termica, come lasciano prevedere la rigidità della catena e la stereoregolarità.

La soluzione dei polinaftofurani è generalmente inferiore a quella del polibenzofurano nei confronti dei solventi aromatici; in particolare il poli β naftofurani è insolubile in benzolo. Il migliore solvente per questi polimeri è il cloroformio, nel quale il poli- β naftofurano è solo parzialmente solubile e il poli- α naftofurano completamente.

I polinaftofurani presentano proprietà di stabilità al calore che li rendono suscettibili di applicazioni pratiche, ad es. per la realizzazione di particolari rivestimenti resistenti a temperature elevate. A facilitare queste possibilità di applicazione interviene la loro solubilità in ceti solventi, tale da permettere la realizzazione di film, lamine ecc. Si possono inoltre ottenere dai polinaftofurani otticamente attivi filtri e sostanze assorbenti stericamente selettivi, in modo particolare adatti per l'impiego a temperature elevate, aventi il vantaggio, rispetto a quelli ottenibili con il polibenzofurano, della minore o addirittura nulla solubilità in solventi aromatici. Esiste anche la possibilità di realizzare con essi elementi di ottica (prismi, lenti, ecc.) dotati di particolari proprietà derivanti dall'attività ottica, che può raggiungere nei polinaftofurani valori molto elevati.

Inoltre opportune reazioni deidrogenanti condotte su questi polimeri aprono la possibilità di ottenere una classe interessante di sostanze a proprietà semiconduttrici.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

ESEMPIO 1

g 0,3 di nafto (2':1'-2:3) furano sciolti in cc 10 di toluolo vengono aggiunti a -60°C ad una soluzione toluenica contenente cc 0,02 di $AlEt_2Cl$ operando in atmosfera inerte ed ambiente anidro. Si mantiene per 15 h a 50-60°C e quindi si coagula il polimero con metanolo. Si hanno g 0,3 di polinaftofurano insolubile

in benzolo e solubile in CHCl_3 . Esso risulta amorfo ai raggi X, ma cristallizza nettamente quando sottoposto a ricottura intorno ai 300°C .
ESEMPIO 2

5 Si prepara il catalizzatore da g 0,065 di fenilalanina racema e cc 0,05 di TiCl_4 in toluolo anidro, riscaldando per 3 ore a 90°C . Dopo raffreddamento a -75°C , si aggiungono g 0,5 di nafto (1':2'-2:3) furano discolti in cc 10 di toluolo anidro. Si ha resa elevata di polimero solubile in benzolo e cloroformio, avente in quest'ultimo solvente $\eta = 1,65-100\text{cc/g}$ a 30°C . Esso diventa cristallino per ricottura a 250°C .

ESEMPIO 3

Si aggiungono a -75°C g 0,4 di nafto (2':1'-2:3) furano ad una soluzione contenente un complesso catalitico formato da AlCl_3 ed alanina racema nel rapporto 2:1. Si ha resa elevata in polimero dopo 1 h di reazione.

ESEMPIO 1

cc 1 di una soluzione toluenica contenente 0,02 moli di complesso AlCl_3 -fenilalanina racema nel rapporto 2:1, vengono aggiunti ad una soluzione di g 0,3 di nafto(2':1'-2:3) furano in cc 10 di toluolo anidro a -75°C . Durata della reazione: 10 h. Si hanno g 0,28 di polimero, che diventa cristallino per ricottura a 280°C .

ESEMPIO 5

cc 1 di una soluzione toluenica contenente 0,01mmoli di di(2 metil butil) dicloro-titanato vengono aggiunti ad una soluzione di g 0,1 di nafto (2':3'-2:3) furano in cc 5 di toluolo anidro. Dopo 5 h a -75°C si arresta la reazione, ottenendo g 0,09 di polinaftofurano.

ESEMPIO 6

Il catalizzatore viene preparato complessando in toluolo anidro e in atmosfera inerte cloruro di alluminio sublimato ed 1(-)fenilalanina. Il cloruro di alluminio viene impiegato in eccesso e si ottiene una soluzione contenente 16,2 mmoli/l di AlCl_3 e 5,4 mmoli/l di 1(-)fenilalanina, con un rapporto in moli $\text{AlCl}_3/\text{Amminoacido}$ pari a 3.

A cc 20 di questa soluzione si aggiungono g 0,3 di nafto(2':1' - 2:3) furano sciolti in cc4 di toluolo, mantenendo la temperatura a -75°C . Dopo 15' si coagula il polimero con metanolo, ottenendo g 0,26 di polinaftofurano, solo parzialmente solubile in cloroformio. La parte solubile ha $[\alpha]_D = -20$.

Il polimero diventa nettamente cristallino mantenendolo 3 ore a 270°C in atmosfera inerte.

ESEMPIO 7

La soluzione catalitica viene preparata da AlCl_3 ed 1(-)fenilalanina, operando in eccesso di amminoacido. Si ottiene una soluzione to-

luenica contenente 29 mmoli/l di AlCl_3 e 14,5 mmoli/l di fenilalanina, con un rapporto molare pari a 2. A cc 20 di questa soluzione si aggiungono cc 30 di toluolo e quindi a -75°C , g 0,24 di nafto(2':1'-2:3) furano in cc10 di toluolo. Dopo 9 h a -75°C si arresta la reazione con metanolo ottenendo g 0,23 di polinaftofurano parzialmente solubile in cloroformio, avente $[\alpha]_D = -41$ (per la parte solubile). Si ha polimero cristallino per ricottura a 270°C .
ESEMPIO 8

A cc 160 di una soluzione toluenica contenente 4,8mmoli di AlCl_3 e 2,4mmoli di 1(-)fenilalanina a formare il complesso catalitico 2:1, si aggiungono a -75°C cc 95 di una soluzione toluenica contenente g 5 di nafto (2':1'-2:3) furano. L'aggiunta viene fatta in un'ora mantenendo in agitazione. Si arresta la polimerizzazione dopo 2 h ottenendo g 4,3 di polimero, che risulta solo in parte solubile in CHCl_3 . Esso diventa cristallino per ricottura a 280°C .

Questo trattamento non varia lo spettro I.R. del polimero; dopo ricottura possiede la viscosità intrinseca 0,4-100cc/g misurata in cloroformio a 30°C .

ESEMPIO 9

Si prepara il catalizzatore in toluolo da cc 0,05 di tetracoloro di titanio e g 0,06 di 1(-)fenilalanina, riscaldando per qualche ora a $80-90^\circ\text{C}$. Parte dell'amminoacido rimane indisciolta. Dopo raffreddamento a -75°C si aggiungono g 0,2 di nafto(2':1'-2:3) furano in cc 5 di toluolo anidro. Dopo 1 h alla stessa temperatura si arresta la polimerizzazione ottenendo g 0,2 di polimero, completamente solubile in cloroformio, avente $[\alpha]_D = -16$ e una viscosità intrinseca determinata in cloroformio a 30°C di 1,02-100c/g.

Il polimero diventa cristallino se sottoposto a ricottura a circa 300°C per 15'; il suo potere rotatorio subisce una lieve diminuzione $[\alpha]_D = -13$, la sua viscosità intrinseca rimane praticamente costante e lo spettro I.R. risulta uguale a quello del polimero prima della ricottura.

ESEMPIO 10

A cc 20 di una soluzione toluenica contenente 0,6mmoli di AlCl_3 e 0,3mmoli di 1(-)fenilalanina si aggiungono, mantenendo a -75°C , g 0,53 di nafto(1':2'-2:3) furano sciolti in cc 10 di toluolo anidro. Dopo 15h a -75° si coagula al solito modo il polimero formato (g 0,5) che risulta solubile in benzolo e cloroformio. Esso presenta in cloroformio: $[\alpha]_D = -145$. Dopo ricottura a 350°C cristallizza, con una diminuzione di attività ottica, $[\alpha]_D = -110$, mentre lo spettro I.R. non subisce alcuna variazione.

ESEMPIO 11

A cc 32 di soluzione toluenica contenente 0,44 mmoli di $AlCl_3$ e 0,22 mmoli di (-)fenilalanina, si aggiungono g 0,33 di nafto (1':2'-2:3) furano in cc 8 di toluolo anidro, mantenendo a -75°C. Dopo 18 h di reazione si hanno g 0,25 di polimero avente in cloroformio: $[\alpha]_D = +123$ e viscosità intrinseca in cloroformio a 30° pari a 0,26.100cc/g. Dopo ricottura a 290°C per 1 h si ha un polimero cristallino ai raggi X, avente $[\alpha]_D = +110$ e viscosità intrinseca 0,15.100cc/g.

ESEMPIO 12

cc 12 di una soluzione toluenica contenente 0,01 mmoli di (+) di (2-metilbutil) diclorotitanato vengono aggiunti ad una soluzione di g 0,1 di nafto (2':3'-2:3) furano in cc 5 di toluolo anidro. Dopo 5 h a -75°C si arresta la polimerizzazione, ottenendo g 0,08 di polinaftofurano.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri lineari a struttura stereoregolare ed alto peso molecolare dei naftofurani.
2. Polimeri di cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere cristallini.
3. Polimeri di cui alle rivendicazioni 1 o 2, caratterizzati dal fatto di essere otticamente attivi.
4. Polimero lineare ad alto peso molecolare del β -naftofurano avente struttura stereoregolare.
5. Polimero cristallino del β -naftofurano.
6. Polimero del β -naftofurano avente attività ottica.
7. Polimero lineare ad alto peso molecolare del nafto-(2':3'-2:3) furano avente una struttura regolare.
8. Polimero cristallino del nafto (2':3'-2:3) furano.
9. Polimero del nafto(2':3'-2:3) furano avente attività ottica.
10. Polimero lineare ad alto peso molecolare dell' α -naftofurano avente una struttura stereoregolare.
11. Polimero cristallino dell' α -naftofurano.
12. Polimero dell' α -naftofurano avente attività ottica.
13. Procedimento di polimerizzazione di un naftofurano a polimeri lineari a struttura stereoregolare ad alto peso molecolare di cui alle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che viene effettuata in presenza di un catalizzatore scelto nel gruppo consistente di:
(a) un alogenuro di un composto metallorganico di un elemento appartenente al III gruppo del sistema periodico secondo Mendeleev;

(b) un alogenuro di un elemento appartenente al III o IV gruppo di detto sistema periodico;

(c) il prodotto di reazione di (a) oppure (b) con una sostanza organica contenente un gruppo reattivo scelto nel gruppo consistente di -COOH, -NH₂ e -OH; e

(d) un alogeno alcoolato di un elemento appartenente al IV gruppo del sistema periodico, il polimero ottenuto venendo poi eventualmente sottoposto a ricottura.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -50° e -100°C.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -70° e -80°C.

16. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito da $Al(C_2H_5)_2Cl$.

17. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra $AlCl_3$ e alanina racema.

18. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra $AlCl_3$ e fenilalanina racema.

19. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito da (2-metil-butil) diclorotitanato racemo.

20. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra $AlCl_3$ e fenilalanina otticamente attiva.

21. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito da $TiCl_4$.

22. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra $TiCl_4$ e fenilalanina otticamente attiva.

23. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 13 a 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito da (2-metilbutil) diclorotitanato ot-

ticamente attivo.

24. Materiali di rivestimento costituiti da polimeri di cui alle rivendicazioni da 1 a 12.

5 25. Semiconduttori contenenti un polimero di cui alle rivendicazioni da 1 a 12.

26. Film, lamine ed altri manufatti costituiti da polimeri di cui alle rivendicazioni da 1 a 12.

27. Filtri, prismi e lenti costituiti da polimeri di cui alle rivendicazioni 3, 6, 9 e 12. 10

28. Materiali assorbenti stericamente selettivi costituiti da polimeri di cui alle rivendicazioni 3, 6, 9 e 12.

29. Polimeri ottenuti secondo quanto descritto e rivendicato. 15