

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero dell'Industria  
del Commercio e dell'Artigianato

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE **718894**

Int. Cl. C 08 f

u 479

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano  
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Massanti, Umberto Giannini e Germana Brukner

Data di deposito: 3 aprile 1964

Data di concessione: 2 novembre 1966

Poli-allilcianuro e procedimento per la sua preparazione

La presente invenzione ha per oggetto la preparazione di alti polimeri lineari dell'allilcianuro. In particolare, la presente invenzione ha per oggetto la preparazione di alti polimeri lineari dell'allilcianuro mo-

stranti cristallinità ai raggi X. Polimeri dell'allilcianuro aventi queste caratteristiche non erano mai stati descritti, finora, in letteratura. P. Bruylants e Y. Gevaert (Bull. Soc. Chim. Belge 32 317 (1925) e Rathus (ibid. 35, 239 (1926)) impiegando come catalizzatore  $C_2H_5MgBr$  in etere etilico riuscirono ad ottenere soltanto dimeri o trimeri dell'allilcianuro, mentre da Muller e Smete (ibid. 62, 491 (1953)) fu accertato che in presenza di radicali liberi l'allilcianuro non polimerizza o si trasforma nell'isomero crotonitrile.

Si è ora sorprendentemente constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile ottenere alti polimeri, in particolare alti polimeri cristallini dell'allilcianuro, qualora s'impieghi come catalizzatore della polimerizzazione un composto metallorganico di sodio, in particolare un sodio alchile.

Si è inoltre constatato che rese particolarmente elevate di polimero mostrante cristallinità ai raggi X si ottengono operando in presenza di piccole quantità di alcool.

L'alcool impiegato è preferibilmente scelto tra quelli a catena lineare e con

un numero di atomi di carbonio preferibilmente non superiore a 8.

La quantità di alcool rispetto al catalizzatore può variare in un intervallo abbastanza ampio: da 1/20 a 1/2 in moli rispetto al sodio alchile. Preferibilmente s'impiega 1 mole di alcool per 3 moli di sodio alchile. Operando in assenza di alcool si ottiene un polimero ad alto peso molecolare non mostrante tuttavia cristallinità ai raggi X.

La temperatura di polimerizzazione può variare tra 0 e  $-100^\circ C$ , i migliori risultati si ottengono operando a temperature comprese tra  $-50$  e  $-100^\circ C$ , preferibilmente a circa  $-80^\circ C$ .

Secondo una modalità operativa preferita si aggiunge lentamente il catalizzatore ad una soluzione del monomero in idrocarburi alifatici, contenenti piccole quantità di alcool contenute nei limiti sopra indicati.

Il polimero ottenuto risulta insolubile in metanolo, acqua, n - eptano, decano e toluolo.

Se il polimero mostra cristallinità ai raggi X da esso si può separare mediante estrazione con solventi bollenti, quali acetone o etilmetilchetone la frazione amorfa eventualmente presente. La frazione cristallina insolubile in questi solventi, se esaminata ai raggi X, risulta più cristallina del grezzo e mostra lo spettro di diffrazione rappresentato in fig. 1. In tale spettro so-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

no chiaramente visibili massimi di intensità diffratta in corrispondenza degli angoli  $2\gamma$   $9,2^\circ$  e  $16,0^\circ$ .

5 All'esame infrarosso il polimero ottenuto secondo la presente invenzione non mostra la presenza di doppi legami allilici inizialmente presenti nel monomero.

10 Il peso molecolare di tale polimero è risultato essere sempre superiore a 1000.

15 Il polimero cristallino risulta completamente solubile in dimetilformamide e può quindi essere filato, secondo tecniche di per sé note, da soluzioni in tale solvente.

20 Si possono così ottenere fili, fibre ecc. Il polimero può essere inoltre stampato e trasformato in oggetti sagomati vari.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata, a puro titolo indicativo e non limitativo, negli esempi seguenti.

25 Esempio 1.

30 In un palloncino di vetro da 100 cc, provvisto di agitatore meccanico, si sono miscelati, in atmosfera di  $N_2$ , 0,124 moli (8,3 g) di allil - cianuro con 20 cc di n - eptano anidro.

35 Si è raffreddata la miscela a  $-78^\circ$  e vi si è aggiunta 1 mole di alcool allilico, indi vi si è gocciolata lentamente una sospensione di 2,95 mmoli di sodio - n - ottilite in 20 cc di n - eptano anidro.

40 Si è lasciata la miscela di reazione in agitazione a  $-78^\circ C$  per 21 h, quindi la si è trattata con metanolo acidificato con acido cloridrico e si è isolato il precipitato ottenuto.

Si sono ottenuti 2,62 g di polimero solido pulverulento.

45 Il grezzo, per estrazione con acetone all'ebollizione, lascia il 30% di residuo, che risulta cristallino all'esame con i raggi X.

50 Esempio 2.

55 Si è proceduto in maniera analoga alla prova precedente e con le stesse quantità di reagenti, ma invece dell'alcool allilico si è usata 1 mmole di etanolo assoluto.

Dopo 21 h a  $-78^\circ C$  si sono isolati 3,9 g di polimero.

60 Il grezzo estratto con acetone all'ebollizione lascia l'11,8% di residuo cri-

stallino ai raggi X.

Esempio 3.

65 Si è condotta la prova in maniera analoga alle precedenti e con le stesse quantità di reagenti, salvo che si è usato come alcool 1 mmole di metanolo assoluto.

70 Dopo 21 h di reazione a  $-78^\circ C$ , si sono isolati 5,64 g di polimero, che viene estratto con acetone bollente.

75 Il 60% del polimero rimane indisciolto e risulta cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 4.

80 Si è condotta la prova nella stessa maniera della precedente e con le stesse quantità di reagenti, salvo che si è operato a  $-50^\circ C$ .

Dopo 9 h a  $-50^\circ C$  si sono isolati 2,8 g di polimero che viene estratto con acetone bollente.

85 Il 19% del polimero rimane indisciolto e risulta cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 5.

90 La polimerizzazione è stata condotta nelle stesse condizioni dell'esempio 1 ma omettendo l'aggiunta di alcool allilico.

95 Si ottengono 0,16 g di polimero solido amorfo completamente solubile in acetone.

RIVENDICAZIONI

100 1. Poliallilcianuro sostanzialmente lineare, solido, ad alto peso molecolare.

105 2. Poliallilcianuro sostanzialmente lineare, solido, ad alto peso molecolare e mostrante cristallinità ai raggi X.

110 3. Procedimento per la preparazione di poliallilcianuro secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il monomero in presenza di un sodio alchile.

115 4. Procedimento per la preparazione di poliallilcianuro secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il monomero in presenza di sodio alchile e di un alcool a catena lineare.

120 5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che s'impiegano da 1/20 a 1/2 moli di alcool

per mole di sodio alchile.

5 6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che s'impiega 1 mole di alcool per 3 moli di sodio alchile.

10 7. Procedimento secondo le rivendicazioni 3 - 6, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 0 e -100° C, preferibilmente tra -50 e -100° C.

8. Procedimento secondo le rivendi-

cazioni 3 - 7, caratterizzato dal fatto che si opera in fase liquida in presenza di un idrocarburo alifatico come solvente.

9. Poliallilcianuro ottenuto con il pro- 15  
cedimento di una o più delle rivendicazioni da 3 a 8.

10. Fili, fibre, oggetti sagomati co- 20  
stituiti da o contenenti il poliallilcianuro secondo una o più delle rivendicazioni 1, 2 e 9.