

321

N. 805709

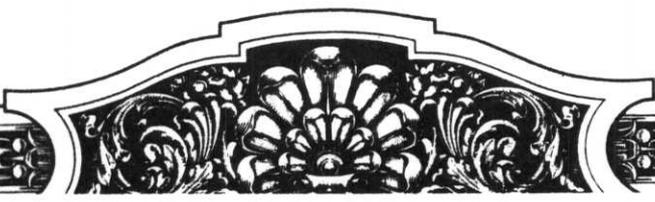


U 465/A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

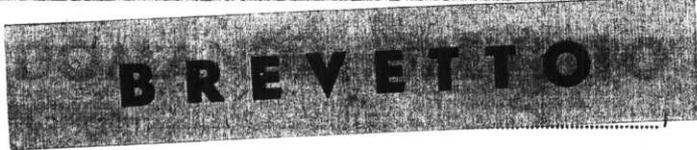
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

DIVISIONE IMPIANTI
E BREVETTI



ITALIA

Argomento:

Polimerizzazione del ciclopentene.

U.465/a

Eventuale rif. licenziante

GC/d1

(1° completo al
brevetto principale
U.465)

Titolare **MONTECATINI EDISON S.p.A.**

~~SOC. Montecatini - Milano~~

Inventore Prof. Giulio Natta, Prof. Gino Dall'Asta, Prof. Giorgio Mazzanti.

Titolo

"Procedimento per la polimerizzazione di ciclopentene ad alti polimeri insaturi"

Data deposito	N. di dep. provv.	N. di classifica
20/10/1965	10.293	23.518 65
Priorità		
Data rilascio	Data visione pubblica	N. di rilascio
1/3/68	1/6/68	805.709
Durata anni	dal	al
	20/10/65	10/4/88
Termine pagamento tasse	con multa	Termine attuazione
==	==	1/3/71
		Messa in opera formale == ogni anni

Spett. DIRI--Sede Inviato c.p.c. Ist.Ric."G.DONEGANI"--Milano avviso " " " Ist.Ric."G.DONEGANI"--Novara deposito " " Prof.GIULIO NATTA a: " " " D O T E C - Sede Il 27/10/1965	N. testi allegati 2 1 1 1	Inviato avviso rilascio a: DIRI - Sede 11/4/68 1a/
---	---------------------------------------	--

Corrispondente	A debito
	SOC. MONTECATINI
	Competenza DIRI--Sede.

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la polimerizzazione di ciclopentene ad alti polimeri insaturi".

(1° completivo della domanda di brevetto avente n° di classifica 7421/63, depositata il 10/4/1963)

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

Il presente trovato, che è il primo completivo della domanda di brevetto italiana avente n° di classifica 7421/63, si riferisce ad un nuovo procedimento per la polimerizzazione del ciclopentene a polimeri aventi la struttura di polipentenameri insaturi lineari ad alto peso molecolare, caratterizzato dal fatto di impiegare come catalizzatore il prodotto di reazione tra una miscela intima di dicloruro di tungsteno e trihalogenuro di alluminio e un composto metallorganico clorurato di alluminio con l'eventuale aggiunta di un composto ossigenato.

Nel brevetto principale erano già stati descritti polipentenameri stericamente regolari nonché un procedimento per la loro preparazione a partire da ciclopentene con impiego di catalizzatori costituiti preferibilmente da sali dei metalli di transizione dei gruppi IV B e VI B del Sistema Periodico degli elementi e composti metallorganici o metalloidruri. Al fine di ottenere detti polimeri era necessario, secondo il brevetto principale, operare preferibilmente con rapporti relativamente alti fra composti metallorganici e metalloidruro e sale del metallo

di transizione. L'impiego di miscele catalitiche nelle quali il rapporto tra i detti due componenti era relativamente basso, portava infatti alla formazione di polipentenameri aventi scarsa stereoregolarità.

E' stato ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce oggetto del presente trovato, che il ciclopentene può essere polimerizzato a polipentenamero lineare ad alto peso molecolare dotato di alta stereoregolarità anche in presenza di miscele catalitiche nelle quali il rapporto molare tra composto metallorganico e sale del metallo di transizione è relativamente basso, purchè venga impiegato il prodotto di reazione di una miscela intima di WCl_2 e $AlCl_3$ e un composto metallorganico alogenato dell'alluminio. Ciò permette di risparmiare parte del composto metallorganico che, come è noto, è molto costoso.

La miscela di WCl_2 e $AlCl_3$ viene preparata, preferibilmente, per riduzione dell'esacloruro di tungsteno con la quantità stechiometrica di alluminio metallico secondo lo schema di reazione:

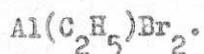
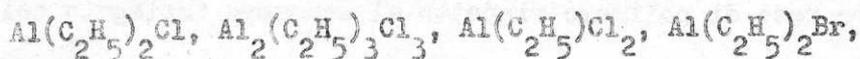


In tal caso il rapporto molare tra $AlCl_3$ e WCl_2 nella miscela risulta di 4:3. Si possono però anche impiegare miscele fra i due nelle quali tale rapporto è più elevato.

Ciò può essere ottenuto facilmente mescolando al WCl_6 prima della riduzione con alluminio metallico, appropriate quantità di $AlCl_3$. Si possono favorevolmente impiegare a tale scopo rapporti molari fra $AlCl_3$ e WCl_2 fino a 5 : 1.

La maggior quantità di $AlCl_3$ può anche essere aggiunta al WCl_2 già formato. In tal caso conviene miscelare i due prodotti intimamente in un mulino a palle.

Composti metallorganici adatti a tale scopo sono in particolare



Il rapporto molare scelto tra composto alluminio organico alogenato e WCl_2 condiziona la stereoregolarità del polipentenamero ottenuto. Volendo ottenere ad esempio un polipentenamero avente essenzialmente doppi legami trans è opportuno scegliere rapporti molari tra composto alluminio organico e WCl_2 tra 1 : 1 e 3 : 1. Invece l'impiego di rapporti molari tra composto alluminio organico e WCl_2 inferiori a 1:1 (in un campo compreso tra 0,5 : 1 e 0,1 : 1) permette di ottenere un'inversione della stereospecificità risultante nella formazione di polipentenamero avente essenzialmente doppi legami cis.

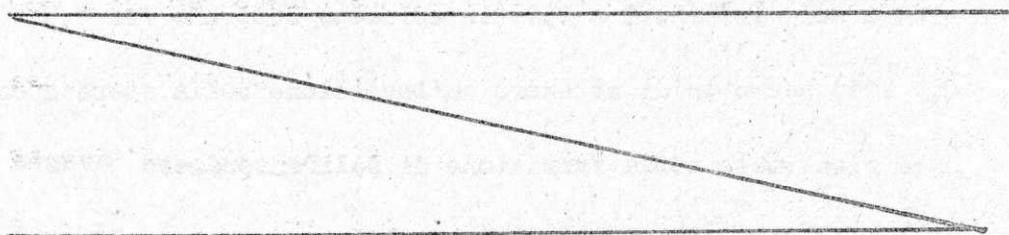
Al fine di aumentare la velocità di polimerizzazione e la resa di conversione in polimero è opportuno aggiungere alla miscela catalitica un composto ossigenato, in particolare un perossido, secondo quanto già descritto in una nostra precedente domanda di brevetto (N° deposito provvisorio 1150, depositato in Italia l'11/2/65). La quantità di perossido da impiegare preferibilmente è di 0,1-5 moli per mole di WCl_2 .

Il rapporto molare tra monomero e dicloruro di tungsteno da usare preferibilmente per la polimerizzazione è compreso in un campo

fra 50 : 1 e 10.000 : 1; preferibilmente tra 200 : 1 e 3000 : 1.

Il procedimento oggetto del presente trovato permette di polimerizzare il cicloPentene a polipentenamero lineare ad alto peso molecolare con alta velocità di reazione. E' infatti possibile ottenere rese di polimero rispetto al monomero impiegato del 70% in 1 ora e del 35% in 5 minuti primi.

Le temperature di polimerizzazione da usare convenientemente sono comprese tra i -50 e i +70°C. Si può operare in presenza di idrocarburi alifatici o aromatici come diluenti. E' però preferibile operare in assenza di un qualsiasi diluente. E' possibile operare in presenza di basi di Lewis come complessanti del catalizzatore.



Il procedimento descritto nel presente trovato permette di ottenere prodotti atti ad essere impiegati come elastomeri, gomme, espansi, resine termoindurenti ecc.

I seguenti esempi, che hanno lo scopo di illustrare il trovato, non sono limitativi.

ESEMPIO 1

L'apparecchiatura di polimerizzazione è costituita da un pallone munito di agitatore, tubo d'ingresso per l'azoto e tubo di introduzione dei reagenti.

All'interno del pallone si sostituisce all'aria l'azoto secco e si introducono 10 cm^3 ($7,7 \text{ g} = 113 \text{ millimoli}$) di ciclopentene.

Si raffredda a -30°C tenendo il monomero sotto agitazione, si aggiungono $0,082 \text{ g}$ della miscela di $\text{WCl}_2 + 4/3 \text{ AlCl}_3$ ottenuta nel modo descritto da Lindner e Köhler- Ber. 55 (1922) 1461, quindi $0,023 \text{ g}$ di benzoilperossido e infine $0,188 \text{ millimoli}$ di monocloruro di alluminio dietile.

Il rapporto molare monomero : dicloruro di tungsteno è $600 : 1$; il rapporto molare benzoilperossido : dicloruro di tungsteno è di $0,5 : 1$; il rapporto molare monocloruro di alluminio dietile: dicloruro di tungsteno è di $1 : 1$.

In brevissimo tempo ha inizio la polimerizzazione e si forma nel pallone un blocco compatto di polimero. Dopo 1 ora si interrompe la polimerizzazione aggiungendo 20 cm^3 di metanolo. Il polimero viene ulteriormente trattato con 100 cm^3 di metanolo contenente 5 cm^3 di acido cloridrico al 38%. Poi lo si scioglie in 50 cc di benzolo contenente 50 mg di feilbetanaftilamina. La soluzione viene filtrata e versata in 250 cm^3 di metanolo. Il polimero coagulato viene sospeso in metanolo, e infine essiccato a pressione ridotta a temperatura ambiente.

Si ottengono così $3,5 \text{ g}$ (conversione del 45%) di polimero biancastro, duro e compatto, non appiccicoso, la cui viscosità intrinseca in toluolo a 30°C è pari a 8 dl/g .

Tale polimero è solubile in idrocarburi aromatici (benzolo, toluolo) e clorurati (tetracloruro di carbonio, clorobenzolo),

e in altri tipi di solventi come solfuro di carbonio, mentre è insolubile in chetoni e in alcoli.

Esso ha la struttura di un polipentenamero, e presenta un caratteristico spettro di assorbimento nell'infrarosso dal quale sono rilevabili caratteristiche bande:

- una banda a 10,35 micron, che indica la presenza di doppi legami trans, nella percentuale dell'85% rispetto alle unità monomeriche presenti;
- una banda a 7,1 micron che indica la presenza di doppi legami cis in ragione del 15% riferito alle unità monomeriche presenti;

ESEMPIO 2

Il ciclopentene viene polimerizzato nel modo e nelle condizioni descritte nell'esempio 1, ma il composto metallorganico usato è l'alluminioetilsesquicloruro.

Si usano i seguenti reattivi:

- 10 cm³ (7,7 g = 113 millimoli) di ciclopentene;
- 0,082 g della miscela WCl_2 $4/3$ $AlCl_3$,
- 0,188 millimoli di alluminioetilsesquicloruro (una mole uguale a $\frac{1}{2} Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$),
- 0,094 millimoli di perossido di benzoile.

Il rapporto molare monomero : dicloruro di tungsteno è di 600 : 1. Il rapporto molare alluminioetilsesquicloruro: dicloruro di tungsteno è di 1 : 1. Il rapporto molare perossido di benzoile: dicloruro di tungsteno è di 0,5 : 1.

La polimerizzazione viene fatta procedere per 1 ora alla tempe-

ratura di -30°C , poi viene interrotta mediante l'aggiunta di metanolo, e il polimero viene isolato e purificato come nell'esempio 1. Si ottengono così 1,9 g (resa del 25%) di polimero avente proprietà simili a quelle del prodotto descritte nell'esempio 1. Esso ha viscosità intrinseca in toluolo a 30°C pari a 6,5 dl/g. Dall'esame del suo spettro infrarosso si è dedotta la presenza di doppi legami trans in ragione del 80% e di doppi legami cis in ragione del 20% rispetto alle unità monomeriche presenti.

ESEMPIO 3

La polimerizzazione del ciclopentene viene effettuata nel modo e nelle condizioni descritte nell'esempio 1 usando i seguenti reattivi:

- 10 cm³ (7,7 g = 113 millimoli) di ciclopentene,
- 0,082 g della miscela $\text{WCl}_2 + 4/3 \text{AlCl}_3$,
- 0,188 millimoli di dicloruro di alluminio etile,
- 0,094 millimoli di perossido benzoile.

Il rapporto molare monomero : dicloruro di tungsteno è di 600:1.

Il rapporto molare alluminio monoetilidicloruro: dicloruro di tungsteno è di 1:1. Il rapporto molare perossido di benzoile: dicloruro di tungsteno è di 0,5:1.

La polimerizzazione, condotta alla temperatura di -20°C , viene interrotta dopo 1 ora e il polimero viene isolato e purificato come nell'esempio 1. Si ottengono così 1,1 g (resa del 14%) di polimero compatto, non appiccicoso con viscosità intrinseca in toluolo pari a 4,3 dl/g. Dall'esame del suo spettro infrarosso

si è dedotto che le sue unità monomeriche presentano il 27% di doppi legami cis ed il 73% di doppi legami trans.

ESEMPIO 4

Si effettua la polimerizzazione del ciclopentene nel modo e nelle condizioni descritte nell'esempio 1 usando i seguenti reattivi:

- 10 cm³ (7,7 g = 113 millimoli) di ciclopentene,

- 0,082 g della miscela $WCl_2 + 4/3 AlCl_3$,

- 0,188 millimoli di monobromuro di alluminio dietile.

Il rapporto molare monomero: dicloruro di tungsteno è di 600:1.

Il rapporto molare alluminio dietilmonobromuro: dicloruro di tungsteno è di 1 : 1. La polimerizzazione viene fatta procedere per 1 ora alla temperatura di -20°C; poi viene interrotta e il polimero viene purificato e isolato come nell'esempio 1. Si ottengono così 1,9 g (resa del 25%) di polimero avente proprietà simili a quelle dei polimeri descritti negli esempi precedenti, ma viscosità intrinseca in toluolo a 30° alquanto minore, cioè pari a 3,7 dl/g.

tale polimero, come si deduce dall'esame dello spettro I.R. che esso presenta, è un polipentenamero le cui unità monomeriche contengono doppi legami trans per l'80% e doppi legami cis per il 20%.

ESEMPIO 5

La polimerizzazione del ciclopentene viene effettuata nel modo e nelle condizioni descritte nell'esempio 1 usando i seguenti

reattivi:

- 10 cm³ (7,7 g = 113 millimoli) di ciclopentene
- 0,082 g della miscela $WCl_2 + 4/3 AlCl_3$
- 0,047 millimoli di monocloruro di alluminio dietile
- 0,094 millimoli di benzoilperossido.

Il rapporto molare monomero: dicloruro di tungsteno è 600 : 1.

Il rapporto molare monocloruro di alluminio dietile : dicloruro di tungsteno è di 0,25 : 1. Il rapporto molare perossido di benzoinne : dicloruro di tungsteno è 0,5 : 1.

La polimerizzazione viene lasciata procedere per 1 ora alla temperatura di -30°C. Poi viene interrotta e il polimero viene isolato e purificato come nell'esempio 1. Si ottengono così 4,2 g (conversione del 55%) di polimero di aspetto diverso da quelli descritti nei precedenti esempi, e cioè fioccoso e bianco.

Si è potuto accertare mediante l'analisi ai raggi infrarossi l'inversione della stereospecificità: si è constatato infatti che il polimero ha la struttura di un polipentenamero in cui il 91% delle unità monomeriche presenta doppi legami cis, e il 9% doppi legami trans.

ESEMPIO 6

La polimerizzazione del ciclopentene viene eseguita nel modo e nelle condizioni descritte nell'esempio 1, usando i seguenti reattivi:

- 10 cm³ (7,7 g = 113 millimoli) di ciclopentene
- 0,173 g della miscela $WCl_2 + 5 AlCl_3$

- 0,188 millimoli di cloruro di alluminio monoetile

- 0,094 millimoli di benzoilperossido.

Il rapporto molare monomero : dicloruro di tungsteno è di 600 : 1. Il rapporto molare di cloruro di alluminio monoetile : dicloruro di tungsteno è di 1 : 1. Il rapporto molare benzoilperossido : dicloruro di tungsteno è di 0,5 : 1.

La polimerizzazione viene lasciata procedere per 1 ora alla temperatura di -20°C , poi viene interrotta ed il polimero viene purificato ed isolato come nell'esempio 1.

Si ottengono così 3 g di polimero (conversione del 39%) che presenta proprietà simili a quelle del polimero descritte nello esempio 1. La sua viscosità intrinseca in toluolo a 30°C è di 5 dl/g; dall'esame del suo spettro infrarosso si è dedotta la presenza di unità di pentamero trans in ragione del 77% e di unità di pentamero cis in ragione del 23% delle unità monomeriche presenti.

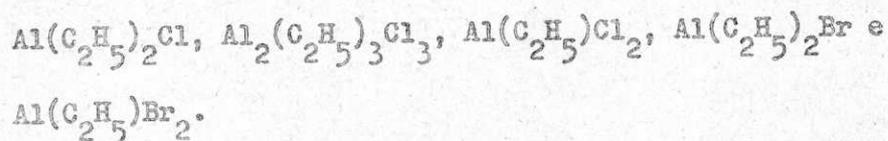
R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Perfezionamento del procedimento di polimerizzazione di ciclo-pentene rivendicato nella domanda di brevetto italiana avente N° di classifica 7421/63 depositata il 10 aprile 1963 caratterizzato dal fatto che quale sistema catalitico viene impiegato il prodotto di reazione di una miscela intima di WCl_2 e AlCl_3 e un composto metallorganico alogenato dell'alluminio.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare $\text{AlCl}_3 : \text{WCl}_2 \gg 4:3$ preferibilmente tra 4:3 e 5:1.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2 in cui al catalizzatore viene aggiunto un composto ossigenato, preferibilmente un perossido.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il perossido viene aggiunto in una quantità corrispondente tra 0.1 a 5 moli per mole di WCl_2 .

5) Procedimento secondo una delle rivendicazioni suddette in cui quale composto metallorganico alogenato dell'alluminio viene impiegato un membro scelto nel gruppo consistente in



6) Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il rapporto molare monomero: WCl_2 è compreso tra 50:1 e 10.000 preferibilmente 200:1 e 3000:1.

7) Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra -50° e $+70^\circ C$.

8) Policiclopentene ottenuto secondo il procedimento di cui alle rivendicazioni 1 a 7.

Milano,

GC/fg