

DI BREVETTO
652582

N. Di DOMANDA
20978/59

ANNO

u268/A

Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezione C
Esaminatore	Esaminatore	
A	A	Classe 08f

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

6 SET 1960

VANNI

559

49
20 49

MILANO

23693

16 Dic 1959

16059113311

ARE

MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

RIZZO

VIA G. Donagou ~~F. TURATI~~ N. 1-18
MILANO

LO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI LINEARI AD ALTO PESO MOLECOLARE

LETIVO

19752

PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. ~~22.675~~ RICHIESTO IL 6 NOVEMBRE 1959 E CONCESSO IL

29 Aprile 1961

ai designati - Motta, Giulio Mattenti, Giorgio e Clini Pado

speciali

Difficilmente visione pubblica e stampa

14 FEB. 1963

IL DIRETTORE.

F. LO MANFREDI

1) COMPLETIVO AL BREVETTO n. 619752
 richiesto il 6 novembre 1959
 concesso il 29 aprile 1961
 Alla data del 16 dicembre 1959
 il BREVETTO PRINCIPALE è in regola con le annualità
 (firma) Motta

20975-00



U.268/a

52582

Descrizione del trovato avente per titolo :

" Procedimento per la preparazione di polimeri lineari ad alto peso molecolare."

(1° completivo ~~alla domanda di~~ brevetto N° ~~22.576~~ ^{619752 richiesta}

~~dep.~~ il 6 Novembre 1959)

a nome MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - Milano.

. / . / .

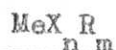
Il presente brevetto è un completivo ~~della domanda di~~ ^{principale 619752 richiesta} brevetto n° ~~22.576~~ ^(ver. Milano) dep. il 6 Novembre 1959.

Nel brevetto principale sono stati descritti nuovi polimeri e copolimeri lineari ad alto peso molecolare, delle aldeidi di formula generale $R - CHO$, ove R è un gruppo alchilico, contenente da due a dieci atomi di carbonio, cicloalchilico o alchilarilico, e un processo per la loro preparazione.

Più precisamente il processo di polimerizzazione descritto nel brevetto principale era basato sull'impiego di certi catalizzatori, acidi secondo Lewis, a temperature comprese tra -40 e $-100^{\circ}C$, in presenza o in assenza di composti organici, agenti come solventi.

I catalizzatori impiegati nel procedimento di polimerizzazione oggetto del brevetto principale erano scelti nella classe costituita da :

a) composti corrispondenti alla formula generale :



ove Me è un metallo appartenente ai gruppi II, III, IV,

V, VI o VIII del sistema periodico,

X è un alogeno,

R può essere alchile, arile, alcossi, acile o ossigeno,

n è un numero intero diverso da zero,

m può essere zero o un numero intero,

n + m è uguale alla valenza del metallo.

b) complessi di addizione dei composti a) con basi di Lewis contenenti ossigeno o azoto.

c) acidi forti, usati allo stato sostanzialmente anidro, aventi in soluzione in solventi ad alta costante dielettrica una costante di dissociazione a 25°C superiore a $1 \cdot 10^{-5}$.

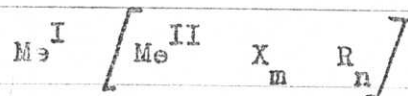
Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che anche certi composti che non rientrano nella classe sopra indicata, possono promuovere la polimerizzazione delle aldeidi di formula generale R - CHO, dove R ha lo stesso significato che nel brevetto principale, ad alti polimeri lineari.

Questi composti possono essere :

a) composti metallorganici o idruri di metalli appartenenti al sottogruppo a del I gruppo, e ai gruppi II e III del sistema periodico, nei quali tutte le valenze del metallo sono saturate da gruppi alchilici, alchilarilici, cicloalchilici, arilici e/o da atomi di idrogeno.

b) composti complessi metallorganici o idruri complessi

corrispondenti alla formula generale



ove Me^{I} è un metallo del sottogruppo a dei gruppi I e II del sistema periodico,

Me^{II} è un metallo appartenente al II o al III gruppo del sistema periodico,

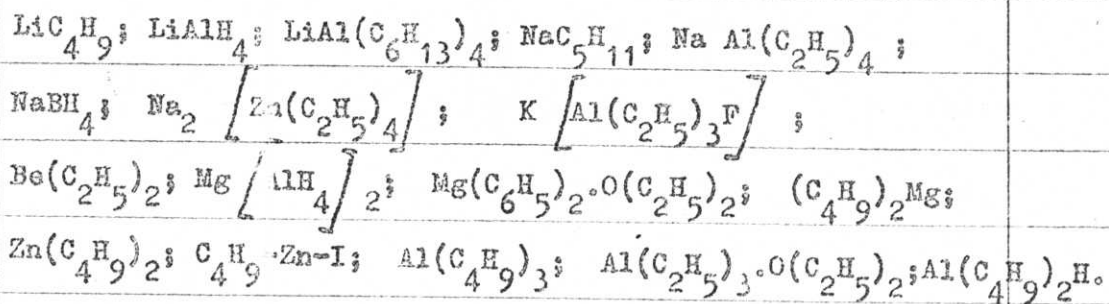
X è un atomo di alogeno o un gruppo aloossilico,

R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico, cicloalchilico o un atomo di idrogeno,

$n + m$ corrisponde alla somma delle valenze dei due metalli.

c) i complessi di addizione dei composti corrispondenti ai gruppi a e b suelencati con basi di Lewis contenenti ossigeno.

Come esempi dei composti dei gruppi suddetti utili come catalizzatori nel processo del presente brevetto citiamo :



Le temperature di polimerizzazione quando si operi con i catalizzatori suddetti sono generalmente comprese tra

-40 e -100°C, preferibilmente tra -60° e -80°C.

La formazione di alti polimeri con i catalizzatori sopra de-

scritti risulta sorprendente in base a quanto si conosce sul comportamento chimico delle aldeidi. E' infatti indicato nella letteratura che i composti sopra descritti reagiscono con le aldeidi secondo un chimismo completamente diverso da quello richiesto per una polimerizzazione. Ad esempio, il litio alluminio idruro riduce le aldeidi ad alcoli, e una analoga reazione è promossa anche dai trialchili di alluminio.

La polimerizzazione può essere condotta in blocco, senza impiego di diluenti, oppure si possono usare solventi che non reagiscono con il monomero nè con il catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione e che non solidificano alla temperatura di reazione.

Ad esempio, possono essere impiegati : propano, pentano, n-eptano, iso-ottano, toluolo, cloruro di etile, cloruro di metile, cloruro di metilene, di-etil-etero e di-isopropil-etero.

In generale si preferisce aggiungere il catalizzatore, o una sua soluzione, al monomero o ad una soluzione del monomero, raffreddata alla temperatura di polimerizzazione; regolando la velocità con cui il catalizzatore viene aggiunto in base alla particolare attività del catalizzatore impiegato.

Ovviamente la polimerizzazione può anche essere effettuata in modo continuo; si può ad es. introdurre separatamente la

MONTecatini
Soc. per l'Industria Mineraria e Chimica



soluzione del catalizzatore e l'aldeide (o una sua soluzione) entrambe preraffreddate, in modo continuo, in un apparecchio di reazione, ad esempio tubolare, raffreddato, in modo da mantenere per tutto il percorso dei fluidi la temperatura nell'intervallo desiderato.

In tempi compresi entro poche ore si possono raggiungere elevate conversioni del monomero a polimeri lineari ad alto peso molecolare.

Alla fine della polimerizzazione il polimero può essere separato per via fisica dal mezzo di reazione, trattato con piccole quantità di una base capace di allontanare ogni acidità residua (ad es. una amina) e quindi essiccato.

I polimeri delle aldeidi di formula $R - CHO$ ottenuti secondo il procedimento oggetto del presente brevetto, possiedono la stessa struttura poliacetaleica e alti pesi molecolari come i polimeri ottenuti secondo il brevetto principale.

Gli omopolimeri contengono frazioni, isolabili mediante estrazioni con solventi, che risultano altamente cristalline all'esame con i raggi X e posseggono struttura isotattica.

Con certuni dei catalizzatori indicati è possibile, così come nel caso di certi catalizzatori indicati nel brevetto principale, ottenere polimeri sostanzialmente costituiti da macromolecole cristallizzabili, aventi struttura isotattica.

Gli esempi che seguono illustrano in dettaglio la invenzione.

ESEMPIO N° 1

25 cm³ di isobutirraldeide vengono diluiti con 25 cm³ di dietilere e raffreddati a -78°C; operando in atmosfera di azoto. Per aggiunta di 1 cm³ di soluzione al 10,4% di Al(C₂H₅)₃ in n-eptano, ha immediatamente inizio la polimerizzazione, che procede molto rapidamente.

Dopo circa tre ore il contenuto dell'apparecchio di reazione si presenta come una massa solida, bianca.

Dopo 12 ore si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente, ed il polimero viene sospeso in acetone e filtrato.

Dopo essiccamento a pressione ridotta, si ottengono 15 g di un solido bianco, cristallino ai raggi X. L'estrazione di questo polimero, eseguita in atmosfera di azoto in apparecchio di tipo Kumagawa, mostra che l'81,1' del prodotto non è estraibile col diisopropilere bollente ed è altamente cristallino.

Operando nelle stesse condizioni, ma effettuando la polimerizzazione in assenza di solvente, si ottengono 17 g di un polimero avente proprietà simili a quelle sopra descritte.

ESEMPIO N° 2

25 cm³ di isovaleraldeide vengono diluiti con 50 cm³ di dietilere e raffreddati a -78°C operando in atmosfera di azo-

to. Per lenta aggiunta di 3 cm³ di soluzione al 3% di LiAlH₄ in dietilere, inizia immediatamente la polimerizzazione. Dopo circa 4 ore si aggiungono 10 cm³ di n-butano contenente lo 0,5% di β -naftilamina e 2-3 g di CO₂ solida e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente.

Si evapora l'etere, si riprende con metanolo e si centrifuga.

Dopo essiccamento a pressione ridotta, rimangono 1,3 g di un alto polimero della isovaleraldeide che è altamente cristallino ai raggi X.

ESEMPIO N° 3

25 cm³ di n-butirraldeide vengono diluiti con 25 cm³ di toluolo e raffreddati a -78°C operando in atmosfera di azoto. Si aggiunge 1 cm³ di una soluzione al 20% di Zn(C₄H₉)₂ in n-eptano. Lentamente il liquido diviene sempre più vischioso. Dopo 20 ore si aggiungono 10 cm³ di butanolo e si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente, quindi si allontana il toluolo a pressione ridotta.

Si riprende con metanolo e si filtra; dopo essiccamento a pressione ridotta rimangono 0,8 g di un alto polimero della n-butirraldeide che è altamente cristallino ai raggi X.

ESEMPIO N° 4

10 cm³ di n-butirraldeide vengono diluiti con 10 cm³ di dietilere e raffreddati a -70°C operando in atmosfera di

azoto. Per aggiunta di 1 cm³ di una soluzione al 10% di Be(C₂H₅)₂ in n-eptano, ha luogo una lenta reazione di polimerizzazione. Dopo 24 ore si lascia salire la temperatura fino al valore ambiente; si sospende il polimero in acetone, si filtra e si lava con acetone. Dopo essiccamento a pressione ridotta, si ottengono 0,9 g di un polimero bianco altamente cristallino.

ESEMPIO N° 5

20 cm³ di n-butirraldeide vengono raffreddati a -70°C operando in atmosfera di azoto. Per aggiunta di 0,5 cm³ di soluzione 1,8 molare di LiC₄H₉ in n-eptano, ha luogo una immediata polimerizzazione. Dopo 24 ore, operando con la tecnica di separazione descritta nell'esempio precedente, si ottengono 7,5 g di un polimero bianco altamente cristallino.

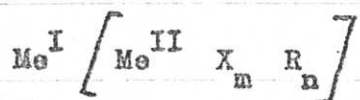
R I V E N D I C A Z I O N I

1) Procedimento per la preparazione di polimeri lineari, ad alto peso molecolare, delle aldeidi della formula generale R-CHO, dove R è un gruppo alchilico con 2 a 10 atomi di C, cicloalchilico o alchilarilico e di copolimeri delle stesse fra loro e/o con aldeide formica e/o acetica, mettendo a contatto con un catalizzatore le aldeidi, o loro miscele, in fase liquida, come descritto nel brevetto principale, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è scelto fra :

MONTecatini
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

a) composti metallorganici o idruri di metalli appartenenti al sotto-gruppo a del I gruppo, e ai gruppi II e III del sistema periodico, nei quali tutte le valenze del metallo sono saturate da gruppi alchilici, alchilarilici, cicloalchilici, arilici e/o da atomi di idrogeno.

b) composti complessi metallorganici o idruri complessi corrispondenti alla formula generale



ove M^{I} è un metallo del sottogruppo a dei gruppi I e II del sistema periodico,

Me^{II} è un metallo appartenente al II o al III gruppo del sistema periodico,

X è un atomo di alogeno o un gruppo alcossilico,

R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico, cicloalchilico o un atomo di idrogeno,

$n + m$ corrisponde alla somma delle valenze dei due metalli.

c) i complessi di addizione dei composti corrispondenti ai gruppi a e b suelencati con basi di Lewis contenenti ossigeno.

- 2) Procedimento per la produzione di omopolimeri lineari, ad alto peso molecolare, cristallini delle aldeidi R-CHO, dove R è un gruppo alchilico, con 2 a 10 atomi di carbonio, cicloalchilico o alchilarilico, come descritto nel brevetto principale, caratterizzato dal fatto che si fa uso dei catalizzatori di cui alla rivendicazione precedente.
- 3) Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che come catalizzatori si usano alchili di litio, berillio, zinco o alluminio o loro eterati.
- 4) Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si usa l'idruro di litio-alluminio o il suo eterato.

MILANO, 16 DIC. 1959

RP/gm



MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

