

639020

19000

166

Handwritten signatures and initials

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

9 DEC 1968

RIBON

u 227/B

FOGLIO CANTINE COMPLETIVE	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA								
				G	M	ANNO	H	M	S			
49 20 49	MILANO	A3	743	4	2	6	1	1	4	3	2	1

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
VIA F. TURATI, 18 MILANO
POLIMERI AD ALTA REGOLABILITA DI
STRUTTURA OTTENUTI DA ESTERI.
INSATURI AVENTI UN DOPPIO LEGAME
INTERNO E PROCEDIMENTO PER PRE
PARABILI

2) COMPLETIVO
AL BREVETTO
n. 599950
richiesto il
12 dicembre 1958
concesso il
23 novembre 1959
Alla data
del 4 febbraio 1960
IL BREVETTO
PRINCIPALE
è in regola
con l'annualità.
(firma) *W. Ma*

Handwritten note: 41 il completivo è stato rilasciato

Handwritten signature: Montezzi, Attilio Giulio, Sualdo
Mauri e Ferruccio Mauri

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

speciali *Offesimento versione pubblica*
Stampa

9 GEN. 1964

F.10 MARCHETTI

--	--	--	--	--

659323

Descrizione del trovato avente per titolo

"POLIMERI AD ALTA REGOLARITÀ DI STRUTTURA, OTTENUTI DA
ESTERI INSATURI AVENTI UN DOPPIO LEGAME INTERNO E PROCEDI-
MENTO PER PREPARARLI"

a nome MONTECATINI SOC. GEN. per l'IND. Mineraria e Chimica - (2° complementivo al brevetto dep. il 12/12/58, ril.

23/11/59 con il N. 599.950)

Il presente brevetto si riferisce a polimeri ad alta regolarità di struttura di esteri insaturi aventi un doppio legame olefinico interno ed ad un procedimento per prepararli.

Nel brevetto principale è stata descritta la sintesi di polimeri aventi elevata regolarità di struttura partendo da monomeri della formula generale $\begin{matrix} \text{I} & \text{II} & & \text{III} & \text{IV} \\ \text{R} & \text{R} & \text{C} = & \text{C} & \text{R} \\ & & & & \text{R} \end{matrix}$ capaci di presentarsi in due forme isomeriche cis e trans, che per polimerizzazione forniscono unità monomeriche che contengono nella catena principale due atomi di carbonio terziario e sono perciò capaci di sussistere in forme diastereoisomere.

Nel brevetto stesso si erano riportati come esempi di polimeri del tipo suddetto quelli derivati da monomeri DHC = CHR e in particolare DHC = CH - CH₃ (deuterio) (metil etilene).

Dalle forme cis e trans del monomero erano stati ottenuti

ti due diversi polimeri in cui le unità monomeriche, di uguale struttura fra loro in ciascuno dei due prodotti, sono diastereoisomere di quelle contenute nel polimero ottenuto dall'altro stereoisomero del monomero. Poiché è stata riconosciuta con metodi fisici (raggi X) la concatenazione isotattica per il sostituente $-\text{CH}-\text{CH}_3$, è risultato che i due polimeri sono isotattici ad entrambi gli atomi di carbonio di catena: sono stati perciò chiamati polimeri diisotattici e per distinguere le due forme fra loro si è premesso il prefisso eritro e treo a seconda della configurazione dell'unità monomerica. (Secondo Newman, "Steric effects in organic chemistry" N.Y. 1955 pag. 10, si definisce eritro quel diastereoisomero che osservato in proiezione di Newman in una delle forme "Eclipsed", presenta sovrapposti almeno due serie di sostituenti uguali o simili, mentre si definisce treo l'isomero opposto).

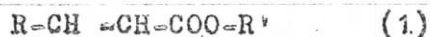
In un primo complementivo al brevetto principale sono stati elencati altri polimeri di monomeri aventi un doppio legame non terminale.

Tali polimeri sono stati ottenuti da composti del tipo $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}'$ in cui R ed R' sono gruppi alifatici, aliciclici ed aromatici, ad esempio metil isobutossietilene (isobutilpropenil etere). Dall'isomero trans di tali monomeri sono stati ottenuti polimeri cristallini a strut-

tura treoddisotattica.

Fino ad ora però non è mai stato possibile ottenere degli omopolimeri di esteri insaturi con doppio legame interno. La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che gli esteri insaturi contenenti un doppio legame interno in una catena di almeno quattro atomi di carbonio forniscono, se polimerizzati in presenza di speciali sistemi catalitici, degli omopolimeri aventi una elevata regolarità di struttura e cristallinità ai raggi X.

Un oggetto del presente ritrovato sono quindi dei polimeri, ad alta regolarità di struttura e cristallini ai raggi X, di esteri insaturi compresi nella formula generale (1)



in cui R è un radicale alifatico od aromatico ed R' è un radicale alchilico od arilico.

Un ulteriore oggetto del presente ritrovato è un procedimento di polimerizzazione degli esteri compresi nella formula generale (1)

Detto procedimento è caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra +50° e -100°C in presenza di sistemi catalitici stereospecifici contenenti composti metallorganici di metalli molto elettropositivi aventi però una attività anionica attenuata rispetto ai catalizzatori tipo Ziegler.

In particolare, per ottenere polimeri aventi alta temperatura di fusione, è preferibile usare monomeri in cui R e R' sono gruppi aromatici ed alifatici con ramificazioni simmetriche; R' può essere isopropile, terziario butile, ecc. R potendo essere metile o fenile.

Fra i monomeri compresi nella formula generale si possono citare il crotonato di metile, di isopropile e di terziario butile, i corrispondenti cinnamati ecc. Questi composti presentano una stabilità assai diversa fra i due stereoisomeri; con i normali metodi di sintesi si ottengono più facilmente gli isomeri trans in uno stato di elevata purezza.


Anche in questo caso, come è stato detto nel brevetto principale, gli isomeri devono avere una sufficiente purezza stereica.

Il monomero deve quindi venire accuratamente purificato prima della polimerizzazione, per distillazione su agenti essiccanti quali BaO, P₂O₅ ecc.

Come catalizzatori possono essere usati in particolare composti contenenti contemporaneamente atomi di alogeno ed un gruppo organico legato al metallo.

Citiamo ad esempio gli alogenuri organometallici di metalli appartenenti al II gruppo del Sistema periodico.

Tra questi si sono dimostrati particolarmente adatti i derivati del magnesio, berillio, zinco e cadmio. In partico-


MONTecatini
Società per l'Industria Mineraria e Chimica

1980/60

lar modo si è dimostrato attivo il bromuro di fenil magnesio trattato per lungo tempo a 150°C sotto alto vuoto in modo da eliminare totalmente l'etere.

La polimerizzazione viene preferibilmente effettuata in presenza di un solvente.

Quali solventi possono essere usati idrocarburi alifatici oppure aromatici (per es. toluolo)

I polimeri cristallini ottenuti che sono solubili in benzolo o toluolo ecc., vengono in generale precipitati dal metanolo o dall'acetone e sono insolubili anche in metilacetone ed acetato d'etile. Questi polimeri possono essere saponificati secondo metodi noti ottenendo poli-acidi risp. poli-sali a struttura stericamente ordinata.

Il poli isopropil cinnamato, il poli isopropil crotonato ed il poli terziario butilcrotonato cristallini si presentano come polveri bianche alto fondenti (temperatura di fusione superiore a 250°C). Per questa loro proprietà questi polimeri possono venire impiegati quali materiali termoplastici fondenti a temperatura elevata; i polimeri aventi un alto peso molecolare possono essere estrusi in filamenti e venire orientati per stiro e quindi venire usati come fibre tessili.

A seconda della stereospecificità del catalizzatore, la struttura del monomero, la sua purezza sterica e la temperatura di fusione del polimero, i polimeri ottenuti sono

accompagnati da quantità più o meno grandi di prodotti gommosi o vetrosi amorfi, e polimeri oleosi a basso peso molecolare.

In generale si è osservato, che la quantità di polimeri a basso peso molecolare aumenta se si opera a temperatura più alta mentre diminuisce la quantità di polimero cristallizzabile. La separazione tra polimero amorfo e polimero cristallino può essere effettuata mediante solventi selettivi.

La fig. 1 rappresenta uno spettro di polveri ai raggi X ($\text{CuK}\alpha$) registrato con contatore Geiger del poli-terz. butil crotonato per angoli 2θ compresi fra 5° e 25° , mentre la fig. 2 rappresenta lo spettro del poli isopropil crotonato fra 5° e 30° .

Esempio 1

4,9 g di terziario-butil crotonato distillato su BaO (p. eb. $154-156^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4268$) sciolti in 15 cm^3 di toluolo vengono aggiunti ad una sospensione di 0,5 g di bromuro di fenil magnesio, esente da etere, in 15 cm^3 di toluolo mantenendo la temperatura a -78°C . Si tiene in agitazione a questa temperatura per 20 h, quindi si porta a temperatura ambiente, si lava con HCl , poi con H_2O , separando la fase acquosa, e si precipita con metanolo. Dopo essiccamento il polimero, consistente in una polvere bianca, pesa g 4,2.

Dai solventi, per evaporazione, si recuperano 0,3 g di olii.

All'esame ai raggi X il polimero risulta cristallino (X).

in toluolo a 30°C: $0,1 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$

Temperatura di rammollimento superiore a 280°C.

Esempio 2

5,0 g di isopropilcrotonato, distillato su BaO (p.eb. 145-

-147°C, $n_D^{20} = 1,4219$) vengono polimerizzati come descritto

nell'esempio 1 con 0,5 g di bromuro di fenil magnesio in

30 cm^3 di toluolo a -78°C per la durata di 20 h. Dopo la-

lavaggio e precipitazione si ottengono 2,2 g di un polimero

solido (polvere bianca) che dopo ricottura a 165°C risulta

cristallino ai raggi X. Detto polimero ha una viscosità

intrinseca, determinata in tetralina a 135°C, di $0,3 \cdot 100$

cm^3/g .

Temperatura di rammollimento attorno a 270°C.

Esempio 3

3,3 g di cinnamato di isopropile distillato su BaO (p.eb.

158-160°C a 16 mm Hg $n_D^{20} = 1,5452$) viene polimerizzato come

descritto nell'esempio 1 con 0,5 g di bromuro di fenil

magnesio in 30 cm^3 di toluolo a una temperatura compresa

tra i + 15 ed i + 20°C, per una durata di 24 h.

Dopo lavaggio e precipitazione si ottengono 0,04 g di po-

limero che risulta cristallino ai raggi X ed ha un punto

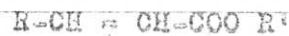
di rammollimento attorno ai 290°C.

Rivendicazioni

1) Polimero ad alta regolarità di struttura di un estere insaturo avente un doppio legame olefinico interno in una catena di almeno quattro atomi di carbonio.

2) Polimero cristallino secondo la rivendicazione 1

3) Polimero secondo le rivendicazioni precedenti, di esteri insaturi della formula generale:



in cui R è un radicale alifatico od aromatico ed R' è un radicale alchilico od arilico.

4) Polimero secondo la rivendicazione 3, in cui R' è un radicale metilico oppure fenilico.

5) Polimero secondo le rivendicazioni 3 e 4, in cui R' è un radicale isopropilico oppure terz. butilico.

6) Polimero secondo le rivendicazioni 1 a 3, del terziario butil crotonato.

7) Polimero secondo rivendicazioni 1 a 3, del isopropil crotonato.

8) Polimero secondo rivendicazioni 1 e 3, del cinnamato di isopropile.

9) Materiali termoplastici ottenuti dalle composizioni polimeriche rivendicate nelle rivendicazioni precedenti.

10) Fibre tessili ottenute dalle composizioni polimeriche rivendicate nelle rivendicazioni 1 a 8.

11) Procedimento di polimerizzazione di esteri insaturi della formula generale:

MARCO
TECATTINI
Società Mineraria e Chimica

1980/60

R-CR - CH-000 R⁰

in cui R e R' hanno il suddetto significato, caratterizzate dal fatto di venire effettuate ad una temperatura compresa tra + 50 e - 100°C in presenza di catalizzatori stereospecifici appartenenti a composti metalloorganici di metalli molecole elettropositivi aventi però una attività enionica alta.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che viene effettuata in presenza di alogenuri organometallici di metalli appartenenti al II gruppo del sistema periodico di elementi secondo Mendeleef.

13) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un composto del magnesio, berillio, zinco e cadmio.

14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di bromuro ferilmagnesio.

15) Procedimento secondo rivendicazioni 11-14 caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente inerte.

16) Procedimento secondo rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un idrocarburo alifatico oppure un idrocarburo aromatico.

17) Procedimento secondo rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato il toluolo.

Milano li,


4 FEB. 1960

C/rb

MONTECATINI

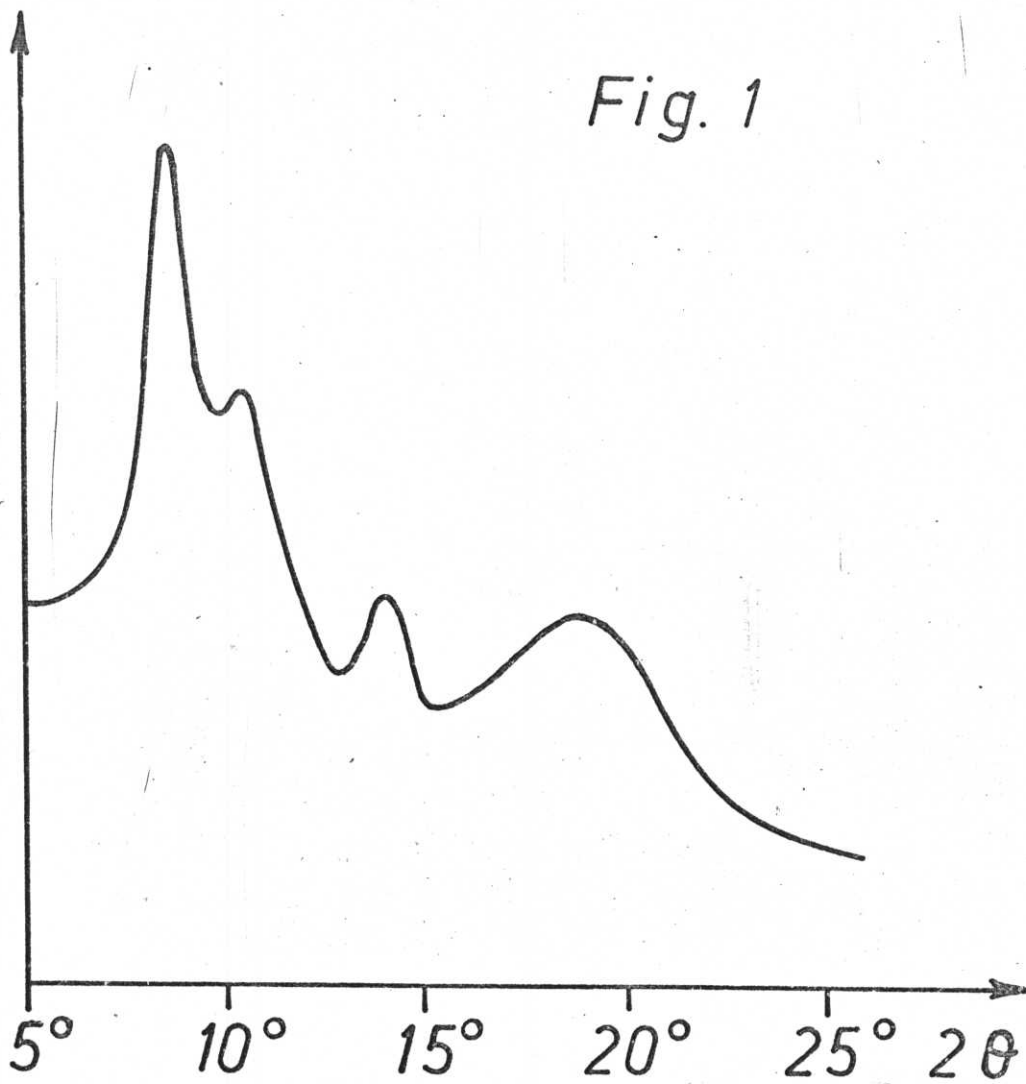
Soc. Gen. per Industrie Mineraria e Chimica

Valentino Mule *Caro*

 **L'Ufficiale Regante**
Caro

1980/60

059325



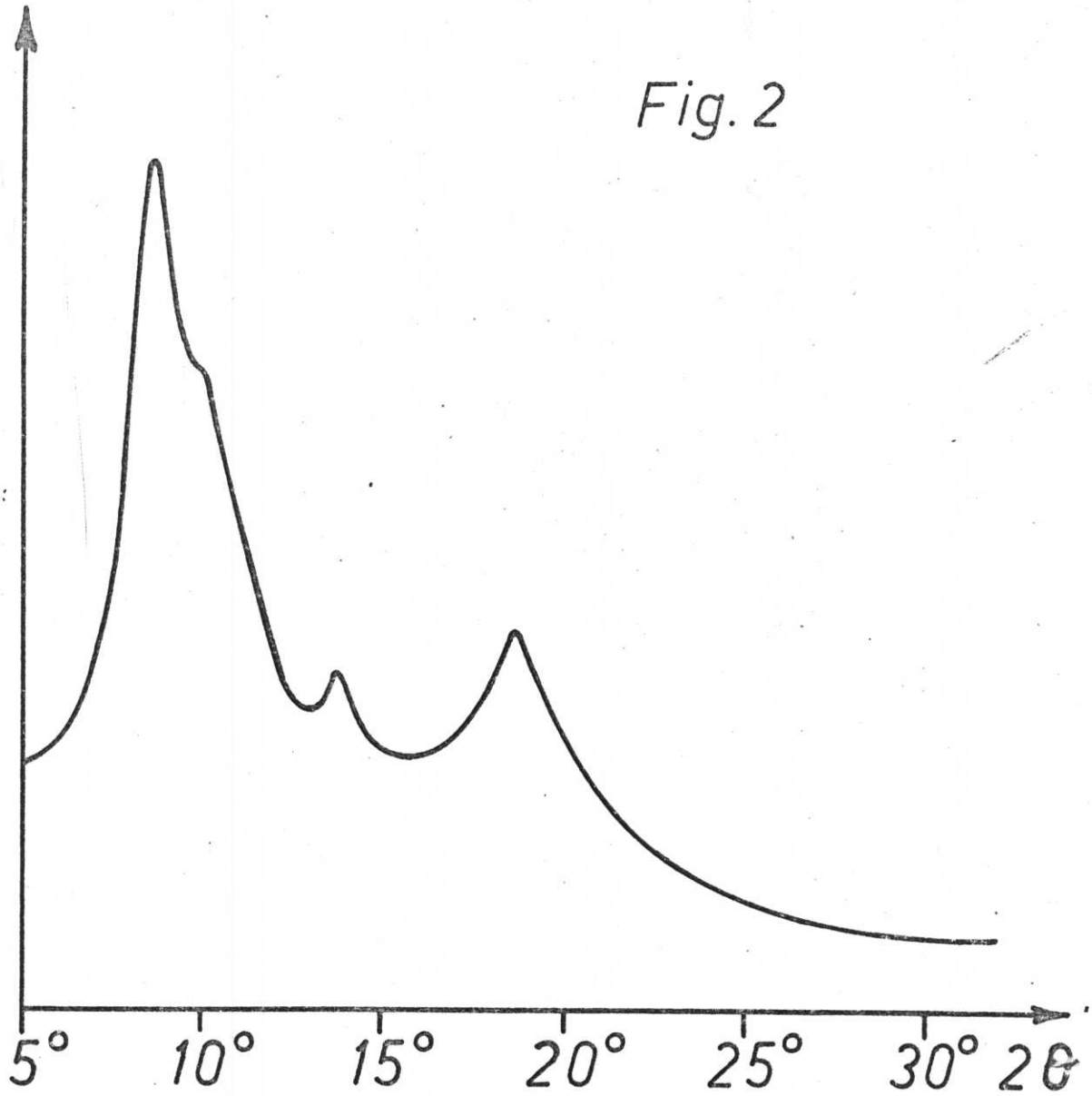
MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

L'Ufficiale Rogante



1980/60

159323



MONTECATINI
Soc. Gen. Ind. Mineraria e Chimica

L'Ufficiale Pignante
[Handwritten signature]