

N. 682543

N. DI DOMANDA ANNO
11670=60

Pl
Q



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

U 274/A

INVENZIONE INDUSTRIALE

625864

610.1964

ROSA 7-60

1167060

SEVIZI P. 254 COMPTON	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	
49 10	MILANO	A 14	4802	1760113211

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMI
CA

INDIRIZZO

VIA FILIPPO TURATI 18 MILANO

TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE
DI POLIMERI LINEARI AD ALTO
PESO MOLECOLARE A STRUTTURA REGO
LARE

W. S. M. Netto f. u. h. s.
Manfredi proprio
Reg. 21439 del 59

den. 21439 del 59

Manfredi Netto
e f. u. h. s.

titolari speciali

17 FEB. 1965

di concessione



682543

Descrizione del trovato avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI POLIMERI LINEARI, AD ALTO PESO MOLECOLARE, A STRUTTURA REGOLARE"

a nome MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica (1° Complesivo alla dom. di brevetto principale N° 23.930 dep. il 24/12/59) -

Nel brevetto principale sono stati descritti nuovi polimeri lineari ad alto peso molecolare e a struttura chimica regolare dei cheteni di formula generale $R_2C = C = O$, ove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, cicloalchilico o alchilarilico.

In particolare, nel caso del dimetilchetene (ossia nel caso in cui R è un gruppo metilico) erano stati isolati due polimeri cristallini aventi un diverso spettro di diffrazione ai raggi X, un diverso spettro di assorbimento infra-rosso e diverse temperature di fusione.

Il polimero grezzo ottenuto era stato infatti frazionato, separando due diversi tipi di polimeri lineari e cristallini, ed un polimero amorfo, sfruttando le diverse solubilità dei vari polimeri in solventi organici.

I nuovi polimeri di alchilcheteni erano ottenuti, secondo il procedimento indicato nel brevetto principale, mediante catalizzatori costituiti da composti corrispondenti alla formula generale AlR_nX o da complessi di addizione di

questi composti con basi organiche contenenti ossigeno, come ad esempio eteri. Nella formula generale sopra riportata R rappresenta un gruppo alchilico, arilico, cicloalchilico, silossilico o un atomo di idrogeno, X è un alogeno, n può essere 0 o un numero intero fra 1 e 3, ed m è uguale a 3-n.

Noi abbiamo ora trovato che alti polimeri lineari cristallini, dei dialchilcheteni di formula generale $R_2C = C = O$ e, in particolare, del dimetilchetene possono essere ottenuti per polimerizzazione del monomero anche mediante catalizzatori costituiti da composti metallorganici di metalli del secondo gruppo del sistema periodico o da loro composti di addizione con basi organiche contenenti ossigeno, particolarmente eteri. Preferibilmente sono impiegati come catalizzatori di polimerizzazione i berillio dialchili, i berillio alchilmonoalogenuri (o i prodotti di associazione tra berillio dialchili e berillio diallogenuri), i magnesio dialchili, i magnesio alchilmonoalogenuri, gli zinco dialchili e gli zinco alchil alogenuri.

La polimerizzazione secondo il procedimento oggetto del presente brevetto può essere effettuata a temperature comprese tra -100° e $25^\circ C$, preferibilmente tra -80° e -10° , in presenza o in assenza di composti organici agenti come solventi. A questo scopo possono essere impiegati composti organici che non reagiscono con il monomero e non decompongono il catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione.

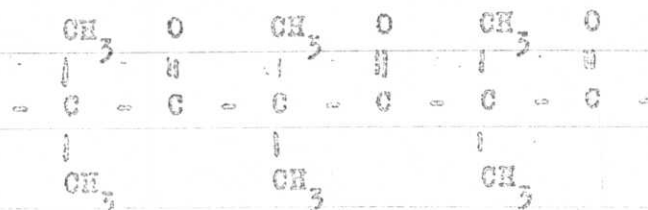
Ad esempio possono essere impiegati convenientemente gli idrocarburi alifatici o aromatici.

Con i catalizzatori suddetti la polimerizzazione del dimetilchetone, a temperature comprese tra -80° e -10°C , porta alla formazione di polimeri prevalentemente o sostanzialmente non estraibili con toluolo bollente. Come è già stato esposto nel brevetto principale, i polimeri del dimetilchetone non estraibili con toluolo bollente, sono altamente cristallini ai raggi X. L'elevata cristallinità si osserva in tale frazione già allo stato di polvere non orientata, quale proviene dall'estrazione.

Pure altamente cristallina, ma con diversa struttura reticolare, è la modificazione che si ottiene dopo fusione e raffreddamento dello stesso prodotto.

Per estrusione del polimero non estraibile con toluolo bollente, e successivo stiro, sono state ottenute fibre che risultano molto ben orientate all'esame con i raggi X. Dello studio di questo spettro di fibre è stato possibile stabilire che le macromolecole presentano, in questa modificazione, un periodo di identità di circa $8,8 \text{ \AA}$ e che nel tratto di catena corrispondente a questo periodo sono verosimilmente contenute quattro unità monomeriche. Il polidimetilchetone cristallino, non estraibile con toluolo, presenta, al microscopio polarizzatore, una temperatura di fusione di $250-255^{\circ}\text{C}$.



Le macromolecole di polidimetilchetone non estraibili con toluolo bollente possiedono sostanzialmente la struttura chimica di un poli- β -chetone, rappresentabile con la formula



Queste macromolecole si formano cioè per polimerizzazione del monomero sul doppio legame $\text{>C} = \text{C}<$ interne e per consecutivamente regolare testa-coda delle unità monomeriche che così si originano.

La struttura di questa frazione è stata da noi dimostrata per demolizione ad alta temperatura in ambiente alcalino e per riduzione dei gruppi carbonilici ad ossidrili.

g 5 di polidimetilchetone non estraibile con toluolo bollente, sono stati sospesi in una miscela di 200 cm³ di tetraidrofurano e di 20 cm³ di alcool etilico assoluto a cui era stata aggiunta una traccia di sodio metallico. La sospensione ottenuta è stata riscaldata in autoclave a scosso, per 48 ore a 180°C e per 48 ore a 260°C, sotto una pressione di azoto di circa 20 atm. Dopo questo trattamento sono stati recuperati per filtrazione g 0,8 di polimero sostanzialmente non alterato che mostrava lo stesso spettro di diffrazione ai raggi X e lo stesso spettro di assorbimento I.R. del polimero di partenza. Dal filtrato, dopo allontanamento dei


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




solventi, si sono isolati g 5,1 di un prodotto liquido bollente fino a 130°C, alla pressione di 20 mm di Hg, e g 1,9 di un liquido più alto bollente.

In base all'analisi effettuata con cromatografia in fase gassosa, la prima frazione risulta essere sostanzialmente costituita da una miscela di isobutirrato e di etile e di diisopropilchetone; oltre a questi due prodotti è stata rilevata la presenza di piccole quantità di sostanze a molto minore volatilità e presumibilmente a più elevato peso molecolare.

La frazione residua più alto bollente, del peso di g 1,9, dopo un trattamento all'ebollizione con alcoolato sodico per 90 ore, fornisce un cromatogramma in cui sono presenti i picchi corrispondenti al diisopropilchetone e all'isobutirrato di etile. Si può quindi concludere che questa frazione è un prodotto di degradazione intermedia del polidimetilchetene.

Il decorso della reazione sopra descritta, è quindi in accordo con la reattività presentata dai β -dichetoni in ambiente alcalino.

Questo polimero del dimetilchetene mostra però una eccezionale stabilità all'attacco alcalino e per procedere alla sua demolizione è necessario ricorrere a condizioni molto drastiche.

La struttura di questo polimero è stata anche confermata

per riduzione dei gruppi carbonilici con LiAlH_4 .

Sospendendo g 4,2 di polimero in 100 cm^3 di tetraidrofurano e aggiungendo 50 cm^3 di una soluzione eterica satura di LiAlH_4 , si nota un notevole svolgimento di calore e il polimero passa in soluzione nel giro di alcune decine di minuti. Dopo circa 10 ore, alla temperatura di 50°C , si distrugge con metanolo l'eccesso di LiAlH_4 e dopo evaporazione dei solventi si isolano per estrazione, con una soluzione di etere e metanolo, g 3,6 di una sostanza bianca e di aspetto vetroso, che rammollisce intorno a 70°C . Essa risulta amorfa all'esame con i raggi X, è insolubile in etere, acetone, tetracloruro di carbonio e acetato di etile, solubile in acido acetico, dimetilformamide, cloroformio, alcool etilico e in soluzioni idroalcoliche.

In base all'esame dello spettro di assorbimento I.R. si può dedurre che sono presenti solo tracce di gruppi carbonilici mentre è presente un assorbimento molto intenso a $3,02\mu$ attribuibile agli ossidrili alcolici (in quantità dell'ordine di un ossidrile per unità monomeric).

Le proprietà di solubilità in solventi polari e lo spettro di assorbimento I.R. provano che il prodotto ottenuto per riduzione del polidimetilchetene non estraibile con toluolo, è costituito sostanzialmente da lunghe sequenze del tipo



Abbiamo inoltre dimostrato che ben diversa è la struttura chimica delle frazioni polimeriche solubili in benzolo.

L'esame mediante spettrografia I.R. delle frazioni non estraibili con etere, ma estraibili con benzolo, dei polimeri del dimetilchetene, ha dimostrato che le macromolecole che costituiscono queste frazioni possiedono una struttura chimica unitaria, particolarmente quando sono state ottenute da polimeri grezzi preparati in presenza di alluminio trietile. Nello spettro I.R. di queste frazioni, sono assenti, o praticamente assenti, le bande tra $5,85$ e 6μ che erano invece molto ben rilevabili negli spettri del polimero non estraibile in toluolo.

Sono invece molto nettamente rilevabili degli assorbimenti tra $5,71$ e $5,76 \mu$ attribuibili ad aggruppamenti di tipo estere. Una struttura di tipo poliestere è anche in accordo con la trasparenza e la mancanza di massimi di assorbimento nell'ultravioletto a $0,28 - 0,30 \mu$.

Una struttura di tipo poliestere è stata da noi dimostrata mediante idrogenolisi con LiAlH_4 . A g 5 di polidimetilchetene non estraibile con etere e solubile in benzolo bollente, disciolti in 80 cm^3 di tetraidrofurano, vengono aggiunti 30 cm^3 di una soluzione eterica satura di LiAlH_4 . Si ha una reazione energica e la miscela viene mantenuta a temperatura di 25°C per circa 4 ore. Dopo avere distrutto l'eccesso di LiAlH_4 , si evaporano i solventi impiegati, si

acidifica con H_2SO_4 10% e si estrae ripetutamente con etere.

Dall'estratto eterico, per distillazione, si isolano g 4 di

un liquido oleoso incolore che si raccoglie tra 96° e $99^\circ C$

a 20 mm Hg.

L'esame mediante cromatografia in fase vapore ha dimostra-

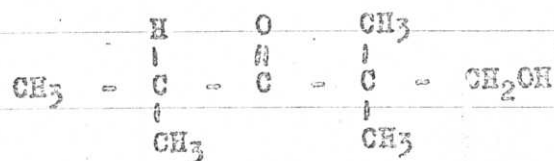
to che questa frazione è costituita per circa il 95% da un

unico individuo chimico. Quest'ultimo, in base agli spettri

I.R. e U.V., ed alla determinazione crioscopica del peso

molecolare, è risultato essere il 2,2,4-trimetil-3-cheto-

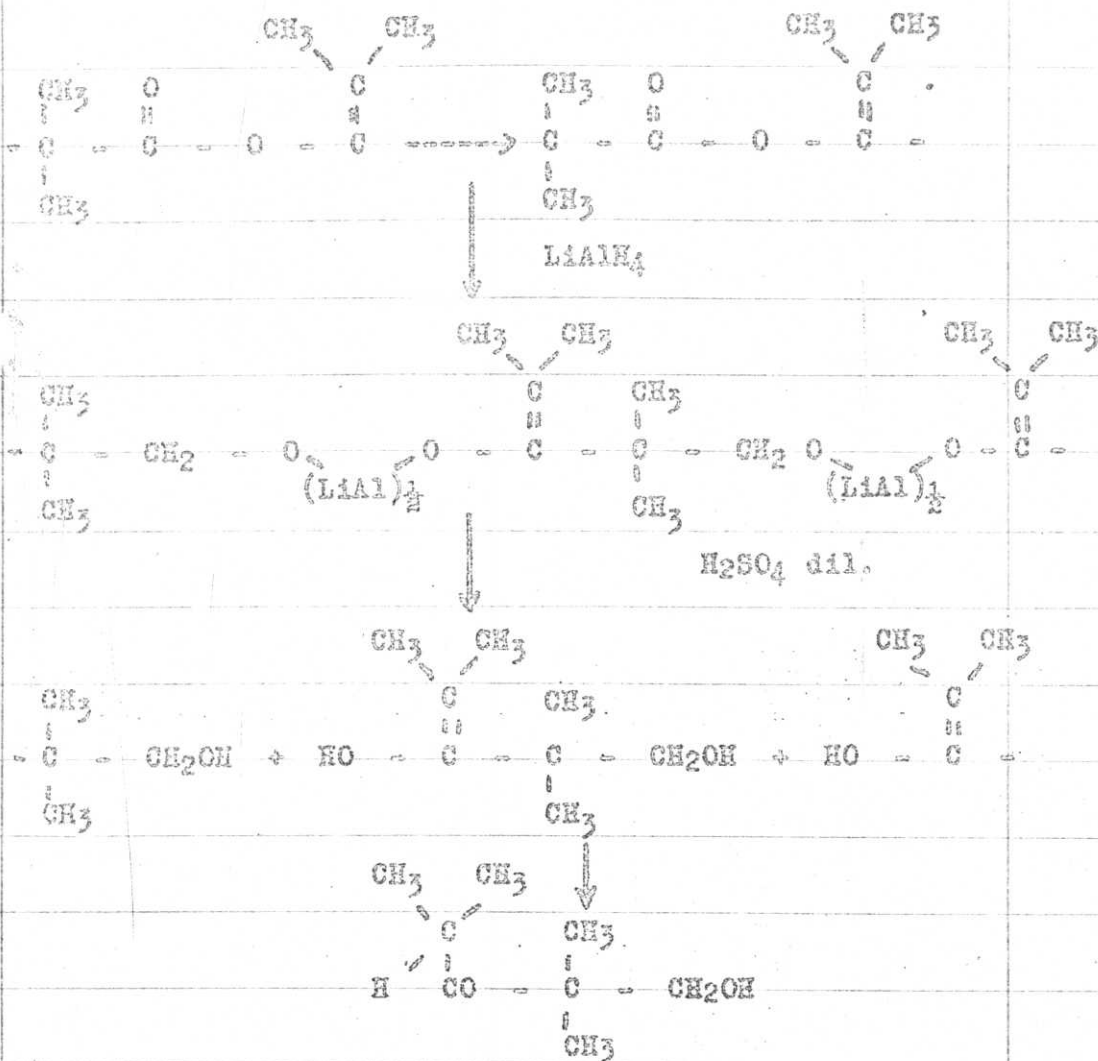
pentan-1-olo corrispondente alla formula



È ben noto che in una reazione con $LiAlH_4$ la formazione di un gruppo alcolico primario può provenire soltanto dalla riduzione di un gruppo carbossilico, mentre il gruppo carbonilico può formarsi per riarrangiamento della forma enolica salificata di un chetone.

La formazione di un chetolcol avviene quindi secondo lo schema più sotto riportato e dimostra che le macromolecole del polidimetilchetene estraibile con benzolo possiedono una struttura di tipo poliesteri in cui l'unità ripetente è formata da due unità monomeriche.

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



La frazione di polimero del dimetil chetene non estraibile con benzolo bollente, ma estraibile con toluolo, che di solito corrisponde a poche unità per cento del polimero totale ottenuto, risulta, all'esame mediante spettrografia I.R., contenere sia dei gruppi chetonici che degli aggruppamenti di tipo estere.

Per la loro struttura lineare, la temperatura di fusione non troppo elevata, e la presenza di gruppi polari nelle catene polimeriche, i polimeri cristallini del dimetilchetene, sono adatti per la preparazione di fibre tessili,

che risultano molto più facilmente tingibili che non quelle ottenute da polimeri idrocarburici.

Particolarmente adatti per la produzione di fibre tessili sono i polimeri completamente o sostanzialmente costituiti da macromolecole non estraibili con toluolo bollente, che presentano una temperatura di fusione di 240 - 250°C e che possono essere estrusi in fili senza apprezzabile decomposizione.

ESEMPIO 1

A 25 cm³ di dimetilchetene distillato di fresco e mantenuto a -80°C, si aggiunge 1 cm³ di soluzione eptanica al 10% di $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

La soluzione così ottenuta, immersa in bagno di ghiaccio e sale a -10°C, si intorbida rapidamente e dopo circa un'ora la massa è quasi completamente solida. Si versa in metanolo e dopo filtrazione ed essiccamento si isolano g 9,1 di polimero bianco, fibroso.

Il frazionamento, per estrazione con solventi bollenti in estrattore tipo Kumagawa, ha fornito i seguenti risultati:

- estratto eterico 4,5%
- estratto benzenico 11,7%
- estratto toluenico 4,3%
- residuo all'estrazione 79,5%

All'esame con i raggi X l'estratto eterico risulta amorfo, mentre il residuo all'estrazione toluenica possiede una ele-

vata cristallinità, fornendo uno spettro di diffrazione ($\text{CuK}\alpha$) praticamente uguale a quello indicato nella fig. 2 del brevetto principale.

ESEMPIO 2

Operando come descritto nell'esempio 1, in 32 cm³ di dimetilchetene disciolti in 40 cm³ di toluolo si introducono 2 cm³ di una soluzione eptanica al 10% di Be $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, mentre la temperatura è mantenuta a -55°C . La reazione è più lenta che nel caso precedente, ma dopo alcune ore la massa è solida e quasi incolore. Si isolano g 10,4 di polidimetilchetene contenente una molto elevata percentuale di macromolecole aventi struttura β -chetonica. Infatti l'estrazione con solventi bollenti in estrattore Kumagawa, dà i seguenti risultati:

- estratto eterico 2,8%
- estratto benzenico 5,1%
- estratto toluenico 4,8%
- residuo toluenico 87,8%

ESEMPIO 3

In un provettone in cui sono contenuti 0,3 cm³ di $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ disciolti in 20 cm³ di toluolo, immerso in un bagno frigorifero a -78°C , si distillano a pressione ridotta 12 cm³ di dimetilchetene. Si fa poi salire la temperatura del recipiente di reazione a -55°C . La viscosità della soluzione aumenta rapidamente e dopo una notte la massa è incolore.

Si coagula con metanolo e dopo lavaggio ed essiccamento si isolano g 6,8 di polimero bianco e fibroso.

RIVENDICAZIONI

- 1 - Procedimento per la polimerizzazione di dialchilchetoni $R_2C = C = O$ a polimeri lineari cristallini ad alto peso molecolare, secondo il brevetto principale, caratterizzato dal fatto che il monomero viene messo a contatto con catalizzatori costituiti da composti metallorganici di metalli del 2° gruppo del sistema periodico, particolarmente del berillio, magnesio o zinco, o da loro eterati.
- 2 - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il dimetilchetene e che il prodotto grezzo di polimerizzazione è liberato da eventuali polimeri amorfi non cristallizzabili in esso presenti, mediante estrazione con solventi, come acetone o etere etilico.
- 3 - Polimeri cristallini del dimetilchetene ottenuti secondo il procedimento di cui alla precedente rivendicazione.

Milano, 1 LUG. 1960

RP/cav



MONTECATINI

Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto...

M. C. - R. S. - S. C.



l'Ufficiale Registrato

[Signature]