

DI BREVETTO

N.

DI DOMANDA

ANNO

691991

22493=60

197

Ex. Amministratore

Ex. Esaminatore

Handwritten signature 'Al' and a large 'A'.

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

u 357/A

INVENZIONE INDUSTRIALE

28 AGO. 1964

ROSA

COFFICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRI	IL VERBALE	COD. BREVETTARIO	CLASS. INT.	CLASS. INT.	CLASS. INT.	CLASS. INT.	CLASS. INT.	CLASS. INT.
49 20	MILANO	A26	932730	D60	1	1	1	1	1	1

2249360

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO G. DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI OTTICAMENTE ATTIVI

ANNOT. SPEC.

PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO
N. 642036 RICHIESTO IL 23 DICEM
BRE 1960 E CONCESSO IL

5.7.62

Inv. des: Natta Giulio
Fanis Mario
Donati Mario

den. 91999 del 60

Handwritten signature 'M. Donati'.

Regolazioni speciali

16 LUG. 1965

F.to BRIANTI



22493/60

U.357/a.

691991

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri otticamente attivi"

(1° Completivo alla domanda di brevetto principale depositata

il 23/12/1960 - No. dep. verb.: 9182)

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

Il presente trovato è il primo completivo ~~alla domanda di bre~~
vetto avente il titolo: "Copolimeri di composti insaturi di
cui almeno uno avente doppi legami coniugati e procedimento
per ottenerli", depositato il 23 Dicembre 1960 ~~col numero di~~
~~deposito verbale 9182.~~ n. 642096

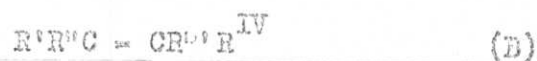
Il presente completivo si riferisce a copolimeri di derivati
di acidi insaturi, uno almeno dei quali avente doppi legami
coniugati, mostranti attività ottica e ad un procedimento per
preparare detti copolimeri.

Nella domanda di brevetto principale erano stati descritti co
polimeri tra uno o più composti compresi nella formula gene
rale (A)



in cui R_1, R_2, R_3, R_4 ed R_5 , uguali o diversi fra loro, rappre
sentano idrogeno, oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico
o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio; R è un grup
po carbossilico, carbossilico salificato ed esterificato, am
midico sostituito, o $-CN$, ed eventualmente uno o più composti

compresi nella formula (B)



in cui R^I, R^{II}, R^{III}, uguali o diversi tra loro rappresentano idrogeno oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio; R^{IV} rappresenta un gruppo carbossilico, carbossilico salificato od esterificato, ammidico, ammidico sostituito o -CN.

Come composti polimerizzabili del tipo A possono venire citati i seguenti acidi: 1-carbossi-butadiene, 1-metil-1-carbossi-butadiene, 4-metil-1-carbossi-butadiene (= acido sorbico), 1,4-dimetil-1-carbossi-butadiene (= 2-metil sorbico), 4-fenil-1-carbossi-butadiene, 1-metil-4-fenil-1-carbossi-butadiene, 4,4'-dimetil-1-carbossi-butadiene (=5metil sorbico) nonché i corrispondenti esteri (metilico, etilico, propilico, isopropilico, butilico, isobutilico, terz. butilico, amilico, isoamilico, neopentilico, cicloesilico, benzilico etc.) ed i loro sali metallici.

Quali composti polimerizzabili del tipo B citiamo i seguenti acidi: acrilico, metacrilico, crotonico, cinnamico, alfa-fenil acrilico etc., nonché i corrispondenti esteri (metilico, etilico, propilico, isopropilico, butilico, isobutilico, terz. butilico, amilico, isoamilico, neopentilico, cicloesilico benzilico etc. ed i loro sali metallici.

I copolimeri dei monomeri su citati erano stati ottenuti con l'impiego di catalizzatori anionici costituiti da certi com-

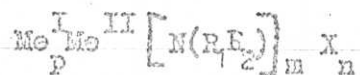
posti di metalli del I°, II° e III° gruppo del sistema perio-
dico degli elementi scelti fra

a) composti alchilici, arilici, compresi gli alchil-idruri
o alchil-alogenuri di metalli del II° gruppo, specie
Mg e Be

b) composti alchilici ed arilici di metalli del I° gruppo

c) gli idruri di metalli del I°, II°, III° gruppo

d) composti aventi la seguente formula generale:



in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arili-
ci, alchilarilici distinti o uguali o diversi tra loro oppure
formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico;

Me^{I} è un metallo alcalino, Me^{II} un metallo del I°, II° o III°
gruppo del sistema periodico e X è un idrogeno o un alogeno;

p è zero o un numero intero ed $m+n$ è uguale alla somma delle
valenze di Me^{I} e Me^{II}) oppure da eterati di detti composti.

È stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che
i predetti monomeri compresi nelle formule generali (A) e (B)

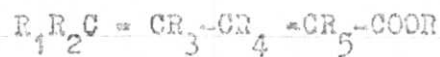
possono dar luogo a copolimeri mostranti attività ottica,

qualora vengano copolimerizzati in presenza di un catalizza-
tore delle serie predette, che possenga struttura asimmetrica

e sia usato in uno dei suoi antipodi ottici puri, o almeno no-
tevolmente arricchito.

Oggetto della presente invenzione sono quindi dei copolimeri
mostranti attività ottica tra uno o più composti compresi nel

la formula generale (A)



(in cui R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 , uguali o diversi, rappresentano idrogeno, oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio.

R rappresenta idrogeno, un gruppo alchilico o arilico, oppure un atomo di metallo), ed eventualmente uno o più composti compresi nella formula generale (B)



(in cui R^I, R^{II}, R^{III} , uguali o diversi tra loro, rappresentano idrogeno oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio.

R^{IV} rappresenta idrogeno, un gruppo alchilico o arilico, oppure un atomo di metallo).

Quali composti compresi nella formula generale (A) e nella formula generale (B) possono venire copolimerizzati a copolimeri otticamente attivi, secondo la presente invenzione, tutti quelli elencati nella domanda di brevetto principale.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento di copolimerizzazione a copolimeri otticamente attivi tra uno o più composti compresi nella formula generale (A) ed eventualmente uno o più composti compresi nella formula generale (B), procedimento caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore anionico del tipo sopra indicato (a, b, c o d) che possiede struttura asimmetrica e

MONTEDISON
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Alberto Tomba



che sia usato in uno dei suoi antipodi ottici puri o almeno notevolmente arricchito.

Particolarmente attivi quali catalizzatori si sono mostrati i composti metallo-organici del litio, particolarmente i litio alchili, quale il litio isomero (derivato dal (S)(+)-2-metil-1-clorobutano).

Il fatto di poter ottenere dei copolimeri otticamente attivi, partendo da monomeri non mostranti un'attività ottica, non era assolutamente prevedibile.

Infatti, pur essendo noti copolimeri otticamente attivi (vedi Beredjick e Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1933 (1958), essi erano sempre stati ottenuti da monomeri nella cui molecola era già presente un atomo di carbonio asimmetrico.

Nel nostro caso invece i monomeri usati non contengono centri di asimmetria ottica.

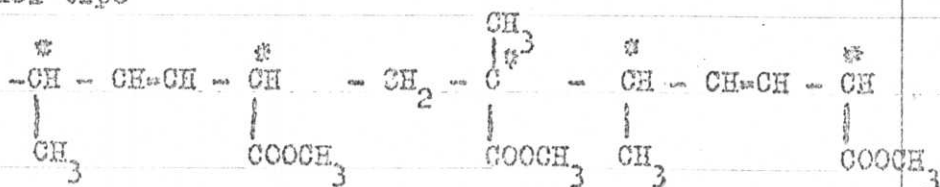
Inoltre, pur essendo noti omopolimeri di monomeri simmetrici che presentano attività ottica, non era possibile prevedere che il carattere asimmetrico di queste polimerizzazioni venisse mantenuto anche nella copolimerizzazione, nella quale, in corrispondenza dello scambio da un monomero all'altro e quindi di una variazione della struttura chimica, era possibile pensare che si verificasse pure una irregolarità di carattere stereico.

I copolimeri da noi ottenuti sia quelli del tipo A-A', che quelli del tipo A-B, hanno invece mostrato una sensibile att

vit  ottica, assolutamente al di fuori degli errori sperimentali. Si deve inoltre notare che tale attivit  non pu  essere attribuita a macromolecole di omopolimero del tipo A che si siano formate accanto al copolimero. I prodotti esaminati sono infatti tutti risultati amorfi all'esame ai raggi X e in particolare non hanno mostrato alcun picco relativo alle riflessioni dell'omopolimero di tipo A.

L'attivit  ottica osservata non pu  essere neppure imputabile nella sua totalit  all'effetto del gruppo terminale asimmetrico, a causa dell'elevato peso molecolare dei copolimeri esaminati.

Tali copolimeri posseggono una reale struttura asimmetrica dovuta agli atomi di carbonio in catena: tale struttura non deve essere attribuita unicamente alla presenza di unit  monomeriche del tipo A (che presentano, sia se considerate in s  che considerate nel corrispondente omopolimero A-A, atomi di carbonio asimmetrico) ma anche ad esempio all'alternanza di unit  di tipo B fra unit  di tipo A (A-B-A). Un copolimero metil-metacrilato-sorbato di metile presenta concatenamenti del tipo



in cui gli atomi di carbonio contrassegnati con asterisco sono asimmetrici: l'atomo asimmetrico centrale appartiene ad una unit  monomerica derivata dal metil metacrilato.

I copolimeri ottenuti secondo il presente trovato possono essere totalmente o parzialmente saponificati in ambiente alcalino, ottenendo poli sali parzialmente o totalmente solubili in acqua; da questi per acidificazione si possono ottenere poli acidi, insolubili in acqua, ma solubili, almeno parzialmente negli alcoli. Questi prodotti possono venire salificati con cationi di vari metalli o cationi organici (es. tetraalchilammonio), oppure trattati con composti organici ossidrilati o amminici poli funzionali in modo da ottenere polimeri reticolati tridimensionalmente.

Le predette funzioni di tipo acido possono venir ridotte con opportuni reagenti ad es. con LiAlH_4 oppure cataliticamente ottenendo poli alcoli o poli ammine.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

Esempio 1

g 1,9 di n-butil-sorbato (estere n-butilico dell'acido trans-trans sorbico) e g 1,9 n-butil- β -stiril-acrilato, sciolti in 20 cc di toluolo anidro, vengono copolimerizzati sotto azoto in presenza di 3 mmoli di litio-iso-amile (ottenuto da (S) (+)-2-metil-1-cloro-butano avente $[\alpha]_D^{20} = +1,65$ e litio metallico in etere di petrolio), alla temperatura di -40°C e per la durata di 3 h.

Si ottengono g 1,4 di polimero amorfo avente $[\alpha]_D^{20} = +0,60$.

Esempio 2

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di n-butil-sorbato e 1,9 g

di metil-metacrilato in presenza di 2 mmoli di litio-iodo-
lo. T = -40°C durata 3 h. Si ottengono g 0,94 di polimero
amorfo avente $[\alpha]_D^{20} = +0,25$.

Oltre agli impieghi dei quali si fa riferimento al brevetto
principale, i copolimeri otticamente attivi, secondo il pre-
sente trovato, possono trovare applicazione nella fabbrica-
zione di filtri, sostanze assorbenti e resine di scambio
ionico capaci di separare per assorbimento selettivo sostan-
ze otticamente attive da soluzioni dei racemi.

Inoltre è possibile ottenere con esse elementi di ottica
(prismi, lenti, ecc.) aventi caratteristiche particolari, in
relazione al potere rotatorio della luce dei componenti, ed
atti ad impieghi particolari nel campo scientifico e tecnico.

RIVENDICAZIONI

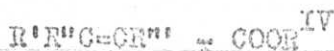
1. Copolimeri mostranti attività ottica, tra uno o più com-
posti compresi nella formula generale



in cui R_1, R_2, R_3, R_4 o R_5 , uguali o diversi, rappresen-
tano idrogeno, oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico
o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio;

R rappresenta idrogeno, un gruppo alchilico e arilico, op-
pure un atomo di metallo,

ed eventualmente uno o più composti compresi nella formu-
la generale



in cui R^I , R^{II} , R^{III} , uguali o diversi tra loro, rappresentano idrogeno oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio;

R^{IV} rappresenta idrogeno, un gruppo alchilico o arilico, oppure un atomo di metallo.

2. Copolimeri cristallini secondo rivendicazione 1.
3. Copolimeri amorfi secondo rivendicazione 1.
4. Copolimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 o 3, in cui R_1 è un gruppo metilico o fenilico.
5. Copolimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 o 3, in cui R_2 , R_3 , R_4 e R_5 sono atomi di idrogeno.
6. Copolimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 o 3, in cui R^I e R^{II} sono atomi di idrogeno.
7. Copolimeri secondo rivendicazioni 1, 2 o 3, 4, 5 e 6 in cui R^{III} è un atomo di idrogeno oppure un gruppo metilico.
8. Copolimeri secondo rivendicazioni 1, 2 o 3, 4 a 7, in cui R e R^{IV} , uguali o diversi, rappresentano un radicale alchilico o arilico, eventualmente sostituito, contenente da 1 a 16 atomi di carbonio.
9. Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra butil- β -stirilacrilato o butil-sorbato.
10. Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra butil-sorbato e metil-metacrilato.
11. Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra gli acidi sorbico e beta-stirilacrilico.

12. Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra gli acidi sorbico e metacrilico.

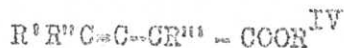
13. Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra i sali potassici dell'acido sorbico e dell'acido beta-stiril acrilico.

14. Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra i sali potassici dell'acido sorbico e dell'acido metacrilico.

15. Procedimento di copolimerizzazione tra uno o più composti compresi nella formula generale



in cui R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 hanno il summenzionato significato, ed eventualmente uno o più composti compresi nella formula generale



in cui R^I, R^II, R^{III} ed R^{IV} hanno il summenzionato significato, procedimento caratterizzato dal fatto che viene ef-

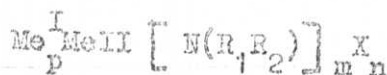
ettuato in presenza di catalizzatori anionici otticamente attivi costituiti da certi composti di metalli del I°, II° e III° gruppo del sistema periodico scelti fra:

a) composti alchilici, arilici, compresi gli alchiliduri e alchil-alogenuri di metalli del II° gruppo, specie Mg e Be;

b) composti alchilici e arilici di metalli del I° gruppo;

c) gli idruri di metalli del I°, II° e III° gruppo;

d) composti aventi la seguente formula generale:



(in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti eguali o diversi tra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico; Me^I è un metallo alcalino, Me^{II} un metallo del I°, II° o III° gruppo del sistema periodico e X è un idrogeno o un alogeno; p è zero o un numero intero ed mpn è uguale alla somma delle valenze di Me^I e Me^{II}).

16. Procedimento per copolimerizzazione secondo rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito da un litio alchile otticamente attivo.
17. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che quale litio alchile viene impiegato il litio iso-amile.
18. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazioni 15 a 17, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -120° e $+80^\circ C$, preferibilmente tra -80° e $+20^\circ C$.
19. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente, o una miscela di solventi, inerte rispetto al catalizzatore.
20. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione

ne 19, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un idrocarburo alifatico o aromatico.

21. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 20, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato eptano o toluolo.

22. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 20, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un etere.

23. Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 22, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato il dietilere.

24. Materiali termoplastici secondo rivendicazioni 1 a 14

25. Materiali termoindurenti secondo rivendicazioni 1 a 14

26. Fili, fibre e pellicole secondo rivendicazione 24.

27. Lemine, oggetti stampati ed altri manufatti secondo rivendicazioni 24 e 25.

28. Adesivi contenenti copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 14.

29. Assorbenti selettivi, letti filtranti e resine scambiatrici di ioni contenenti copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 14.

GC/SC - Milano, 30 DIC. 1960



l'Ufficiale Rogante

[Firma manoscritta]
12

[Firma manoscritta]