

N°

DI BREVETTO

N.

DI DOMANDA

200

ANNO

686875

1346-01

Es. Amm.

Esaminatore



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

INVENZIONE INDUSTRIALE

U 351/A

8 OTT. 1960

USA

26.1.61

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA						G B	T B
				G	M	ANNO	H	M			
134661	49 MILANO	A	992926	1	6	1	1	1	9	1	1
	20 49										

TITOLARE

MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO G. DONEGANI NN. 1 2
MILANO

TITOLO

POLIMERI OTTICAMENTE ATTIVI E
PROCEDIMENTO PER OTTENERLI

ANNOT. SPEC.

PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO
N. ~~8533~~ RICHIESTO IL
30 NOVEMBRE 1960 E CONCESSO
IL

14.6.62

1) C
Al
n. 6
richi
30
concessa
14 giug
Alla
del
II
PRI
con
(firma)

Ing. Gengeli, Natta figlio
Favio Mario
Donato Mario
Bressan furcolo

Annotazioni speciali

Mario Natta

Data di concessione

18 MAR 1965

IL DIRET

686875

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimeri otticamente attivi e procedimento per ottenerli"

(1° Completivo alla domanda di brevetto principale depositata il 30/11/1960 - No.deposito provv. 8539)

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

La presente domanda è il primo completivo alla domanda di brevetto depositata il 30 Novembre 1960 ed avente il numero di deposito provvisorio 8539 dal titolo: "Polimeri otticamente attivi e procedimento per ottenerli".

I polimeri otticamente attivi secondo i procedimenti descritti nella domanda di brevetto principale sono ottenuti da monomeri che non posseggono centri di stereoisomeria di tipo ottico; detti procedimenti erano basati sull'impiego di catalizzatori otticamente attivi di tipi diversi. Così ad esempio sono stati ottenuti dei polimeri di sorbati alchilici polimerizzando in presenza di sistemi catalitici di tipo anionico, costituiti da un composto metallorganico contenente gruppi alchilici otticamente attivi. Inoltre vennero ottenuti dei polimeri otticamente attivi con processi di polimerizzazione di tipo cationico, come ad esempio i polimeri del benzofurano ottenuti con catalizzatori preparati complessando dei catalizzatori che promuovono stereospecificamente la polimerizzazione dei vinil-eteri (ad esempio il trifluoruro di boro, gli

alogenuri di alluminio alchile) con composti otticamente attivi, quali gli eteri asimmetrici o gli ioduri o i canfosolfonati di ammonio tetrasostituito asimmetrici.

I catalizzatori indicati nel brevetto principale fornivano dei polimeri otticamente attivi, che possedevano, nel caso dei polimeri del benzofurano, un potere rotatorio specifico dell'ordine di grandezza del grado.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente che facendo reagire dei composti (A) che promuovono in modo stereospecifico la polimerizzazione dei vinil eteri, con composti organici otticamente attivi (B) contenenti gruppi funzionali reattivi rispetto a (A), si ottengono sistemi catalitici la cui attività nella sintesi asimmetrica risulta notevolmente superiore a quella dei catalizzatori indicati nel brevetto principale (ad esempio ottenuti complessando l'alluminio dicloro monostile con lo ioduro di (-) metil-butil-benzil-fenil-ammonio.)

Un oggetto della presente invenzione è quindi un procedimento di polimerizzazione di alchenileteri ciclici a polimeri aventi un'elevata attività ottica, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un sistema catalitico ottenuto facendo reagire un composto (A) atto a promuovere in modo stereospecifico la polimerizzazione dei vinil eteri, con un composto organico (B) avente attività ottica e contenente almeno un gruppo funzionale reattivo rispetto al composto (A).

Il metodo di polimerizzazione consiste più particolarmente nella formazione del sistema catalitico asimmetrico, che può essere solubile o parzialmente insolubile per miscelamento di una soluzione o sospensione dei due componenti di tipo (A) e (B) in un solvente inerte, ad esempio toluolo. Tale miscelamento può avvenire ad una temperatura compresa tra -120°C e $+150^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -100°C e $+20^{\circ}\text{C}$.

La polimerizzazione viene generalmente condotta in presenza di solventi inerti, ad esempio toluolo, ed a temperatura compresa fra $+50$ e -150°C , preferibilmente fra -50 e -120°C secondo metodi già descritti nella domanda di brevetto principale.

Un ulteriore oggetto del presente trovato sono i polimeri degli alchenileteri ciclici ottenuti con il suddetto procedimento.

Il potere rotatorio dei polimeri ottenuti secondo il presente trovato, ad esempio del benzofurano, sono risultati diverse decine di volte superiori a quelli ottenuti secondo il procedimento oggetto della domanda di brevetto principale.

L'elevata attività ottica osservata (generalmente superiore a 30°) può essere messa in relazione con una struttura di isotattica del polimero, poichè una tassi di tipo sindiotattico, nel caso di polimeri testa-coda, porterebbe a prodotti inattivi.

E' da tener presente che i polimeri stereoregolari di tipo

di-isotattico finora noti, ottenuti per polimerizzazione di alchenil eteri o di β -clorovinil eteri non ciclici, presentano per la catena principale una conformazione spiralizzata allo stato solido cristallino.

E' infatti noto che nei polimeri ottenuti da monomeri non ciclici otticamente attivi, la presenza di un gruppo asimmetrico nella catena laterale induce un senso di spiralizzazione preferenziale nella catena principale, con un notevole esaltazione nel potere rotatorio del polimero, rispetto a quello riscontrato in composti a basso peso molecolare di struttura simile.

L'attività ottica dovuta al senso di spiralizzazione indotta dal costituente laterale è una proprietà che tende però a scomparire nel tempo quando si elimini il costituente laterale asimmetrico. Essa diminuisce inoltre nel passaggio del polimero dallo stato solido allo stato fuso, o in soluzione ed anche con l'aumentare della temperatura.

Nei polimeri del benzofurano, ottenuti per apertura del doppio legame stilbenico dell'anello furanico, si hanno, come già descritto nella domanda di brevetto principale, due atomi di carbonio asimmetrico in catena per ciascuna unità monomerica (e cioè ogni atomo di carbonio della catena principale risulta asimmetrico).

Per questo motivo nei polimeri oggetto della presente invenzione il senso di spiralizzazione è necessariamente determinato

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Montecatini



to della configurazione degli atomi di carbonio asimmetrici della catena principale accompagnati da una esaltazione della attività ottica.

Il coefficiente di temperatura di $[\alpha]_D$ risulta leggermente positivo, a conferma della stabilità di configurazione del polimero.

I più attivi catalizzatori che permettono di ottenere questa elevata attività ottica sono stati preparati per reazione del mono- o di-cloruro di alluminio alchile e composti organici otticamente attivi aventi gruppi reattivi rispetto al composto metallorganico usato, quali ad esempio alcoli, acidi, ossiacidi, ammino acidi, cheto acidi, acidi solfonici, zuccheri o sostanze naturali di natura più complessa contenenti atomi di ossigeno o di azoto quali certi alcaloidi, vitamine, composti terpenici o da essi derivati, ecc.

Elenchiamo qui di seguito a solo titolo illustrativo composti appartenenti alle classi precedenti impiegabili con successo nel presente trovato: alcool isoamilico, mentolo, borneolo, isoborneolo, acido isovalerianico, acido canforico, acido mentancarbossilico, alanina, β -fenil alanina, acido glutammico, cisteina, glucosio, lattosio, arabinosio, acido canfor solfonico, brucina, stricnina, cinchonina, acido ascorbico, canfora ecc.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

Esempio 1

0,15 cm³ di $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ vengono aggiunti a temp. ambiente ad una sospensione di 0,047 g di (-) β -fenil alanina in 30 cm³ di toluolo. Dopo 15 minuti si raffredda a -75°C e si aggiungono gradualmente in 5 minuti 1,95 g di benzofurano sciolti in 5 cm³ di toluolo. Dopo 20 h si coagula il polimero con metanolo, si filtra e si purifica 2 volte per dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metanolo.

Rese g 0,77. $\alpha_D = -2,65$ in benzolo al 2.0% (1-4)

$[\alpha]_D = -33,1$ $[\eta]_D = -39,1$

Esempio 2

In modo identico si polimerizzano 3,2 g di benzofurano in presenza di 0,68 cc di $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ e 0,11 g di acido canforasolfonico marcato nel gruppo solfonico con S³⁵ (e avente attività di 900.000 c/m, misurati al Geiger-Müller a finestra sottile).

Si ottengono g 2,9 di polimero

$\alpha_D = -0,68$ in CHCl_3 al 4,7% (1 - 4)

$[\alpha]_D = -3,6$ $[\eta]_D = -4,3$.

La radioattività del polimero è praticamente nulla (10 c/m).

Esempio 3

In modo simile si polimerizzano 3,0 g di benzofurano in presenza di un catalizzatore preparato a -75°C da 0,5 cm³ di $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ e 0,35 g di (-) brucina.

Si ottengono 1,16 g di polimero, avente $\alpha_D = +0,47$ in benzolo al 4,2% (1-4). $[\alpha]_D = +2,8$ $[\eta]_D = +3,3$.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di polimerizzazione di alchenileteri ciclici a polimeri aventi attività ottica, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un sistema catalitico ottenuto facendo reagire un composto (A) atto a promuovere in modo stereospecifico la polimerizzazione dei vinileteri, con un composto organico (B) avente attività ottica e contenente almeno un gruppo funzionale reattivo rispetto al composto (A).
2. Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che quale alcheniletere viene impiegato il benzofurano.
3. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura fra -150° e $+50^{\circ}\text{C}$.
4. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 3, effettuato ad una temperatura compresa tra -50 e -120°C .
5. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente inerte.
6. Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato il toluolo.
7. Sistema catalitico, atto a promuovere la polimerizzazione di alchenileteri a polimeri otticamente attivi, ottenuti facendo reagire un composto (A), atto a promuovere in modo

do stereospecifico la polimerizzazione dei vinil eteri, con un composto organico (B) avente attività ottica e contenente almeno un gruppo funzionale reattivo rispetto al composto (A).

8. Sistema catalitico secondo rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che la reazione tra il composto (A) ed il composto (B) viene effettuato ad una temperatura compresa tra -120°C e $+150^{\circ}\text{C}$.
9. Sistema catalitico secondo rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata tra -100°C e $+20^{\circ}\text{C}$.
10. Sistema catalitico secondo rivendicazioni 7 e 9, caratterizzato dal fatto che è solubile o parzialmente solubile in un solvente inerte.
11. Sistema catalitico secondo rivendicazioni 7 e 10, in cui quale composto (A) viene impiegato l'alluminio dicloruro mono-etile.
12. Sistema catalitico secondo rivendicazioni 7 e 11, in cui quale composto (B) viene impiegata la $(-)\beta$ -fenil alanina.
13. Sistema catalitico secondo rivendicazioni 7 e 11, in cui quale composto (B) viene impiegata la $(-)$ brucina.
14. Sistema catalitico secondo rivendicazioni 7 e 11, in cui quale composto (B) viene impiegato l'acido canforsolfonico.
15. Polimeri di alchenil eteri mostranti attività ottica.

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Attilio Fontana

16. Polimero del benzofurano secondo rivendicazione precedente.
to.

GC/ac. - Milano, 26 GEN. 1961



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Montecatini

Alberto Biondi



L'Ufficiale Rogante

[Handwritten signature]