

1950 1.01	N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO	Es. Appello	Es. Terzo
	683008	14270-61	218		



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

INVENZIONE INDUSTRIALE U 394

1 FEB. 1965

REG. 1

Esaminatore
No. 3210/1965
A
A
A

N. BREVETTO	CANTONE	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PER REG. (SE. DOTTOR)														
					G	M	ANNO	H	M	S	D	E	C	A					
1427061		MILANO	15 20 15	A15223	18	6	11	11	13										

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA INDUSTRIA MINERALE E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

POLIMERI AD ALTA REGOLARITA DI STRUTTURA

Inventori designati: *Natta Giulio*
Donati Mario
Farina Mario

1 di esteri di acidi insaturi con alcoli insaturi e procedimenti per la loro preparazione

Annotazioni speciali

20 FEB. 1965

Data di concessione

--	--	--	--	--	--



14210/01

U.394

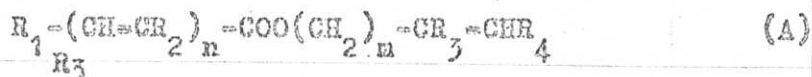
Descrizione del trovato avente per titolo:

(1)
"Polimeri ad alta regolarità di struttura"

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

68503

Il presente trovato si riferisce a polimeri ad alta regolarità di struttura di esteri, di acidi insaturi con alcoli insaturi, del tipo



in cui R_1 , R_2 ed R_4 uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici, cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio, n è un numero intero che può valere 1 o 2, R_2 essendo un atomo di idrogeno quando $n = 2$, m è un numero intero compreso fra 0 e 6.

I polimeri oggetto del presente trovato sono derivati dai monomeri sopra descritti per polimerizzazione sul doppio legame (quando $n=1$), o sul sistema di doppi legami coniugati (quando $n=2$), del residuo acido dell'etero. Essi presentano una struttura lineare testa-coda, e posseggono almeno un costituente laterale costituito dal residuo alcossicarbonilico insaturo. La presenza di tale insaturazione, rilevata all'esame I.R., dimostra che i polimeri ottenuti dai monomeri compresi nella formula generale (A) con i metodi di polimerizzazione descritti nel presente trovato, non sono a struttura ciclica, contrariamente a quanto

spesso accade con monomeri aventi più di una funzione insatura non coniugata.

Fra i monomeri compresi nella formula generale (A) che possono essere impiegati secondo il presente trovato citiamo a titolo esemplificativo, ma non limitativo gli esteri degli acidi acrilico, metacrilico, crotonico, cinnamico, pentadienoico, sorbico, beta-stiril acrilico allilico con gli alcoli vinilico, metallico, col 3-butenolo-1, col 4-pentenolo-1 ecc.

Un secondo oggetto del presente trovato consiste in un metodo di polimerizzazione di detti monomeri. Tale metodo consiste nel far avvenire la polimerizzazione in presenza di un catalizzatore di tipo anionico a bassa temperatura, compresa fra -120° e $+20^{\circ}\text{C}$, preferibilmente fra -70° e -20°C .

I catalizzatori più indicati sono compresi nelle seguenti classi:

(I) composti metallorganici di metalli appartenenti al I gruppo del sistema periodico di Mendelejeef, in particolare litio alchili e litio arili (es. litio butile, litio fluorenile ecc.)

(II) composti metallorganici di metalli del II gruppo, compresi i monoalogenuri metallorganici, in particolare arili alogenuri di magnesio (es. bromuro di fenil magnesio)

(III) composti aventi legami metallo-azoto compresi nella formula generale



in cui R^I e R^{II} sono gruppi alchilici, cicloalchilici, ari-
lici, alchilarilici uguali o diversi fra loro, oppure for-
mano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico,
Me^I è un metallo alcalino, Me^{II} è un metallo del I, II,
III gruppo del sistema periodico, X è un idrogeno o un alo-
geno, r è zero o un numero intero e s + t (ciascuno dei qua-
li è un numero intero) è uguale alla somma delle valenze
di Me^I e Me^{II}.

(IV) complessi ottenuti unendo i composti di cui ai punti
I, II e III con basi di Lewis, in particolare ateri ed am-
mine terziarie.

La polimerizzazione può essere condotta in presenza o meno
di solventi. Questi possono essere inerti rispetto al siste-
ma catalitico, ad esempio idrocarburi (toluolo, eptano, ecc.)
oppure può essere usato come solvente un eccesso di complessante (ad esempio di etil etere).

La regolarità di struttura dei polimeri oggetto del presen-
te trovato è dimostrata dai dati delle indagini chimico-fi-
siche.

Alcuni dei polimeri descritti risultano cristallini all'e-
same ai raggi X anche allo stato di polveri grezze non orien-
tate. Tale cristallinità aumenta con i processi di ricottu-
ra e orientamento.

Ad esempio il poliacrilato di allile presenta una struttu-

ra isotattica con la catena principale avvolta ad elica
avente un passo 3:1 ed un periodo di identità di $\approx 6,5 \text{ \AA}$.
Pure cristallini risultano i polimeri ottenuti dai acba-
ti di metallile e di 4 pentenile, nei quali è stato rico-
nosciuto con l'esame I.R. un concatenamento 1,4-trans.
Anche dal solo esame I.R. è possibile riconoscere la re-
golarità di struttura dei polimeri oggetto del presen-
te trovato. Il polimetacrilato di allile ottenuto in
presenza di litio butile, ad es. non mostra una banda di
assorbimento attorno a $9,3 \mu$, presente normalmente nei
poli metacrilati sindiotattici e atattici.
Se si applica il metodo empirico di calcolo citato da
W.E. Gosde et al J. Poly Scie. 46, 317 (1960) per deter-
minare la struttura sterica dei poli metacrilati, si
ottiene per il polimero ora descritto un valore di 26-27,
cui corrisponde una struttura isotattica.
Dal punto di vista chimico, i polimeri oggetto del presen-
te trovato sono caratterizzati dalla presenza di una in-
saturazione notevolmente reattiva nella catena laterale
alossicarbonilica. E' perciò possibile operare delle mo-
difiche sul polimero, usando i tipici reattivi del doppio
legame C=C (ad es. Cl_2 , Br_2 , H_2 , peracidi, O_3 , ecc.).
Essi si comportano di per sé come dei polimeri termoplasti-
ci, che possono essere stampati più volte (il processo
di fusione essendo reversibile) estrusi in fibre orientabili

MONTEDISON
Società Anonima per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Ferrar



per stirco, e subire la comune lavorazione dei polimeri termostoplastici, sia per fusione che da soluzione.

Su questi manufatti è poi possibile far avvenire la reticolazione, modificando notevolmente le caratteristiche del prodotto, soprattutto per quanto riguarda la solubilità, resistenza al riscaldamento, la durezza, la resilienza, ecc.

Tali processi di reticolazione possono essere accelerati o ritardati con opportuni accorgimenti e possono essere eseguiti secondo le diverse tecnologie note, impiegando iniziatori di natura radicalica, radiazioni ecc. /o in presenza di altri monomeri e/o di cariche.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi

ESEMPIO 1

In un provettone asciutto, si introducono sotto azoto 4,5 g di sorbato di metilile e 20 cm³ di toluolo anidro. Si raffredda a -70°C e si introducono 5 millimoli di litio butilico. Si agita fortemente e si porta la temperatura del bagno a -50°C. Si mantiene a -50^o/₂ - -30°C per 60 h. Dopo coagulazione con metanolo, filtrazione ed essiccamento a freddo sotto vuoto, si ottengono 0,5 g di polimero cristallino.

ESEMPIO 2

Si opera come in 1, ma con g 2,8 di sorbato di 4 pentenile, 2 millimoli di litio butilico e 15 cm³ di toluolo. Dopo 4 ore

a -50°C si interrompe la polimerizzazione con metanolo. Si ottengono 1,52 g di polimero cristallino.

ESEMPIO 3

Si opera come in 2, ma con 3 g di acrilato di allile. Dopo 40 h si sono ottenuti 0,53 g di polimero cristallino, avente punto di fusione di circa 91°C .

ESEMPIO 4

Si opera come in 2, ma con 2,7 g di metacrilato di allile. Dopo 12 h si ottengono 2,1 g di polimero.

ESEMPIO 5

Ad una sospensione toluenica (10 cm^3) di 0,5 g di bromuro di fenil-magnesio, esente da etere, si aggiungono 2,7 g di metacrilato di allile a -70°C . Dopo 1 h si ottengono 0,5 g di polimero.

ESEMPIO 6

Ad una sospensione di 5 millimoli di litio dietil amido in 20 cm^3 di eptano, si aggiungono 2,7 g di metacrilato di allile. Dopo 12 ore, si ottengono 1,15 g di polimero.

ESEMPIO 7

Si opera come in 4, ma usando come catalizzatore un complesso 1:1 fra litio butile e tetraidrofuro (3,5 millimoli). Dopo 12 ore si ottengono 1,52 g di polimero.

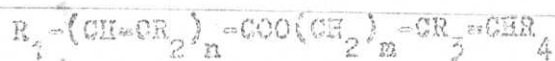
ESEMPIO 8

Si opera come in 1, ma con 0,9 g di acrilato di allile, 5 cm^3 di toluolo e 1 millimole di complesso 1:1 fra litio

butile e tributil-ammine. Dopo 12 ore si ottengono g 0,18 di polimero cristallino.

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

- 1) Polimeri ad alta regolarità di struttura da esteri di acidi insaturi con alcoli insaturi del tipo



in cui R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 eguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici, cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio, n un numero intero che può valere 1 o 2; R_2 essendo H quando $n=2$, ed m è un numero intero compreso fra 0 e 6.

- 2) Polimeri secondo la rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto di essere cristallini.

- 3) Polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 , R_2 ed R_3 uguali e diversi sono atomi di idrogeno oppure radicali metilici e fenilici ed R_4 rappresenta un atomo di idrogeno.

- 4) Poliacrillato di metallile secondo la rivendicazione 2, avente un concatenamento 1,4 trans.

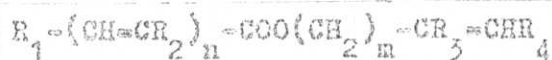
- 5) Poliacrillato di 4-pentenile secondo la rivendicazione 2, avente un concatenamento 1,4-trans.

- 6) Poli acrilato di allile secondo la rivendicazione 1, avente il periodo di identità 6,5 Å

- 7) Polimetacrilato di allile secondo la rivendicazione 1

- 8) Procedimento di polimerizzazione, e polimeri ad alta

regolarità di struttura, di esteri, di acidi insaturi con alcoli insaturi, del tipo



in cui R_1, R_2, R_3 ed R_4 hanno il suddetto significato, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene ad una temperatura compresa tra -120° e $+20^\circ C$ in presenza di un catalizzatore scelto nel gruppo costituito da

- (a) composti metallorganici di metalli appartenenti al I gruppo del sistema periodico di Mendelejeef, in particolare litio alchili e litio arili
- (b) composti metallorganici di metalli del II gruppo, compresi i monoalogenuri metallorganici, in particolare aril alogenuri di magnesio
- (c) composti aventi legami metallo-azoto compresi nella formula generale



in cui R' e R'' sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici uguali o diversi fra loro, oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico, Me^I è un metallo alcalino, Me^{II} è un metallo del I, II, III/del sistema periodico, X è un idrogeno o un alogeno, x è zero o un numero intero e y, z, t (ciascuno dei quali è un numero intero) è uguale alla somma delle valenze di Me^I ed Me^{II}

MONTECATTINI
Istituto per lo studio della Chimica
Antonio Favini

- (4) complessi ottenuti unendo i composti di cui ai punti I, II e III con basi di Lewis, in particolare eteri ed ammine terziarie.
- 9) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che viene effettuata ad una temperatura compresa tra -70° e -20°C .
- 10) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il litio butile
- 11) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il bromuro di fenil magnesio.
- 12) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il litio dietilamide
- 13) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il complesso formatosi trattando il litio butile con tetraidrofurano.
- 14) Procedimento di polimerizzazione secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il complesso formatosi trattando il litio butile con tributillamina.
- 15) Procedimento secondo le rivendicazioni 8 a 14, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di

un solvente idrocarburico scelto nel gruppo equisaturo
te in eptano e toluolo.

16) Composizioni polimeriche contenenti polimeri di cui
alla rivendicazione 1

17) Materiali termoplastici contenenti polimeri di cui
alla rivendicazione 1

18) Fibre, film ed altri manufatti contenenti materiali
termoplastici di cui alla rivendicazione 17

19) Materiali termoindurenti contenenti polimeri secondo
rivendicazione 1

20) Vulcanizzati di polimeri di cui alla rivendicazione 1.

(*) A pagina 5, riga 10, dopo "ecc." inserire:

"questi processi possono venire effettuati sui polimeri
tal quali"

GG/fg Milano, 1 AGO. 1961



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto Maria *Alberto Maria*



L'Ufficiale Rogante

1) A pagina 1, riga 2, dopo la parola: struttura, aggiungere:

"di esteri di acidi insaturi con alcoli insaturi" e procedi
mento per la loro preparazione

Per approvazione:

Milano, 26/6/1962

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Ferrero

Luigi Scapellato