

660421

14326-61

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

20 OTT. 1962

RIBON

Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezione
Esaminatore	Esaminatore	
219	<i>Albo</i>	C
	<i>Albo</i>	
U 395	<i>A</i>	

CODICE CANTONE COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA						
				G	M	ANNO	I	M	B	
61	15 MILANO		A15279	38	6	11	10	9		
	20 15									

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

COPOLIMERI DA ESTERI DI ACIDI
INSATURI

Tietà

*Inventori designati: esatta Giulio,
Donati Mario e
Farina Mario
e procedimento per preparare gli
Stem*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

MICRO-FILM
il 1 OTT. 1964
N. 3351

15 FEB. 1964

IL DIRETTORE

P. Jo MARCHETTI



U. 395

Descrizione del trovato avente per titolo:

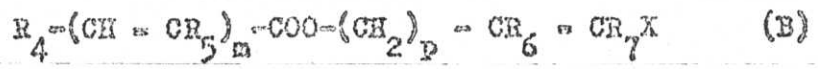
" Copolimeri da esteri di acidi insaturi a nome: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

*Il procedimento fu ottenuto
gl. Stern*

Il presente trovato si riferisce a copolimeri fra uno o più esteri di acidi insaturi, del tipo (A)



(in cui R₁ ed R₂ uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici o cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio; R₃ rappresenta un radicale alchilico, arilico o cicloalchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio ed n è 1 oppure 2; R₂ essendo un atomo di idrogeno quando n=2) ed uno o più esteri, di acidi insaturi con alcoli insaturi, del tipo (B).



(in cui R₄, R₅, R₆ ed R₇ uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici o cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio; X rappresenta un atomo di idrogeno oppure di alogeno, m è 1 oppure 2; p è un numero intero compreso fra 0 e 6; R₅ essendo un atomo di idrogeno quando m = 2.

Detti copolimeri hanno una struttura lineare costituita da una ripetizione con distribuzione statistica (dipendente dai rapporti di reattività dei due monomeri) di unità monomeri-

che derivate da (A) e (B) per addizione sul doppio legame o sul sistema di doppi legami coniugati del residuo acido del monomero. Essi presentano inoltre, oltre all'insaturazione in catena, presente quando i numeri n ed m nella formula dei due monomeri sono uguali a 2, una insaturazione nella catena laterale dovuta alla presenza di un gruppo alcossi carbonilico insaturo derivante dal monomero (B). La presenza di tale insaturazione, rilevata all'esame I.R., dimostra che le unità monomeriche derivate dal monomero (B) con i metodi di polimerizzazione qui descritti, non sono a struttura ciclica, contrariamente a quanto spesso accade con i comuni metodi di polimerizzazione noti.

Tra i monomeri del tipo (A) citiamo a titolo esemplificativo, ma non limitativo gli esteri metilico, etilico, propilico, isopropilico, butilico, isobutilico, terziario butilico, amilico, isoamilico, benzilico, cicloesilico, dei seguenti acidi acrilico, metacrilico, crotonico, cinnamico, pentadienico, sarbico, beta-stiril acrilico ecc.

Tra i monomeri del tipo (B) citiamo gli esteri degli acidi acrilico, metacrilico, crotonico, cinnamico, pentadienico, sarbico, beta-stiril acrilico con gli alcoli vinilico, allilico, metallilico, 3-cloro-allilico, col 3-butenolo-1, col 4-penteno-1 ecc.

Possano venir usati secondo il presente ritrovato anche più di un monomero del tipo (A) e/o più di un monomero del tipo

(B), ottenendo in tal caso terpolimeri o polimeri più complessi. La miscela dei monomeri può avere qualunque composizione compresa fra 0 e 100% (esclusi) : per quantità di comonomero molto piccole, il copolimero può essere considerato come un polimero modificato, avente le caratteristiche fondamentali del polimero del monomero presente in quantità prevalente (in genere monomero del tipo (A)), ma avente pure alcune proprietà, in particolare una insaturazione laterale di notevole reattività, dovute alla presenza di unità monomeriche derivate dal secondo monomero (ad esempio di tipo (B))².

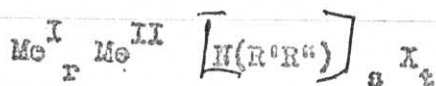
Un ulteriore oggetto del presente trovato è un metodo di copolimerizzazione di monomeri del tipo (A) e (B) prima descritti. Tale metodo consiste nel far avvenire la polimerizzazione a bassa temperatura, compresa fra -100° e $+20^{\circ}$, preferibilmente fra -70 e -20°C , in presenza di un catalizzatore anionico, scelto nel gruppo consistente da:

a) composti metallorganici di metalli appartenenti al I° gruppo del sistema periodico di Mendeleeff, in particolare litio alchili e litio arili (es. litio butile, litio fluorenilo ecc.);

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

c) composti aventi legami metallo-azoto compresi nella

formula generale



in cui R^a e R^b 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 gruppo del sistema periodico. X è un idrogeno o un alogeno, r è zero o un numero intero e s + t (ciascuno dei quali è un numero intero) è uguale alla somma delle valenze di Me^I e Me^{II};

d) complessi ottenuti usando i composti di cui ai punti I, II e III, con basi di Lewis, in particolare eteri ed ammine terziarie.

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

I copolimeri ottenuti secondo il presente trovato sono caratterizzati dalla presenza di una incaturazione laterale fortemente reattiva. È possibile infatti su tale funzione operare una reticolazione mediante i comuni metodi, ottenendo prodotti insolubili o al massimo rigonfiabili in solventi. Con questo processo è possibile ridurre fortemente od eliminare la solubilità in CHCl_3 di manufatti operando la reticolazione già sull'oggetto finito o semilavorato. Tale process-

x
a, b, c

MONTESATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Munich



so è applicabile in particolare alle fibre e ai film, e ai manufatti in generale, migliorando nettamente le caratteristiche tecnologiche del prodotto, rispetto all'omopolimero del monomero di tipo (A).

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, radicali, etc. Questi processi possono venire effettuati sui copolimeri tal quali e in presenza di altri monomeri e/o di cariche.

I prodotti ottenuti mediante i suddetti processi possono quindi essere impiegati con successo come elastomeri, adesivi, vernici e lacche.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

Esempi 1 - 19

In un provettone asciutto, sotto azoto si introduce una soluzione dei monomeri (A) e (B) in 15 ca³ di toluolo anidro. Dopo aver raffreddato a -70°C si introduce una soluzione di butil litio (circa 2 millimoli). Si agita fortemente, quindi si porta la temperatura del bagno a -50°C. La reazione viene interrotta per aggiunta di metanolo che distrugge il catalizzatore e coagula il polimero. Dopo decantazione o filtrazione, si essicca il polimero a freddo sotto vuoto.

All'esame I.R., i campioni presentano una insaturazione nella catena laterale.

I dati vengono riportati in tabella.

Esempio	NUMERO	NUMERO	NUMERO	Durata h. min.	Rea g
1	Sorbato metile	2,5	Sorbato allile	2,30	0,46
2	"	1,4	"	50	0,17
3	"	1,9	metallile	2,30	0,60
4	"	1,9	4pentenile	40	0,83
5	"	6,7	Acrilato allile	48	4,60
6	"	3,4	"	48	0,70
7	"	1,0	3cloroallile	16	0,10
8	"	1,9	4pentenile		
9	"	1,9	Metaacrilato allile	48	0,73
10	"	1,9	Crotonato allile		
11	Acrilato metile	0,9	Sorbato allile	16	0,50
12	"	1,9	Sorbato metallile	2,30	0,50
13	"	1,9	Sorbato 4pentenile	40	0,50
14	"		Acrilato allile		
15	"	1,9	4pentenile		
16	"	0,9	Acrilato 3cloro allile	16	0,40
17	"	1,9	Crotonato metallile		
18	Metaacrilato metile	0,9	Acrilato 3cloro allile	16	0,25
19	"	1,9	Metaacrilato allile	48	0,30

Esempio 20

Ad una sospensione di 3 millimoli di $\text{Li N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 10 cm^3 di octano si aggiunge a -70° una soluzione di 1,9 g di metil crobato e di 0,9 g di metacrilato di allile. Si tiene a -50°C per 1 ora. Si ottengono g 0,65 di copolimero.

Esempio 21

Si opera come in 20, ma con 1,9 g di metil acrilato e g 0,9 di metacrilato di allile. Dopo 30 minuti si ottengono g 1,2 di copolimero.

Esempio 22

Ad una sospensione di toluolo di 0,5 g di fenil magnesio bromuro si aggiunge a -70°C una soluzione di 1,9 g di crobato di metile e 0,9 g di metacrilato di allile (toluolo totale 10 cm^3). Si tiene a -50°C per 16 ore. Si ottengono 0,05 g di copolimero.

Esempio 23

Si opera come in 1, ma usando come catalizzatore un complesso 1:1 fra litio butile e tetraidrofuro (1,5 millimoli). Come monomeri si usano g 0,4 di metacrilato di allile e g 0,9 di crobato di metile in 8 cm^3 di toluolo. Dopo 12 h a -50°C , si ottengono g 0,32 di copolimero.

Esempio 24

Si opera come in 23, ma usando come catalizzatore un complesso 1:1 fra litio butile e tributilammina (1,5 millimoli). Dopo 12 h a -50°C si ottengono 0,20 g di copolimero.

Esempio 25

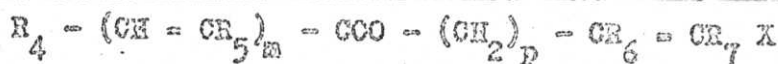
Si opera come in 1, ma con 0,9 g di beta-stiril acrilato di butilo, 0,9 g di sorbato di metile o 0,9 g di metacrilato di allile. Dopo 12 ore a -50°C si ottengono 1,2 g di terpolimero.

RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri fra uno o più esteri di acidi insaturi del tipo



(in cui R_1 ed R_2 uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici o cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio; R_3 rappresenta un radicale alchilico, arilico o cicloalchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio ed n è un numero intero che può valere 1 oppure 2; R_2 essendo = H quando $n = 2$; ed uno o più esteri, di acidi insaturi con alcoli insaturi del tipo



(in cui R_4, R_5, R_6 ed R_7 , uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici o cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio; X rappresenta un atomo di idrogeno oppure di alogeno; m è 1 oppure 2, p è un numero intero compreso tra 0 e 6; R_5 essendo un atomo di idrogeno quando $m = 2$.)

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto di essere essenzialmente cristallini.

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



- 3) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 od R_7 uguali e diversi rappresentano un atomo di idrogeno oppure un gruppo metallico.
- 4) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3 del sorbato di metile con il sorbato di 4-pentenilo.
- 5) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3 del sorbato di metile con l'acrilato di allile.
- 6) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del sorbato di metile con il sorbato di allile.
- 7) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del sorbato di metile con il sorbato di metallile.
- 8) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del sorbato di metile con l'acrilato di 3-cloroallile.
- 9) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del sorbato di metile con l'acrilato di pentenile.
- 10) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del sorbato di metile con il metacrilato di allile.
- 11) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del sorbato di metile con il crotonato di metallile.
- 12) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 a 3, dell'acrilato di metile con il sorbato di allile.
- 13) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acrilato di metile con il sorbato di metallile.
- 14) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acri-

lato di metile con il sorbato di 4-pentenile.

15) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acrilato di metile con l'acrilato di allile.

16) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acrilato di metile con l'acrilato di 4-pentenile.

17) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acrilato di metile con l'acrilato di 3-cloro allile.

18) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acrilato di metile con il crotonato di metallile.

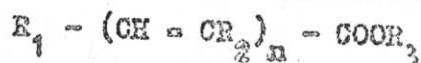
19) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, dell'acrilato di metile con il metacrilato di allile.

20) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del meta-acrilato di metile con l'acrilato di 3-cloro allile.

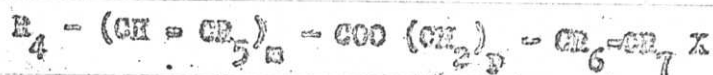
21) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, del metacrilato di metile con il metacrilato di allile.

X M
22) Terpolimeri secondo rivendicazione 1 fra sorbato di metile, beta-steril acrilato di \square -butile e metacrilato di allile.

23) Procedimento di copolimerizzazione di esteri di acidi insaturi del tipo



(in cui R_1 , R_2 , R_3 ed n hanno il suddetto significato) con esteri di acidi insaturi con alcoli insaturi, del tipo



(in cui R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , X , m e p hanno il suddetto significato)

caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra -100°C e $+20^{\circ}\text{C}$ in presenza di un catalizzatore anionico scelto nel gruppo consistente da

a) composti metallorganici di metalli appartenenti al I gruppo del Sistema periodico di Mendeleeff, in particolare litio alchili e litio arili;

b) composti metallorganici di metalli del II Gruppo, compresi i monoalogenuri metallorganici, in particolare arilalogenuri di magnesio;

c) composti aventi legami metallo-azoto compresi nella formula generale



in cui R^{I} e R^{II} 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 Gruppo del sistema periodico, X è un idrogeno e un alogeno, r è zero o un numero intero e $s + t$ (ciascuno dei quali è un numero intero) è uguale alla somma delle valenze di Me^{I} e



d) complessi ottenuti unendo i composti di cui ai punti a, b, c e con basi di Lewis, in particolare eteri ed ammine terziarie.

24) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratte-

rizzato dal fatto che avviene ad una temperatura compresa tra -70° e -20°C .

25) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il litio butile.

26) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il bromuro di fenilmagnesio.

27) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il litio dietilammide.

28) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il complesso formato trattando il litio butile con tetraidrofurano.

29) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che quale catalizzatore viene impiegato il complesso formato trattando il litio butile con tributillamina.

30) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico scelto nel gruppo consistente da eptano e toluolo.

31) Composizioni copolimeriche contenenti copolimeri di cui alla rivendicazione 1.

32) Materiali termoplastici contenenti copolimeri di cui alla rivendicazione 1.

33) Fibre, filati ed altri manufatti contenenti materiali termoplastici di cui alla rivendicazione 32.

34) Elastomeri contenenti composizioni copolimeriche di cui alla rivendicazione 31.

35) Adesivi vernici e lacche contenenti composizioni copolimeriche di cui alla rivendicazione 31.

36) Materiali vulcanizzati contenenti copolimeri di cui alla rivendicazione 31.

37) Materiale termoisolante contenente composizioni copolimeriche di cui alla rivendicazione 31.

Milano, 3 AGO. 1961

CC/MI



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto M. ...
Luigi ...



L'Ufficiale Rogante

[Signature]

660421

14326-51

U.325

Riassunto della domanda di brevetto dal titolo:

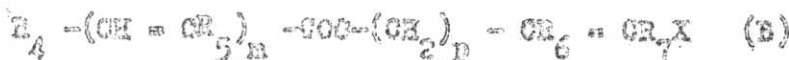
" Copolimeri da esteri di acidi insaturi "

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

Il presente trovato si riferisce a copolimeri fra uno o più esteri di acidi insaturi, del tipo (A)



(in cui R₁ ed R₂ uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici e cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio; R₃ rappresenta un radicale alchilico, arilico o cicloalchilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio ed n è 1 oppure 2; R₂ essendo un atomo di idrogeno quando n=2) ed uno o più esteri, di acidi insaturi con acidi insaturi, del tipo (B)



(in cui R₄, R₅, R₆ ed R₇ uguali o diversi rappresentano atomi di idrogeno oppure radicali alchilici, arilici o cicloalchilici aventi da 1 a 10 atomi di carbonio; X rappresenta un atomo di idrogeno oppure di alogeno, m è 1 oppure 2; p è un numero intero compreso fra 0 e 6; R₅ essendo un atomo di idrogeno quando m = 2.

Milano, 3 AGO. 1961
GC/ml

3 AGO. 1961



l'Ufficiale Rogante

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

[Handwritten signature]