

N. 696044

N. DI DOMANDA ANNO  
17965-61 220

Et. Attuale	Et. Precedente
Esclusione	Esclusione

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

*An Caro*  
A A

INVENZIONE INDUSTRIALE

U 288/A

CARRO

16 GIU. 1965

1796561

CODICE CAM. RE COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	RISERVA	N. VERBALE	CATEGORIA			
				A	M	SA	II
15 20	MILANO		A16831	4	X	6	1113111

COM. AL. 6315  
4-3-  
AD-1-  
4-1-  
BREV. FRINGI  
con  
(firma) *dm*

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE  
DI COPOLIMERI LINEARI AD ALTO  
PESO MOLECOLARE

ANNOT. SPEC.

PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO  
N. 631585 RICHIESTO IL 4.3.60  
E CONCESSO IL 10.1.62

*Yusent. des.*

NATTA GIULIO MAZZANTI GIORGIO  
PREGAGLIA GIANFRANCO BINAGHI MARCO

annotazioni speciali

*Differenziale Stampa*

Data di concessione

4 OTT. 1965

IL DIR. F. MARCOLLA

17965-61



696044

U.283/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare".

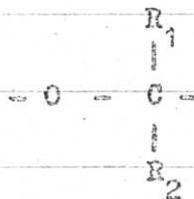
(1° Completivo alla domanda di brevetto principale depositata il 4/3/1960 - No. Classifica: 3803/60)

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

\*\*\*\*\*

La presente invenzione ha per oggetto nuovi catalizzatori per la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare di chetoni e cheteni, e i processi di polimerizzazione caratterizzati dall'impiego di detti catalizzatori.

Nel brevetto principale, a nome della Richiedente, sono stati descritti nuovi copolimeri dei chetoni con cheteni. In essi una parte delle unità monomeriche è originata dall'apertura del doppio legame carbonilico di un chetone. L'unità monomerica risultante corrisponde alla formula :



dove R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> sono gruppi alchilici o arilici uguali e diversi tra loro.

Le altre unità monomeriche derivano invece dall'apertura del doppio legame C=C di un chetone e rispondono quindi alla

formula :



dove  $R_3$  e  $R_4$  sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici e arilici.

I copolimeri costituiti dalle unità monomeriche sopradette possiedono quindi una struttura chimica generale rappresentabile con la formula



I sistemi catalitici rivendicati nel brevetto principale sono costituiti da composti metalloorganici dei metalli alcalini, in particolare da un alchile, un arile o un alchilarile di litio.

Noi abbiamo ora trovato che questi prodotti polimerici amorfi o cristallini sono ottenibili facilmente anche impiegando come catalizzatori altre sostanze contenenti litio. Preferibilmente vengono impiegati catalizzatori costituiti da  $Li$  legato a idrocarburi aromatici, oppure litioalchenili, idruri, alcoolati o amidi di litio. Esempi di questi catalizzatori sono: l'etilato di litio, l'isopropilato di litio, il butilato di litio, il vinil litio, l'idruro di litio, l'idruro di litio e alluminio, litio-naftalina.

La copolimerizzazione può essere effettuata in blocco, in ad-

senza di solventi, ma è generalmente preferibile operare in presenza di un solvente che, riducendo la concentrazione dei monomeri, abbassa la velocità di reazione che altrimenti può essere troppo elevata. Come diluenti possono essere usati solventi che non reagiscono con i monomeri nelle condizioni di polimerizzazione e che non solidificano alla temperatura di reazione. Ad esempio possono essere impiegati propano, pentano, n-ottano, iso-ottano, toluolo, acetato di etile e dietil etere. Il chetone stesso aggiunto in eccesso può costituire il solvente per la polimerizzazione.

La quantità di catalizzatore da aggiungere alla soluzione dei monomeri può variare entro larghi intervalli e dipende normalmente della sua solubilità nel mezzo di reazione. È possibile che il vero catalizzatore della polimerizzazione sia un complesso instabile tra il composto catalitico e uno dei monomeri. In generale si opera con rapporti molari chetone/catalizzatore compresi tra 50 e 400.

La copolimerizzazione in presenza dei catalizzatori oggetto di questo capitolo può essere effettuata a temperature comprese tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e temperatura ambiente, preferibilmente tra  $-80$  e  $-30^{\circ}\text{C}$ . Può essere conveniente operare a bassa temperatura in quanto a temperatura ambiente la reazione decorre a volte in modo esplosivo.

La copolimerizzazione può essere effettuata in condizioni operative diverse, in modo continuo o discontinuo. Si può

ad esempio aggiungere il catalizzatore al monomero o ad una soluzione del monomero, raffreddata alla temperatura di polimerizzazione, regolando la velocità con cui il catalizzatore viene aggiunto in base alla particolare attività del catalizzatore impiegato.

L'impiego dei catalizzatori oggetto del presente compilativo è illustrato, ma non limitato, dai seguenti esempi. In tutti gli esempi descritti la polimerizzazione è effettuata in atmosfera di azoto.

#### Esempio 1

In un palloncino di reazione in vetro, da 250 cc, munito di agitatore meccanico e immerso in un bagno a  $-40^{\circ}\text{C}$ , si introducono 10 cc di dimetilacetone in 40 cc di etano, 9,2 cc di acetone e 0,2 g di  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OLi}$ . Si nota un lento, progressivo intorbidamento con formazione di fine precipitato. Dopo 2,5 ore si riprende con metanolo, ottenendo g 13,1 di un polimero bianco, polverulento. All'esame con i raggi X il prodotto grezzo risulta altamente cristallino. Il polimero è stato frazionato con diversi solventi all'ebollizione, ottenendo le seguenti frazioni aventi diverso peso molecolare:

Estratto etereo	13,38%
Estratto etanico	17,12%
Residuo etanico	69,50%

Lo spettro di assorbimento I.R. del grezzo e di tutte queste frazioni mostra un forte assorbimento a  $5,80 \mu$ .

### Esempio 2

Operando come descritto nell'esempio precedente, si aggiungono ad una soluzione di 5 cc di dimetilchetone e 4,6 cc di acetone in 20 cc di n-eptano, 0,1 g di  $C_4H_9Oli$ . La temperatura viene mantenuta a  $-40^{\circ}C$ . Dopo pochi minuti si osserva uno sviluppo termico e la viscosità della soluzione aumenta. Si prolunga l'agitazione per 45 minuti, poi si coagula con metanolo il polimero disciolto, ottenendo infine g 4,0 di polimero cristallino.

### Esempi 3-6

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, impiegando sempre come catalizzatore  $C_4H_9Oli$ , ma variando la temperatura e i solventi.

I risultati ottenuti sono elencati nella tabella seguente dove con la sigla DMC si indica il dimetilchetone.

Esempio	DMC cc	Acetone cc	$C_4H_9Oli$ g	Solvente cc	T $^{\circ}C$	tempo min.	polimero g
3	5	4,6	0,1	n-eptano 20	-78	90	5,35
4	5	4,6	0,1	n-eptano 20	-20	90	3,9
5	10	9,3	0,056	etere 40	-78	120	10,5
6	5	4,6	0,040	a) DME 20	-78	30	6,9

a) DME = dimetossietano.

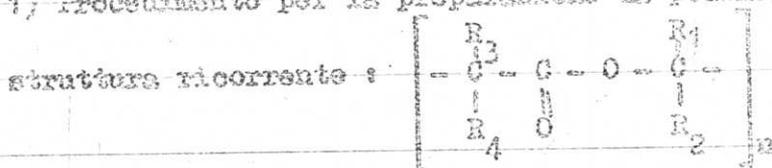
### Esempio 7

Operando nelle condizioni descritte nell'esempio 1, si aggiungono ad una

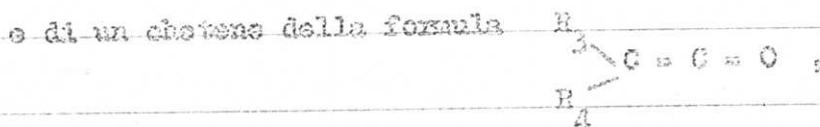
soluzione di 7 cc di dimetilchetone e 8 cc di acetone in 10 cc di tetracloro, 0,08 g di litio metallico. La temperatura dell'apparecchio di reazione è mantenuta a  $-35^{\circ}\text{C}$ . Dopo alcuni minuti la colorazione gialla comincia a diminuire mentre aumenta la viscosità della soluzione. Si interrompe la reazione dopo 45 minuti isolando dopo precipitazioni e lavaggio g 3,5 di polimero bianco, cristallino.

### RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di polimeri aventi la



dove  $R_1$  ed  $R_2$  sono gruppi alchilici e arilici uguali e diversi ed  $R_3$  e  $R_4$  sono atomi di idrogeno e gruppi alchilici o arilici uguali o diversi, per reazione di un chetone della

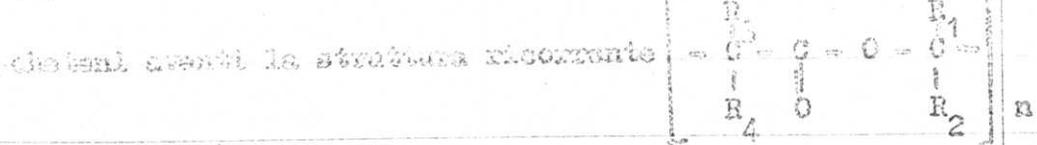


dove  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ed  $R_4$  hanno il suddetto significato, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un catalizzatore comprendente litio.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è scelto nel gruppo comprendente litio metallico, litio-alcoali, litio-amuri, litio-eteri, litio-sali e composti litio-idrocarburo policiclico.

- 3) Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è lutilato di litio.
- 4) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è litio metallico.
- 5) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte verso i monomeri nelle condizioni di reazione.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il solvente è scelto nel gruppo comprendente idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici ed eteri.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che come solvente viene impiegato un eccesso del chetone reagente.
- 8) Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e la temperatura ambiente.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che si opera tra  $-30^{\circ}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ .
- 10) Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela di acetone e dietililcetone.

11) Copolimeri lineari ad alto peso molecolare di chetoni e





dove  $R_1$  ed  $R_2$  sono gruppi alchilici o arilici uguali o diversi ed  $R_3$  e  $R_4$  sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici uguali o diversi, quando ottenuti con il procedimento delle precedenti rivendicazioni.

CG/ae. - Milano, 4/10/1961



**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Alberto Moroni* *Alberto Moroni*



*l'Ufficiale Rogante*