





66.0428  
U.402

Descrizione del trovato avente per titolo :

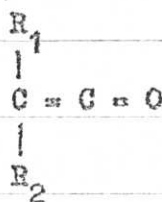
"Polimeri lineari a struttura poliacetalica dei cheteni, e procedimento per la loro preparazione.

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

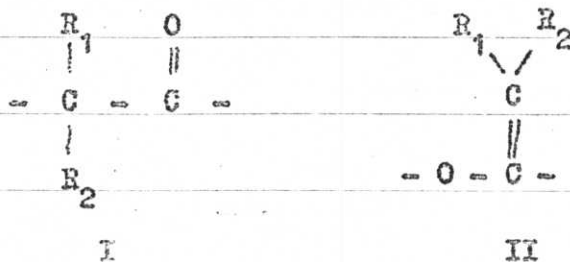
\*\*\*\*\*

Il presente brevetto riguarda nuovi polimeri lineari a struttura acetalica dei cheteni e un procedimento per la loro preparazione.

E' noto che i cheteni di formula generale :

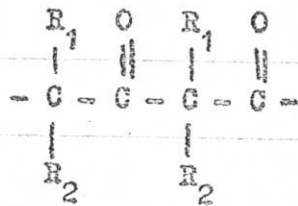


dove  $R_1$  ed  $R_2$ , uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici, arilici o alchilarilici, possono dare reazione di polimerizzazione per apertura del doppio legame carbonio-carbonio, o del doppio legame carbonio-ossigeno, attraverso quindi due diverse unità monomeriche aventi le seguenti strutture chimiche :

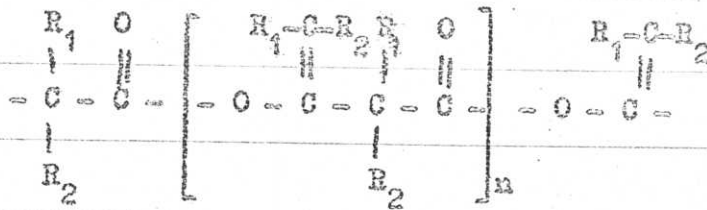


Sono noti in particolare da un precedente brevetto della Richiedente (Dm.brev.it. No. 21.439/59 - d.dsp.24 Dicembre

1959) gli omopolimeri lineari, cristallini, testa-coda dei chetoni, i polimeri cioè caratterizzati dal ripetersi regolare dell'unità monomerica I, o dalla regolare alternanza delle unità monomeriche I e II, secondo le seguenti strutture :

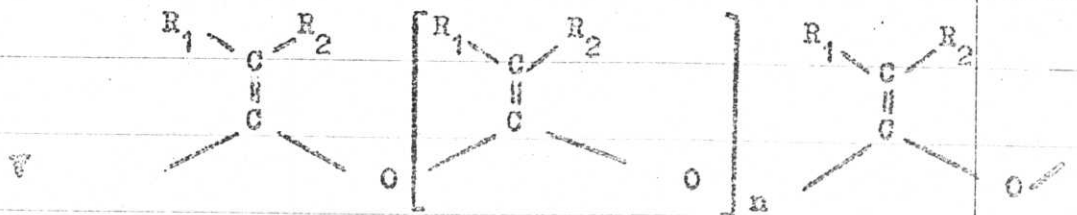


III



IV

Nei abbiamo ora trovate che in particolari condizioni di polimerizzazione è possibile ottenere omopolimeri dei chetoni a struttura chimica regolare diversa dalle precedenti e quindi con diverse caratteristiche fisiche. In base allo spettro I.R. e all'esame chimico dei polimeri ottenuti secondo il procedimento oggetto del presente brevetto, abbiamo potuto accertare che essi possiedono una struttura chimica regolare rappresentabile con la formula generale



dove  $R_1$  ed  $R_2$  possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici, alchenilici, cicloalchenilici oppure aromatici, non sostituiti

ti o sostituiti da gruppi alchilici o alossilici. I composti chetonic preferiti sono quelli in cui  $R_1$  ed  $R_2$  sono gruppi alifatici saturi contenenti da 2 a 7 atomi di carbonio.

Il polimero di tipo acetalico sopra indicato deriva dal regolare concatenamento delle unità monomeriche di tipo II e ha una struttura molto simile a quella delle polialdeidi alifatiche. All'esame I.R. si osserva la presenza di alcuni assorbimenti caratteristici; ad esempio lo spettro I.R. del polimero del dimetilchetene ottenuto secondo il procedimento oggetto del presente brevetto mostra un forte assorbimento nella zona dei  $9 \mu$ , attribuibile ai legami eterici, e una banda a  $5,84 \mu$  caratteristica del doppio legame di tipo acetalico.

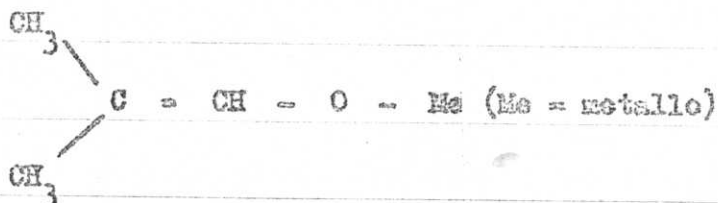
Un debole assorbimento nella zona dei gruppi esteri a  $5,66 \mu$  è attribuibile alla presenza nella catena del polimero di qualche unità monomerica di tipo (I), ottenuta per apertura del doppio legame carbonio-carbonio.

I nuovi prodotti di polimerizzazione a struttura poliactalica oggetto della presente invenzione, sono di colore bianco, fondono a circa  $170^\circ\text{C}$ , sono facilmente solubili in cloroformio e benzolo a freddo, parzialmente solubili in acetone ed etere etilico a caldo.

(1)

Per riduzione con  $\text{LiAlH}_4$  in soluzione eterica del polidimetilchetene secondo l'invenzione, abbiamo separato con buone rese, dopo idrolisi, aldeide isobutirica. Ciò costituisce una notevole conferma della struttura acetalica in quanto l'aldeide

de può provenire solo dall'idrolisi di un alcolato insaturo di formula



La degradazione del polidimetilchetene in presenza di  $\text{LiAlH}_4$  è analoga a quella di una polialdeide (ad es. poliisobutirraldeide) nelle stesse condizioni di reazione. In quest'ultimo caso naturalmente si isola l'alcool corrispondente.

Il procedimento che consente la preparazione dei nuovi polimeri a struttura acetale dei chetoni disostituiti, e che costituisce l'altro oggetto della presente invenzione, è caratterizzato dall'impiego di catalizzatori formati da composti metallorganici, più precisamente da alchili, arili, alcolati, idruri, amidi, chetili e naftalenidi - - - - - dei metalli del I° gruppo del sistema periodico. In particolare polimeri con struttura acetale molto regolare si sono ottenuti impiegando derivati di litio come ad esempio: litio-metile, litio-butile, litio-fluorenilo, litio-vinile, litio-etilato, litio-butilato, litio alluminio idruro, litio-difenilamide, litio-naftalina e litio benzofenone. La concentrazione del catalizzatore rispetto ai monomeri può variare entro ampi limiti. E' tuttavia consigliabile usare rapporti molari chetone/catalizzatore compresi tra 50:1 e 400:1. La polimerizzazione dei chetoni secondo il procedimento qui

**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
*Alberto Cavallotti*





descritto, può effettuarsi in assenza di solventi. E' però consigliabile operare in presenza di un solvente inerte per evitare che la polimerizzazione abbia andamento troppo veloce e perfino esplosivo. Quantunque tutti i solventi idrocarburici sia alifatici che aromatici siano buoni diluenti, purchè non solidifichino nelle condizioni di reazione, è preferibile l'impiego di composti ossigenati a carattere basico, come l'etere etilico o il tetraidrofurano. In presenza di questi solventi è infatti possibile isolare polimeri in cui la struttura chimica poli-acetalica è eccezionalmente regolare.

L'intervallo di temperatura entro cui si può operare è molto esteso, tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $30^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente tra  $-80^{\circ}$  e  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Questi processi di polimerizzazione decorrono con alte rese per cui in tempi relativamente brevi si raggiungono alte conversioni di monomero. I polimeri oggetto del presente trovato possono trovare applicazione nel campo delle materie plastiche.

L'invenzione è illustrata ma non limitata dai seguenti esempi.

In tutti gli esempi descritti le polimerizzazioni sono state effettuate in atmosfera di azoto.

#### Esempio 1

In un palloncino di reazione da 200 cc munito di agitatore meccanico si introducono 25 cc di una soluzione 3,2 M di dimetilchetene in toluolo.

Mantenendo la temperatura a  $-78^{\circ}\text{C}$  si fanno gocciolare in 5 minuti 0,5 millilitri di litio-butile disciolte in 5 cc di toluolo. Dopo 15 minuti dall'inizio della reazione si coagula con metanolo il polimero disciolto, si lava ripetutamente e si essicca (g 4,5). Per estrazione con acetone a caldo si solubilizza il 47% del polimero totale; questa frazione in base allo spettro I.R. è risultata costituita quasi completamente da struttura poliacetalica.  $[\eta] = 0,21$  in cloroformio.

#### Esempio 2

Operando come descritto nell'esempio 1, si aggiungono a 25 cc di una soluzione 2,5 M di dimetilchetene in toluolo, 0,5 millilitri di litio-butile e 0,15 g di  $\delta$ -canfora disciolti in 5 cc di toluolo. Dopo 15 minuti si interrompe la polimerizzazione e si isolano dopo purificazione 3,7 g di polimero; il residuo all'estrazione acetonica è circa il 14%.

#### Esempio 3

In un provettone graduato posto in un bagno frigorifero a  $-78^{\circ}$ , si introducono 10 cc di metiltilchetene e 0,74 millilitri di litio-amile otticamente attivo. Dopo 6 ore si aggiunge un eccesso di metanolo e si isolano dopo purificazione 7 g di polimero bianco, completamente solubile in cloroformio e benzolo, parzialmente solubile in etere e acetone.

#### Esempi 4-2

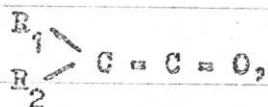
Operando come descritto nell'esempio 1, si fa reagire il dimetilchetene in presenza di catalizzatori diversi. Nella ta-

Dalla seguente dove con DMC si indica il dimetilchetene sono elencati i dati caratteristici :

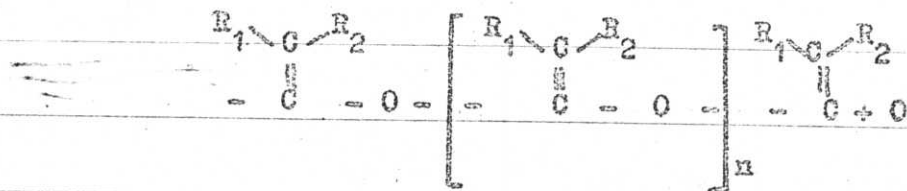
Esempio	DMC g	Solvente cc	Catalizzatore mmoli	Tempo min.	Polimero g
4	6,1	Toluolo 30	Litio-fluorenilo 0,6	15	4,2
5	9,5	n-eptano 55	Litio-butile 1	15	5,7
6	12,5	Toluolo 34	Litio-butilato 7	160	12,5
7	5	Toluolo 20	Litio-naftalina 0,5	3	5
8	8	Toluolo 30	Sodio-etilato 4	10	7,6
9	6	Etere 30	Litio-butile 0,6	360	5,5

#### RIVENDICAZIONI

1) Polimeri lineari cristallini dei cheteni di formula generale



dove  $R_1$  ed  $R_2$ , uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici, alilici o alchilarilici, caratterizzati da una struttura polisettalica rappresentabile con formula generale



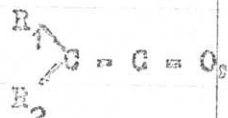
2) Polimeri lineari cristallini del dimetilchetene caratterizzati da una struttura acetale secondo la rivendicaz. 1.

3) Polimeri lineari cristallini del metilotilchetene caratterizzati da una struttura acetale secondo la rivendicaz. 1.



4) Procedimento per la preparazione di polimeri a struttura pe

nocetalica dei chetoni di formula generale



dove  $R_1$  ed  $R_2$ , uguali o diversi tra di loro, sono grup-

pi alchilici, arilici o alchilarilici, caratterizzati

dal fatto che il monomero viene posto in contatto con un

catalizzatore formato da un composto organico di un metal

lo del I gruppo del sistema periodico.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è scelto nel gruppo

comprendente alchili, arili, alcoolati, idruri, amidi, naffalo

nidi o chetili di un metallo del I gruppo del sistema pe-

riodico.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è scelto nel gruppo com-

prendente litio-butile, litio-amile, litio-fluorenilo,

litio-butilato, litio-naftalina.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è sodio etilato.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato

dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte

verso il monomero e il catalizzatore e che non solidifica

nelle condizioni di polimerizzazione.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato

dal fatto che si impiega un solvente ossigenato a carattere

basico quale etere etilico e tetraidrofurano.

MONTICATINI  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Albino Peroni

10) Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra  $-100^{\circ}$  e  $30^{\circ}\text{C}$ .

11) Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature tra  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $-20^{\circ}\text{C}$ .

(1) Alla pag. 3 tra le righe 21 e 22 inserire quanto segue:

"Essi risultano cristallini all'esame con i raggi X.

In fig. 1 è riportato lo spettro Geiger del polidimetilacetene grezzo, dopo ricottura a  $80^{\circ}\text{C}$  per un'ora;

in ascissa sono riportati gli angoli di rotazione e

in ordinata l'intensità relativa".

Milano, 1 OTT 1961

GG/an



**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Roberto...*

*Alberto...*



l'Ufficiale Rogante

*[Handwritten signature]*

11-10-51

17-2-64

Atte Paul

Paqueto Francisco

Mesora Sergio

Mara Binagli