

N. DI BREVETTO
665056 N. DI **5233-62** ANNO **240**



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

EMERZA
Abis
A A

INVENZIONE INDUSTRIALE

22 APR. 1964

D198+U414

FIVOLI

523362

CATEGORIA CAPITE COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PUBBLICAZIONE				
				G	M	A	D	M
15 20	MILANO 15	A21494	163621114					

TITOLARE

**MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
 INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA**

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

**PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
 DI COPOLIMERI DELLA FORMALDEIDE
 CON CHETOCHETENI**

*Inventori designati: Natta Giulio, Pregaglia Gianfranco,
 Mazzanti Giorgio, Binaghi Marco, Pozzi Giancarlo,
 Lamboni Valterino*

*Diffusamente in esame pubblico
 e stampo*

BOLLO INTESTATO INTEGRATO

Annatazioni speciali

17 GIU. 1964

IL DIRETTORE
F. MANCINI

N° 5233-62



665056

D. 198+U.414

Descrizione del trovato avente per titolo:

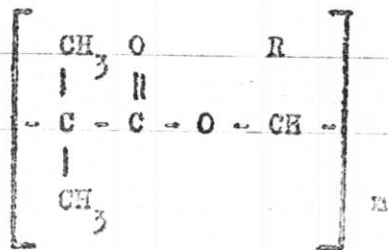
"Procedimento per la preparazione di copolimeri della formaldeide con chetocheteni.*"

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

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di copolimeri della formaldeide con chetocheteni. Un secondo oggetto dell'invenzione è rappresentato da una nuova classe di copolimeri della formaldeide con chetocheteni che possono essere ottenuti col suddetto procedimento.

E' noto che i chetocheteni, in presenza di catalizzatori quali composti di metalli alcalini scelti tra i composti metalorganici, gli idruri, alcoolati e anidi, reagiscono con i chetoni o con le aldeidi del tipo RCHO in cui R è un alchile, arile ecc. per dare, in certe condizioni, copolimeri lineari alternati con struttura di poliesteri.

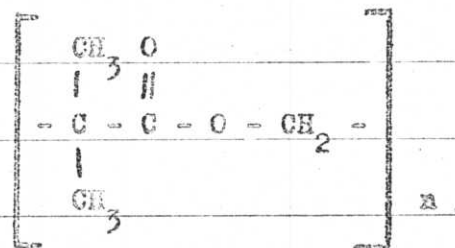
Questi copolimeri sono sostanzialmente costituiti dalla ripetizione regolare testa-coda di unità strutturali



in cui R è un alchile o arile. E' pure noto che con l'impiego di adatti catalizzatori che agiscono in modo stereospaci-

fico è possibile ottenere copolimeri alternati cristallini mentre i copolimeri non stericamente ordinati risultano amorfi, non cristallizzabili.

È pure noto secondo il brevetto U.S.A. 2,658,055, che un polimero di struttura analoga, dove R è idrogeno, si ottiene riscaldando l'acido ossipivalico in atmosfera inerte dapprima a temperature comprese tra 150° e 200°C alla pressione di 300-700 mm Hg e successivamente per alcune decine di ore a meno di 1 mm Hg a 200-275°C. Il polimero così ottenuto ha la struttura

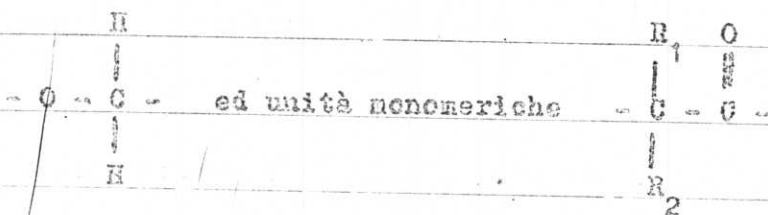


Non erano però finora stati ottenuti copolimeri con struttura poliesteri di questo tipo facendo reagire formaldeide con chetocheteni.

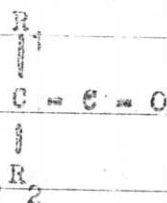
noi abbiamo ora trovato con sorpresa che copolimeri alternati con struttura poliesteri di tipo analogo a quello sopraccitato possono essere ottenuti direttamente da formaldeide e chetocheteni mediante un nuovo procedimento secondo il quale è anche possibile ottenere copolimeri in cui i rapporti tra i due monomeri possono essere variati entro ampi limiti e contenuti in una stessa macromolecola gruppi estere e sequenze poliaccetaliche.

Oggetto del presente trovato è un procedimento per la

preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare
 in cui le macromolecole sono costituite da unità monomeriche



in cui R_1 ed R_2 possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici uguali e diversi, comunque distribuite, caratterizzato dal fatto che si fa reagire formaldeide anidra con un chetochetene avente la formula



in cui R_1 ed R_2 possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici uguali e diversi in un solvente inerte anidro, a temperature comprese tra -100° e $+70^\circ\text{C}$, preferibilmente tra -80° e $+30^\circ\text{C}$, in presenza di un catalizzatore costituito da un composto basico secondo Lewis, contenente un elemento del V gruppo del sistema periodico, che non reagisce con i monomeri o che pur reagendo conserva carattere basico.

Esempi di detti catalizzatori basici sono le ammine terziarie, alifatiche, ciclosifatiche o aromatiche, la piridina, la chinolina, le fosfine. In particolare si sono dimostrati attivi i primi termini della serie delle ammine terziarie alifatiche con radicali alchilici contenenti da 1 a 5 atomi

di carbonio, come ad esempio la trimetilammina, la trietilammina, la tripropilammina, la metiletilpropilammina e la dietilmonobutilammina. È risultato conveniente impiegare quantitativi di catalizzatore compresi tra lo 0,001 ed il 2%, preferibilmente tra lo 0,01 e l'1% in peso rispetto al solvente inerte impiegato nella polimerizzazione.

La polimerizzazione può essere effettuata in assenza di solventi ma è generalmente preferibile ridurre la concentrazione dei monomeri operando in soluzione in un solvente inerte anidro.

Come solventi possono essere usati i solventi organici che non reagiscono coi monomeri e col catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione e che, preferibilmente, non solidificano alla temperatura di reazione. Si possono usare, ad esempio, idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici quali propano, pentano, n-eptano, iso-ottano, toluolo, o eteri quale il dietiltere.

La polimerizzazione può essere effettuata in condizioni operative diverse, in modo continuo o discontinuo. Si può ad esempio aggiungere il catalizzatore od una sua soluzione alle miscele di monomeri o alla soluzione dei monomeri; nel caso della copolimerizzazione del dimetilchetene con la CH_2O si può far arrivare su una soluzione di ammina una corrente di formaldeide gassosa mentre il dimetilchetene è aggiunto gradualmente allo stato liquido durante la reazione.


MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



Quali esempi di chetocheteni aventi la formula



in cui R_1 ed R_2 hanno il significato anzidetto si possono citare i seguenti: dimetilchetene, metiletilchetene, dietilchetene, dipropilchetene, diisopropilchetene, di-butilchetene, diecilchetene, diciolesilchetene, difenilchetene.

La formaldeide viene impiegata allo stato anidro e può essere liquida o gassosa. In pratica si usa CH_2O praticamente anidra, cioè contenente meno dello 0,5% e preferibilmente meno dello 0,1% di H_2O , che può essere ottenuta con uno qualsiasi dei procedimenti noti quali ad esempio la prolisi di paraformio, di un triossano o di un emiformale.

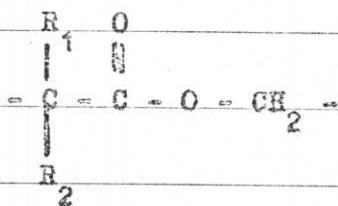
Il rapporto molare tra i due monomeri (formaldeide e chetochetene) è ampiamente variabile; esso influisce notevolmente sul decorso della copolimerizzazione e permette di ottenere una gamma di copolimeri contenenti percentuali diverse di unità monomeriche derivanti dalla formaldeide e dal chetochetene nelle macromolecole.

Mantenendo una concentrazione di chetochetene superiore a quella della formaldeide nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione, si possono infatti ottenere, quando si impiegano chetocheteni simmetrici ($R_1 = R_2$), copolimeri cristallini a struttura sostanzialmente poliesteri, nelle

cui macromolecole le unità dei due monomeri si susseguono in modo alternato.

Operando con forti eccessi di chetochetene e con tempi di reazione molto lunghi si possono ottenere copolimeri in cui sono presenti sequenze di unità monomeriche derivanti soltanto dal chetochetene.

Operando invece con un eccesso di formaldeide si ottengono copolimeri contenenti sequenze di unità monomeriche derivate dalla formaldeide e aventi struttura poliacetalica, e separate da gruppi estere

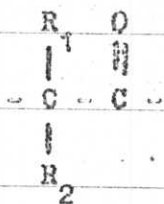


Modificando le condizioni operative, ed in particolare la velocità di aggiunta dei monomeri, tali gruppi estere possono essere inseriti nelle catene poliacetaliche con distribuzione statistica e a blocchi (ad esempio contratti di catena costituiti da sequenze alternate poliesteri- poliossimetilene).

I copolimeri in cui le unità monomeriche derivanti dalla formaldeide e da un chetene sono distribuite in successione non alternata costituiscono una classe di prodotti nuovi.

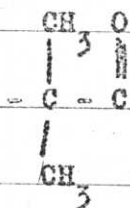
Oggetto della presente invenzione sono quindi copolimeri lineari ad alto peso molecolare le cui macromolecole contengono unità monomeriche $- \text{O} - \text{CH}_2 -$ ed unità monomeriche

che

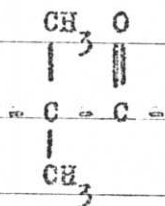


in cui R_1 ed R_2 possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici uguali o diversi, dette unità monomeriche diverse essendo distribuite, almeno in parte, in successione non alternata.

Un particolare oggetto dell'invenzione sono i copolimeri le cui macromolecole contengono unità monomeriche $- O - CH_2 -$ ed unità monomeriche



in rapporto molare superiore ad 1, ed in particolare i copolimeri in cui le macromolecole contengono unità monomeriche



in percentuale inferiore al 20% in peso, preferibilmente inferiore al 10% in peso.

La struttura di un copolimero di questo tipo è messa in evidenza nei disegni allegati nei quali la figura 1 rappresenta lo spettro infrarosso di un campione di poliossimetilene puro, la figura 2 è lo spettro IR di un copolimero CH_2O

dimetilchetene non alternato ottenuto secondo esempio 1, e la figura 3 lo spettro IR di un copolimero alternato dimetilchetene- formaldeide a struttura poliesteri.

I campioni delle figure 1 e 2 sono stati preparati in condizioni di reazione analoghe; le loro viscosità inerenti sono circa uguali.

Si nota chiaramente che nello spettro del polimero della figura 2 compaiono degli assorbimenti particolari nelle zone 5,76 - 8,60 - 11,55 e 13,08 micron, non attribuibili alle catene poliossimetileniche (fig.1) ma indicativi dei gruppi estere.

Nella fig. 4 sono riportati gli spettri di diffrazione ai raggi X, registrati con contatore Geiger, di un poliossimetilene puro (A) e di un copolimero alternato formaldeide - dimetilchetene con struttura poliesteri (B).

Nella tabella 1 sono inoltre riportate le caratteristiche di copolimeri ottenuti da CH_2O e dimetilchetene in confronto con quelle di un poliossimetilene puro preparato nelle stesse condizioni.

Nella tabella sono riportati i dosaggi all'IR dei gruppi estere entrati nelle catene e dei gruppi ossidrilici terminali.

Si osserva in particolare che il numero degli ossidrilici terminali è notevolmente più elevato nel poliossimetilene puro, ciò dimostra che nei copolimeri una parte dei gruppi estere



si trova ai terminali di catena.

Dai dati riportati in tabella 1 si nota inoltre la maggiore stabilità termica dei copolimeri non alternati (fig.2) nei confronti del poliossimetilene puro.

Si osserva infine che la percentuale di cristallinità dei copolimeri non alternati contenenti meno del 10% di unità derivanti dal chetochetene determinata ai raggi X, è praticamente uguale a quella del poliossimetilene puro; le temperature di fusione sono invece nei copolimeri leggermente più basse e possono oscillare fra 160 e 175°C.

Questo da un punto di vista pratico risulta di notevole vantaggio, poiché le caratteristiche meccaniche del copolimero non alternato restano sostanzialmente uguali a quelle del poliossimetilene puro essendo la cristallinità praticamente equivalente, mentre la temperatura di fusione leggermente minore facilita la lavorazione del polimero nella formatura di pezzi stampati limitando inoltre le reazioni di decomposizione.

I copolimeri oggetto del presente ritrovato possono trovare applicazione nel campo delle materie plastiche; in particolare il copolimero altamente cristallino, ottenuto per copolimerizzazione alternata del dimetilchetene con formaldeide può fornire, per estrusione allo stato fuso e da soluzioni, fibre orientabili per stiramento; esse posseggono un alto grado di cristallinità lungo l'asse della fibra e possono

essere impiegate come fibre tessili.

I copolimeri non alternati a struttura prevalentemente poli-
acetalica oggetto della presente invenzione, stampati a com-
pressione a 160-180°C, forniscono films omogenei, transluci-
di, molto tenaci e resistenti a piegature successive.

Copolimeri ricchi in formaldeide, termicamente stabili,
possono essere ottenuti variando durante la polimerizzazio-
ne il rapporto tra i due monomeri e adoperando condizioni
in cui la reazione è piuttosto lenta. È possibile così
ottenere macromolecole a struttura poliacetalica ma con-
tenenti blocchi terminali costituiti da tratti di catena
aventi struttura poliestere, costituiti cioè da successioni
alternate formaldeidiche e chetoniche.

La stabilità termica di questi copolimeri a catena pre-
valentemente poliacetalica può anche essere aumentata me-
diante operazioni chimiche successive, quali il bloccaggio
dei gruppi terminali di sequenze poliossimetileniche ter-
minanti col gruppo emiacetalico.

Tale bloccaggio, come è noto, può essere effettuato per
esempio mediante acetilazione.

Possono inoltre essere addizionati al copolimero antiossi-
danti, stabilizzanti termici, stabilizzanti ottici, lu-
brificanti, plastificanti, pigmenti, etc. per renderlo più
adatto a certe tecniche di lavorazione o a certe applicazio-
ni.

Le caratteristiche riportate negli esempi sono state determinate come segue:

1) Viscosità inerente (η iner.)

$$\eta_{\text{iner.}} = \frac{\text{viscosità relativa}}{C}$$

ove la viscosità relativa è il rapporto fra la viscosità della soluzione e quella del solvente; C è la concentrazione del solido in g/100cm³, di soluzione.

La misura viene effettuata in dimetilformamide contenente l'1% di difenilamina, a 150°C ed a concentrazioni di 0,5 g/100cm³.

2) Perdita in peso a 160°C

La misura viene effettuata ponendo circa 0,1 g di prodotto in un fornello termostato a 160°C in presenza di aria e misurando la perdita percentuale in peso del campione dopo 60'.

3) Determinazione dei gruppi -OH terminali e dei gruppi esteri:

a) la percentuale di ossidrili contenuti nel polimero è espressa in moli di gruppi -CH₂OH per 1000 g di polimero.

La determinazione è fatta mediante spettroscopia di assorbimento all'IR, in base all'intensità della banda dovuta alle vibrazioni di valenza dei gruppi -OH.

Il campione viene esaminato allo stato di lamina, ottenuta per sinterizzazione ad alta pressione, in spessori di 0,1 - 0,2 mm. Lo spessore, misurato con il compari-

metro, è omogeneo su tutta la lamina entro il 10%.

b) la percentuale dei gruppi estere nel polimero espressa come per cento di DMC viene determinata mediante la spettroscopia di assorbimento nello IR, in base alla intensità della banda dovuta alla vibrazione di valenza del gruppo



Il campione viene esaminato allo stato di film, ottenuto per fusione rapida del campione in pressa a 170°C, dello spessore di circa 0,100 mm.

L'assorbimento di radiazione IR è misurato con spettrofotometro Perkin-Elmer a doppio raggio e prisma di NaCl, nella zona fra 2,1 e 6,8 microns.

La densità ottica trovata è divisa per il coefficiente di assorbimento dei gruppi CH_2OH , $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \end{array}$ e per lo spessore espresso in microns.

4) Punto di fusione viene determinato al microscopio a luce polarizzata, con Nicol incrociati con velocità di riscaldamento 1°/minuto su prodotto cristallizzato dopo la pre-fusione.

5) Costante di degradazione termica:

La stabilità termica è stata definita in base alla costante della velocità di degradazione a 222°C in ambiente di azoto. La prova è stata eseguita mediante una bilancia termica a registrazione automatica tipo

MONTEDISON
Società Anonima per l'Industria Petroli e Chimica



BYRAUD misurando la perdita di volatili a 222°C di 150 mg di polimero fino ad un residuo minore del 40%.

Gli esempi che seguono illustreranno la presente invenzione senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

In un reattore di vetro, munito di agitatore e termostato a 20°C, viene allentata l'aria mediante ripetuti lavaggi con azoto, praticando alternativamente il vuoto.

Successivamente vengono caricati sotto vuoto 300 cm³ di toluolo anidro che contengono disciolti 0,36 cm³ di trietilammina (0,1% in peso rispetto al solvente).

La pressione residua che si stabilisce nel reattore è di circa 100 mm Hg.

A parte si decompongono, per riscaldamento a 135-145°C, g 200 di cicloesilenuformale sostanzialmente anidro. La CH₂O gassosa anidra che si sviluppa viene fatta passare attraverso 3 serpentine di vetro disposti in serie, mantenuti a -15°C, ed è successivamente alimentata nel reattore contenente il toluolo.

La temperatura di decomposizione dell'emiformale viene regolata in modo da mantenere all'interno del reattore una pressione costante di ca. 600 mm Hg.

Contemporaneamente al CH₂O viene alimentato gradualmente nel reattore il dimetilchetene (in totale 5 cm³).

Dopo 20' si sospende l'alimentazione dei due monomeri e si

mantiene la miscela di reazione per altri 15' a 20°C, sotto agitazione. La pressione nel reattore scende durante questo periodo al valore iniziale.

La sospensione di copolimero si filtra sotto vuoto; si lava ripetutamente il prodotto con acetone e si essicca a 60°C per 4 ore.

Si ottengono 26 g di prodotto con le seguenti caratteristiche:

- viscosità inerente		1,3
- perdita in peso (a 160°C)		2,0%
- analisi IR	{ gruppi - CH ₂ OH Dimetilchetene copolimerizzato	0,08 moli/Kg
		ca. 2,5 % in peso
- punto di fusione		169°C

A scopo di confronto si è eseguita una preparazione analoga, operando in assenza di dimetilchetene.

Si ottengono 20 g di prodotto con le seguenti caratteristiche:

- viscosità inerente		1,2
- perdita in peso (a 160°C)		6%
- analisi IR	{ gruppi, -CH ₂ OH gruppi esteri	0,26 moli/Kg
		assenti
- punto di fusione		175°C

Nelle figure 1 e 2 si riportano gli spettri ottenuti all'IR dai due prodotti.

ESEMPIO 2

Si opera come nell'esempio 1 impiegando però 10 cm³ di dimetilacetone. Esso viene alimentato in discontinuo, in due riprese: 5 cm³ prima dell'inizio dell'alimentazione del CH₂O, 5 cm³ al termine dell'alimentazione della CH₂O.

Si ottengono 21 g di prodotto con le seguenti caratteristiche:

- viscosità inerente	0,9			
- perdita in peso (a 160°C)	5%			
- analisi IR	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2"> { gruppi-CH₂OH DMC copolimeriz- zato </td> <td>0,06 moli/kg</td> </tr> <tr> <td>ca. 6,5% in peso</td> </tr> </table>	{ gruppi-CH ₂ OH DMC copolimeriz- zato	0,06 moli/kg	ca. 6,5% in peso
{ gruppi-CH ₂ OH DMC copolimeriz- zato	0,06 moli/kg			
	ca. 6,5% in peso			
- punto di fusione	170°C			

ESEMPIO 3

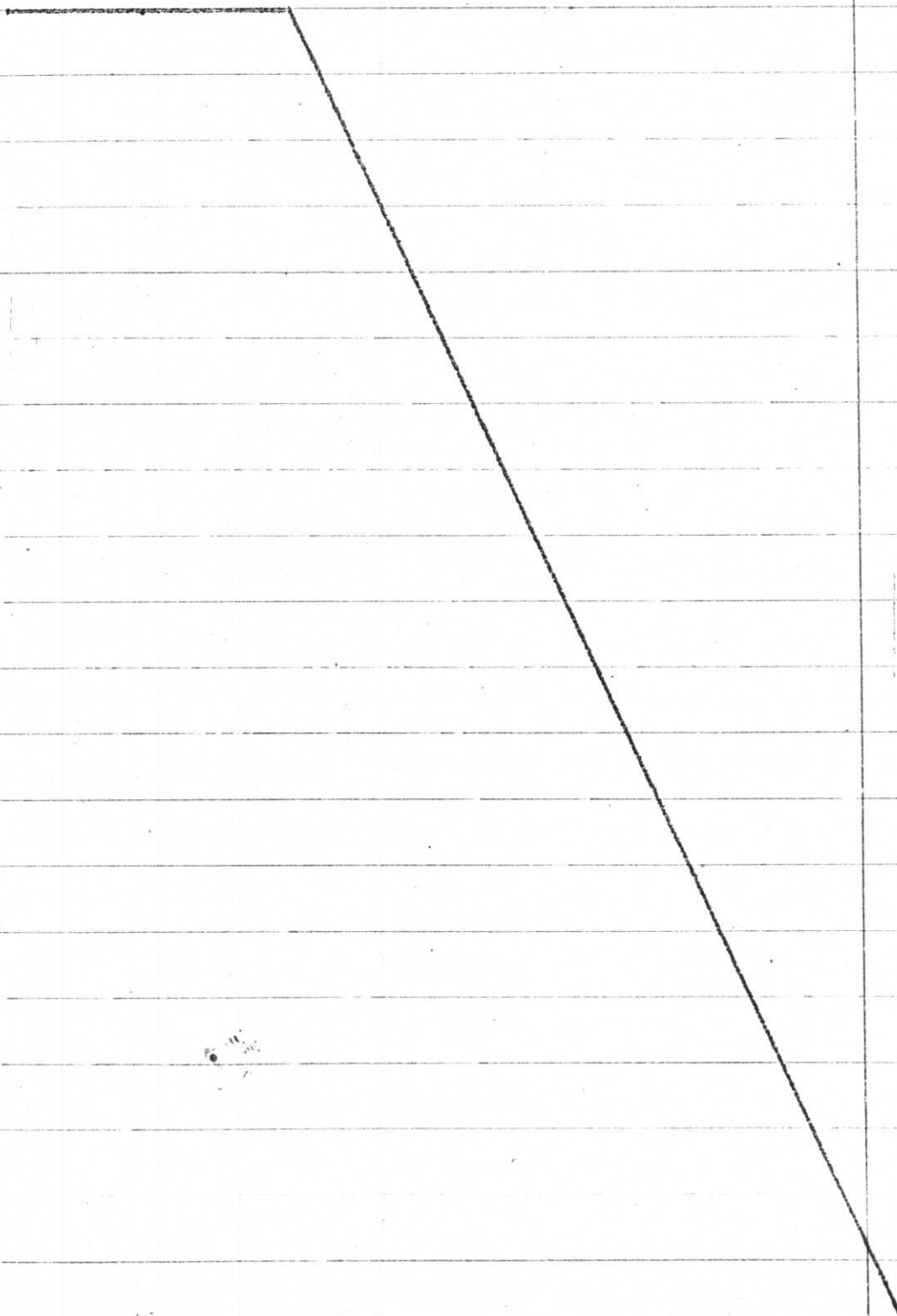
Si opera come nell'esempio 1 variando però le modalità di alimentazione dei due monomeri. Essi vengono alimentati in modo alterno, per tempi di 5', interrompendo l'adduzione dell'uno durante l'alimentazione dell'altro.

Dopo 25' si sospende l'alimentazione dei monomeri e si mantiene la miscela di reazione per altri 15' a 20°C, sotto agitazione.

Si ottengono 21 g di prodotto con le seguenti caratteristiche:

- viscosità inerente	1,1
- perdita in peso (a 160°C)	6

gruppi $-CH_2OH$ 0,12 moli/kg
- analisi IR } DMC copolimerizza-
to 3% ca. in peso
- punto di fusione 167°C



MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

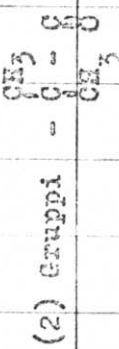


F.A.B.E.L.L.A. 1

Caratteristiche copolimeri formaldeide-dimetilchetene.

Campioni	ANALISI SPETTRALE IR				Cristallinità RX %	Contenute di degradazione termica K ₂₂₂ in %/1
	Viscosità incrementale	Gruppi CH ₂ OH terminali moli/KG	DMC copolimerizzato % in peso (2)			
Es. N. 1	1,3	0,08	ca. 2,5	74	2,5	
Es. N. 2	0,9	0,06	ca. 6,5	76	2	
Es. N. 3	1,1	0,12	ca. 3	75	4	
POM puro (1)	1,2	0,26	assenti	75	10	

(1) Poliossimetilene ottenuto nelle stesse condizioni dei campioni precedenti (Vedi Es. N. 1)



ESEMPI 4 - 5 - 6

Si opera come nell'esempio 1 impiegando i catalizzatori qui sotto specificati.

In tabella sono riassunte le caratteristiche dei polimeri ottenuti.

Esempio N°	Catalizzatore	Conc. rispetto al solvente % in peso	Polimero ottenuto g	Viscosità inerente	Analisi IR DMC copolimerizzato %
4	tributilammina	0,2	20	1	3
5	esametilentetraammina	0,1	14	0,7	3
6	piridina	0,3	24	1,9	3,5

ESEMPIO 7

Il polimero ottenuto secondo l'esempio 1 viene acetilato con anidride acetica nelle seguenti condizioni:

In una fiala di vetro vengono introdotti 3 grammi di polimero, 30 cm³ di anidride acetica al 99,9%; la fiala chiusa alla fiamma sotto vuoto, viene posta in un bagno termostatico a 120°C per 15'. La fiala viene successivamente raffreddata sotto agitazione ed aperta; il polimero viene recuperato dalla sospensione mediante filtrazione, poi vie-

ne lavato più volte prima con acetone e successivamente con acqua, e quindi seccato.

Si recuperano circa 2.7 g di polimero. A questo polimero vengono aggiunti 0,5% in peso di 4,4-butiliden-bis (6-terz. butil, 3-metilfenolo) e 2% in peso di una poliammide (copolimero costituito da 40% in peso di caprolattame e 60% esacetildiammina + acido adipico).

Dopo omogeneizzazione degli stabilizzanti viene controllata la stabilità termica del polimero; si ottengono i seguenti risultati:

Costante di degradazione
termica K_{222} % al min.

Polimero	2,5
Polimero acetilato e stabilizzato	0,1

ESEMPIO 8

In un reattore di vetro da 500 cm³ sono introdotti a temperatura di 20°C 300 cm³ di toluolo in atmosfera di azoto e una fiala di vetro contenente 0,4 cm³ di N(C₂H₅)₃. Si riduce la pressione interna fino a 100 mm di Hg collegando l'apparecchio con una pompa ad acqua e mantenendo il vuoto statico si frantuma la fiala del catalizzatore. Si collega poi il reattore con un generatore di formaldeide gassosa anidra e subito dopo con un gocciolatore si ag-

giungono rapidamente 30 cm³ di dimetilchetene.

Si regola l'alimentazione della formaldeide gassosa in modo da mantenere la pressione nel reattore intorno a 600 mm Hg.

La soluzione decolora lentamente: dopo 30' si interrompe l'afflusso di aldeide e si continua l'agitazione per altri 15' per consumare la formaldeide ancora presente. Si riprende con metanolo; il polimero bianco finemente disperso siccanta lentamente. Dopo lavaggio ripetuto con alcool etilico, il polimero è filtrato ed essiccato a 40-50°C in vuoto; il peso è 24 grammi. Il polimero grezzo, fortemente cristallino, fonde intorno a 210°C.

L'esame dello spettro I.R. mostra l'esistenza di poche sequenze di poliossimetilene accanto a una forte percentuale (circa 80% in moli) di un polimero a struttura poliesterica. La viscosità intrinseca in tetraidronaftalina a 150°C è 0,27.

Il polimero riscaldato per 1/2 ora a 200°C perde il 5% del proprio peso.

Esempio N°2

In un reattore di vetro da 500 cm³ munito di camicia di raffreddamento, di un agitatore ad elica e di un gocciolatore, si introduce 300 cm³ di toluolo. Si porta la temperatura della camicia a -20°C facendo circolare una soluzione di CO₂ e metanolo e si porta l'interno del reattore alla



pressione di 20 mm di Hg collegando l'apparecchio con una pompa ad H₂O.

Mantenendo il vuoto statico si introducono con una siringa attraverso una membrana di gomma 0,4 cm³ di N(C₂H₅)₃ e si collega l'apparecchiatura con un generatore di CH₂O gassosa.

Si regola l'alimentazione della formaldeide gassosa in modo da mantenere la pressione nel reattore intorno a 600 mm Hg.

Subito dopo si introducono 30 cm³ di dimetilchetene mantenendo la massa in agitazione.

Dopo 10 minuti alla massa quasi incolore si aggiungono ancora 20 cm³ di chetene. Si continua l'alimentazione di formaldeide per altri 10 minuti e quindi si blocca la reazione con aggiunta di metanolo. Il polimero decantato si lava ripetatamente con metanolo e si essicca all'aria a ca. 50°C (29 g.).

L'analisi allo spettro I.R. mostra l'assenza nel polimero di struttura poliacetalica; il polimero grezzo fonde a 215°C.

ESEMPIO 10

In un reattore da 500 cc munito di camicia raffreddata a -20°, di agitatore, rubato gocciolatore e tubo di immissione per la formaldeide, si introducono 300 cc di toluolo anidro e si porta la pressione interna a 20 mm Hg assoluti mediante una pompa ad acqua.

Mantenendo l'apparecchiatura in vuoto statico, vi si intro-

duccono attraverso un tappo di gomma e mediante una siringa, 4 cc di una soluzione 1,1 molare di trietilammina in toluolo. Subito dopo si inizia l'introduzione di formaldeide gassosa e contemporaneamente dall'imbuto gocciolatore si fanno scendere 50 cc di dimetilacetene.

Dopo 20' si sospende l'introduzione della formaldeide, e dopo altri 5' si riprende la miscela con metanolo.

Il precipitato, lavato più volte con metanolo ed essiccato all'aria a 40° pesa 39 g ed è solubile per il 94% in cloroformio bollente.

La frazione solubile in cloroformio ha punto di fusione a 136° e all'essame IR contiene circa il 10% di formaldeide le cui unità monomeriche fanno parte di gruppi esteri; sono assenti le sequenze poliacetaliche.

ESEMPIO 11

In un reattore da 500 cc munito di esplicita raffreddata a 0°C, di agitatore, imbuto gocciolatore e tubo di immissione per la formaldeide, si introducono 300 cc di toluolo anidro e si porta la pressione interna a 20 mm Hg mediante una pompa ad acqua.

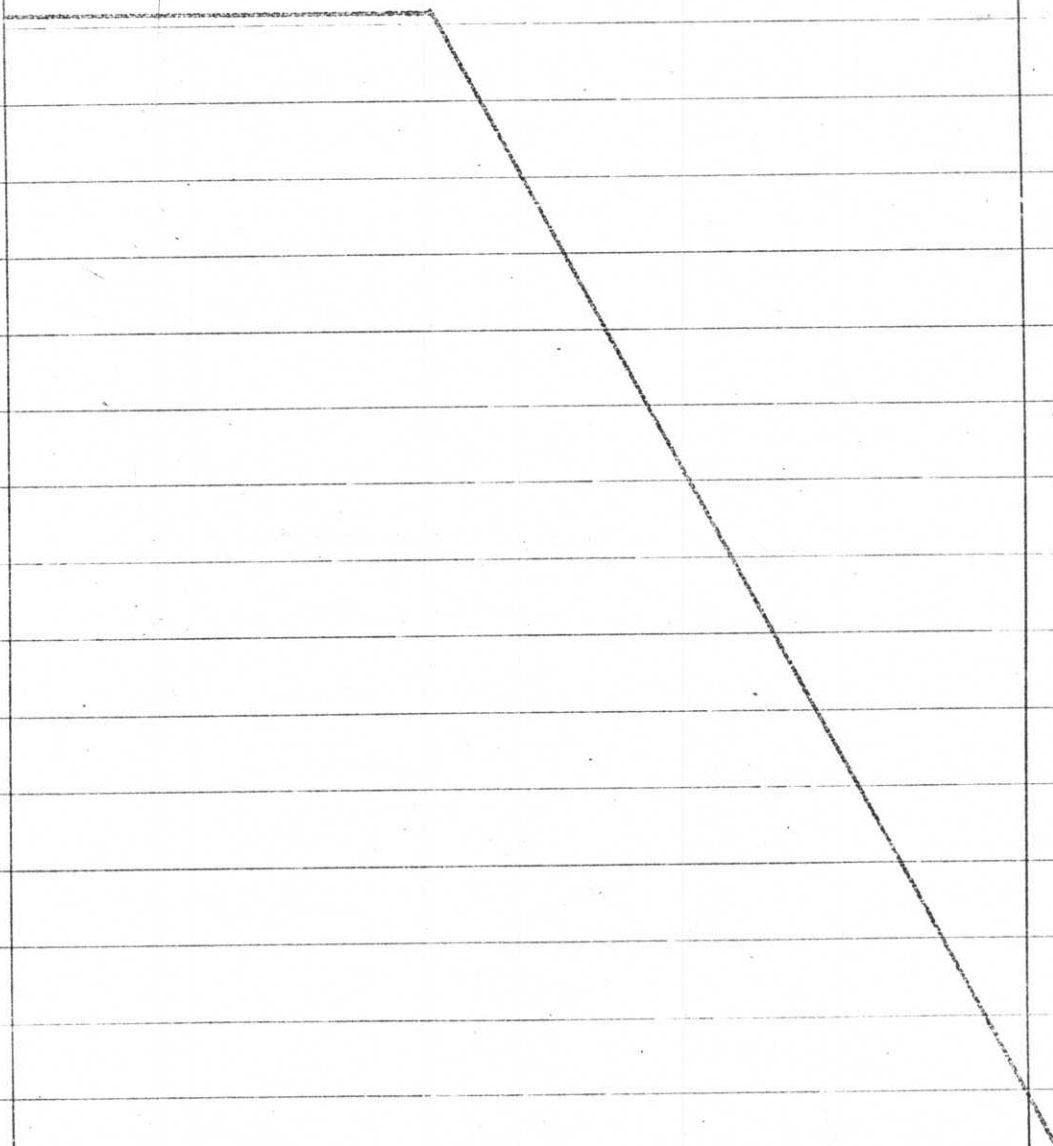
Mantenendo l'apparecchiatura in vuoto statico, vi si iniettano mediante una siringa 0,4 cc di trietilammina.

Subito dopo si inizia l'introduzione di formaldeide gassosa prodotta da un apposito generatore e contemporaneamente si introducono dall'imbuto gocciolatore 20 cc di una solu-

sione di difenilchetene in toluolo al 50% in volume.

Continuando l'alimentazione di formaldeide in modo che la pressione interna sia di circa 600 mm, si aggiungono per 4 volte e ad intervalli di 3 minuti, 5 cm³ di soluzione toluenica di difenilchetene per un totale di 20 cm³.

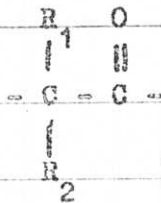
Dopo 18 minuti si arresta la reazione per aggiunta di metanolo. Il polimero lavato più volte con metanolo ed essiccato all'aria a 40°C, pesa g 21; il punto di fusione è intorno a 150°C.



RIVENDICAZIONI

1) Copolimeri lineari ad alto peso molecolare le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche-

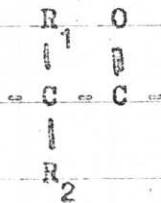
- O - CH₂ - ed unità monomeriche



in cui R₁ ed R₂ possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici e arilici uguali o diversi.

2) Copolimeri lineari ad alto peso molecolare, le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche

- O - CH₂ - ed unità monomeriche



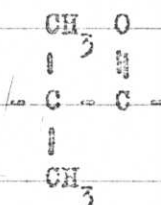
in cui R₁ ed R₂ possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici e arilici uguali o diversi, dette unità monomeriche diverse essendo distribuite almeno in parte in successione non alternata nella macromolecola.

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui le macromolecole contengono unità monomeriche - O - CH₂ - ed unità monomeriche



in rapporto molare superiore ad 1.

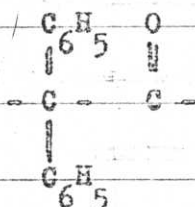
- 4) Copolimeri secondo la rivendicazione 3, in cui le macromolecole contengono unità monomeriche



in percentuale inferiore al 20% in peso, preferibilmente inferiore al 10% in peso.

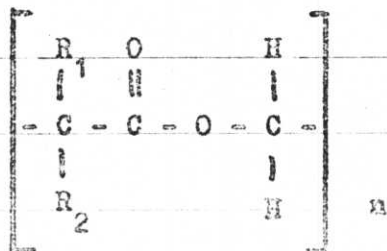
- 5) Copolimeri secondo la rivendicazione 4, aventi temperature di fusione comprese tra 150° e 175°C.

- 6) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui le macromolecole contengono unità monomeriche $- \text{O} - \text{CH}_2 -$ ed unità monomeriche



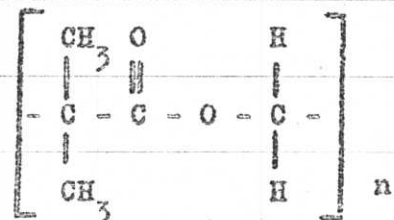
in rapporto molare superiore a 1.

- 7) Copolimeri lineari ad alto peso molecolare, in cui le macromolecole sono prevalentemente costituite dalla ripetizione regolare testa-coda di unità strutturali



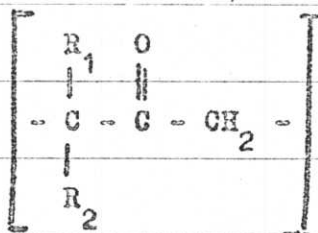
in cui R_1 ed R_2 sono gruppi alchilici contenenti almeno due atomi di carbonio, cicloalchilici o arilici.

- 8) Copolimeri secondo la rivendicazione 7, in cui le macromolecole sono prevalentemente costituite dalla ripetizione regolare testa-coda di unità strutturali

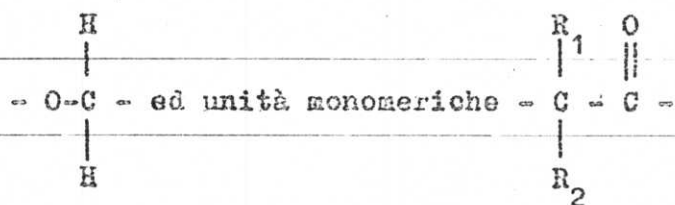


aventi temperatura di fusione tra 200° e 230°C.

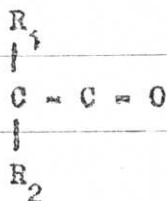
- 9) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, aventi struttura a blocchi e contenenti nelle macromolecole sequenze di unità $- \text{O} - \text{CH}_2 -$ e sequenze di unità



- 10) Procedimento per la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche



in cui R_1 ed R_2 possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici uguali o diversi, comunque distribuite, caratterizzato dal fatto che si fa reagire formaldeide anidra con un chetochetene avente la formula

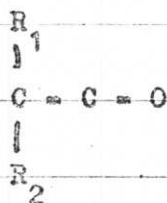


in cui R_1 ed R_2 hanno il significato anzidetto, in ambiente anidro, a temperature comprese tra -100° e $+70^\circ\text{C}$, preferibilmente tra -80° e -30°C , in presenza di un catalizzatore costituito da un composto organico basico secondo Lewis, contenente un elemento del V gruppo del sistema periodico, che non reagisce con i monomeri e che pur reagendo conserva carattere basico.

- 11) Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di solventi anidri inerti scelti nel gruppo costituito da idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici ed eteri.
- 12) Procedimento secondo le rivendicazioni 10 e 11, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è un composto basico azotato scelto nel gruppo costituito dalle ammine terziarie alifatiche, aromatiche e cicloalifatiche.
- 13) Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è scelto nel gruppo costituito da trimetilammina, trietilammina, tripropilammina, tributilammina.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore basico è la piridina.
- 15) Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato

to dal fatto che il catalizzatore basico è una fosfina.

16) Copolimeri della formaldeide con chetocheteni aventi la formula



in cui R_1 ed R_2 possono essere gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici uguali o diversi, comunque ottenuti col procedimento secondo le rivendicazioni 5-7.

17) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1-6 e 16, acetilati e/o stabilizzati con antiossidanti e inibitori di scissione di catena.

18) Articoli formati, pellicole, filamenti e fibre comunque ottenuti dai copolimeri secondo le rivendicazioni 1, 2, 3, 4, 5, 6, 16 e 17.

RAM/EG

Milano, 16 MAR. 1962



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Idrocarbica e Chimica

Montecatini *Alberto Pizzoni*



Pubblicato rogante

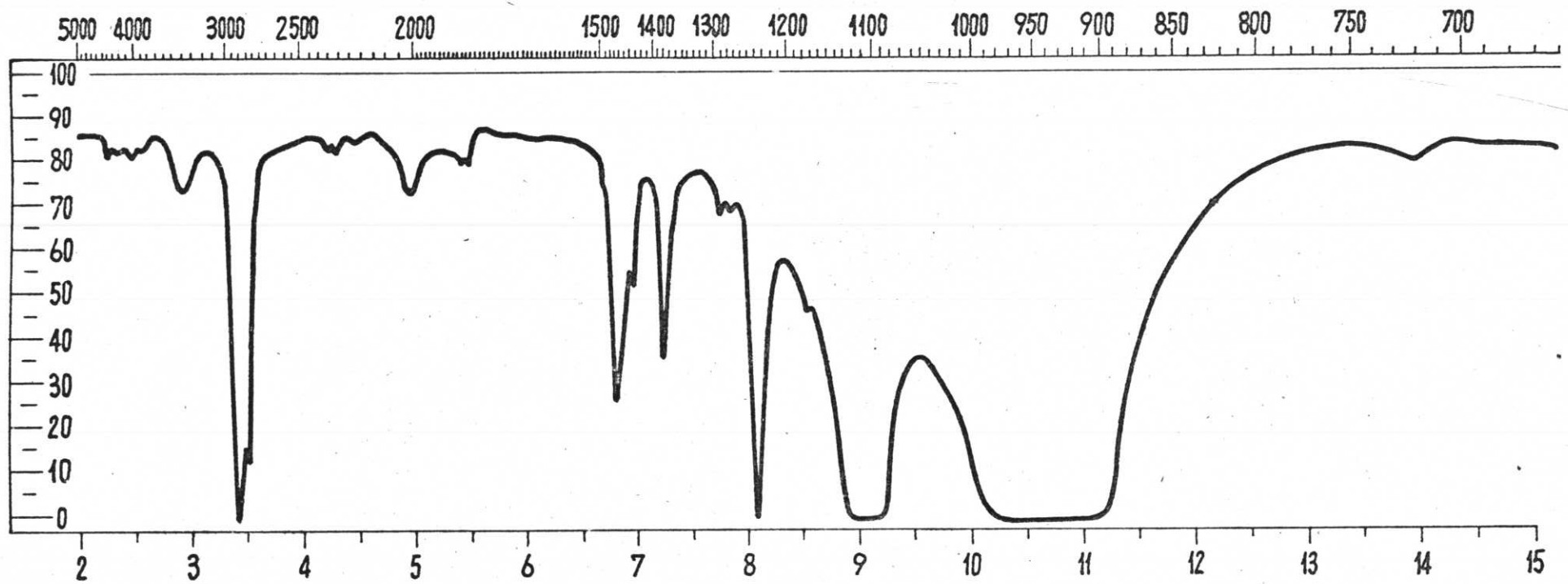
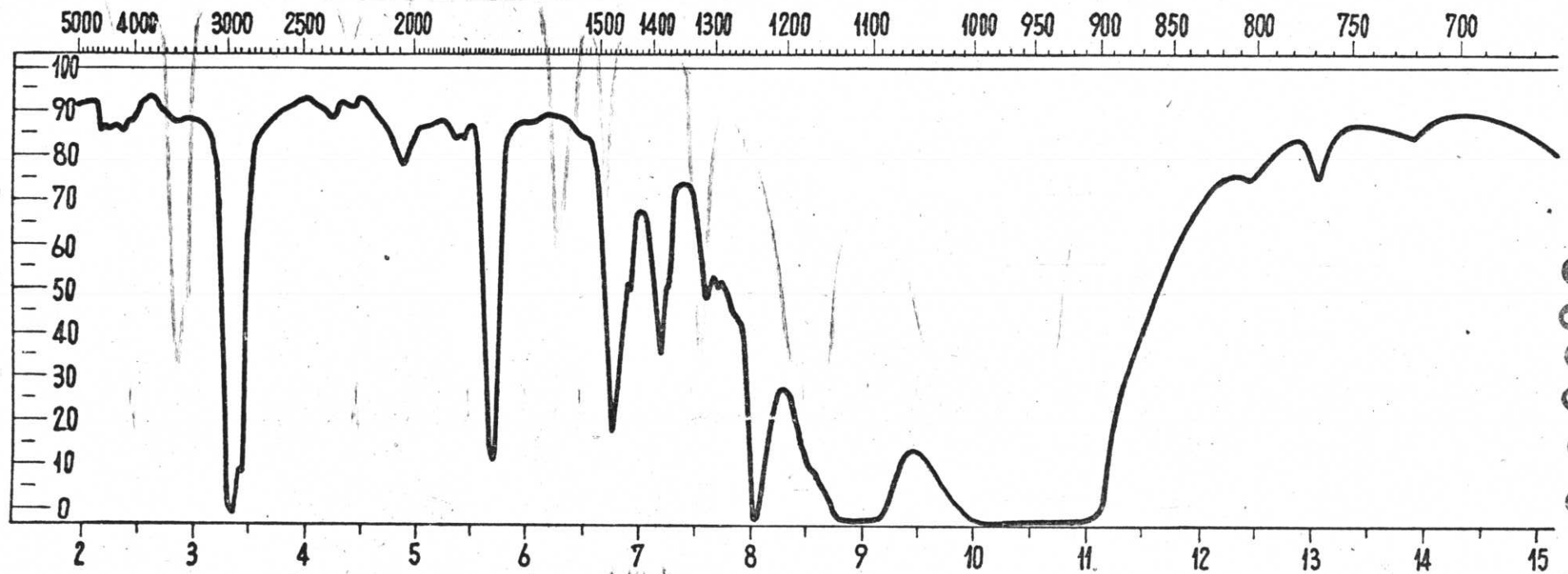


FIG. 1



Handwritten signature and text:
 [Signature]
 [Illegible handwritten text]

065003



865056

FIG. 2



MONTECATINI
 Società Generale per l'Industria Mineraria
[Handwritten signatures]

FIG. 4

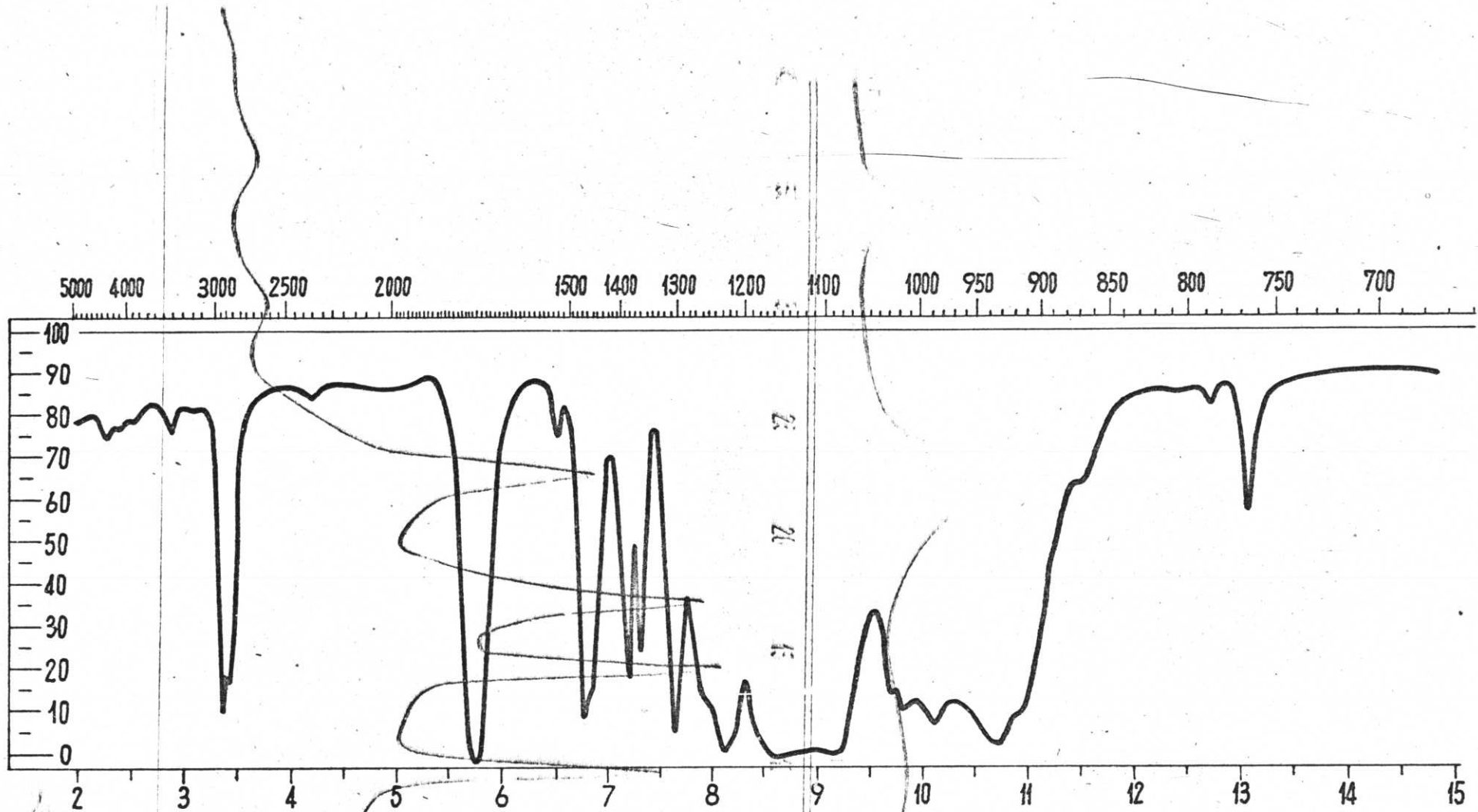


FIG. 3

865056



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

[Handwritten signature]

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

665056

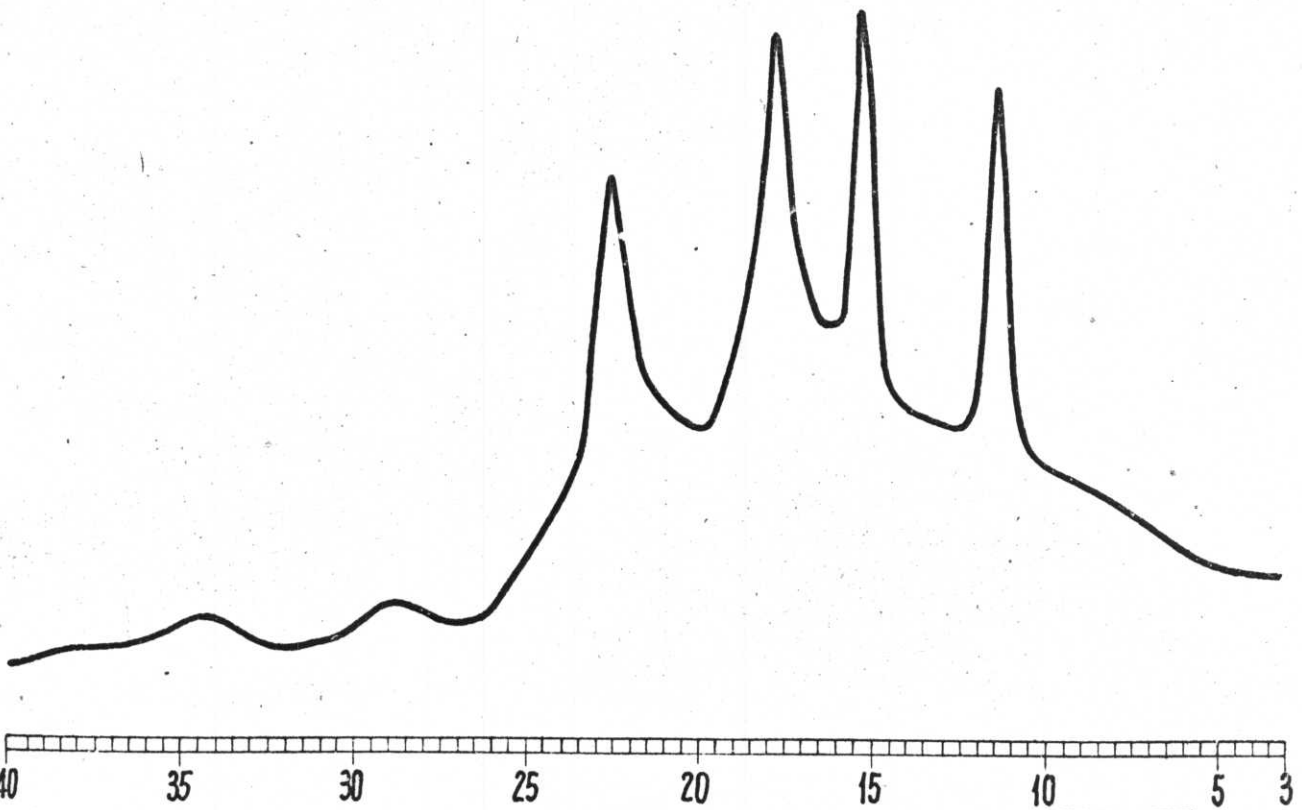
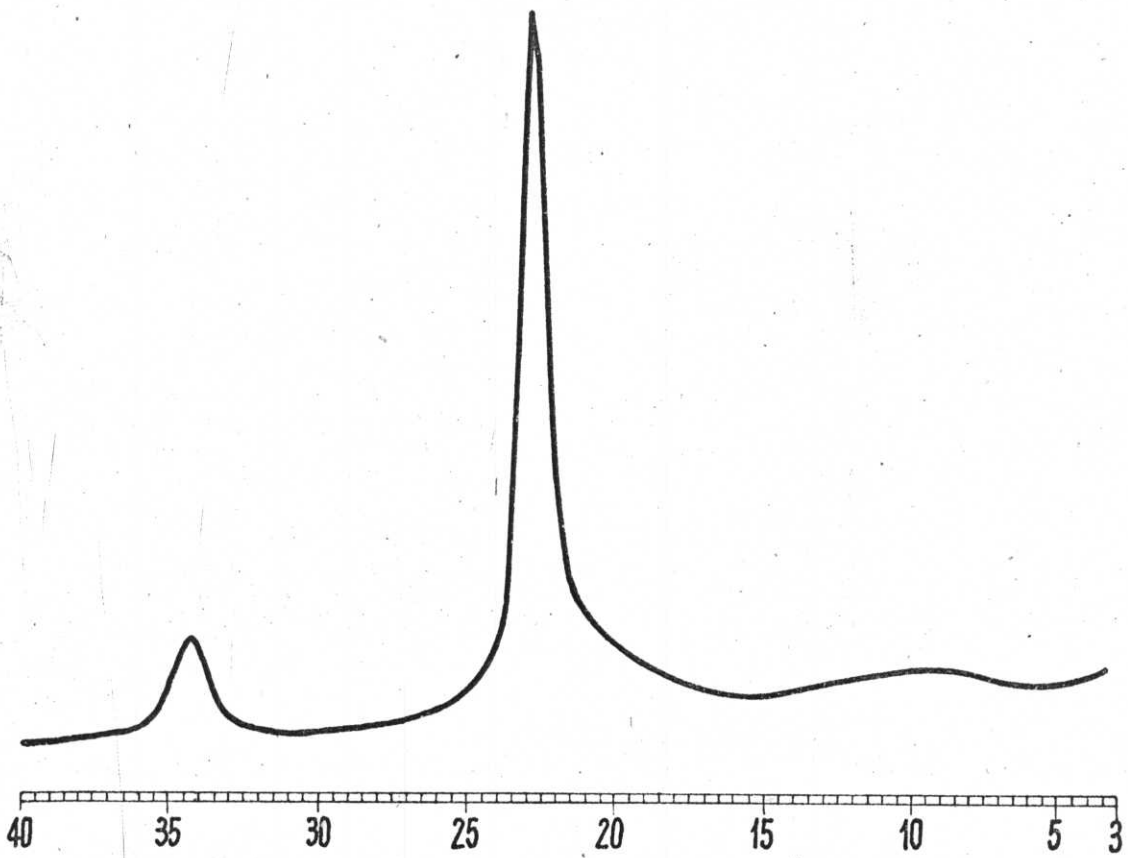


FIG. 4



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica