

N.	COLLEGATO	N.	DI DOMANDA	253
678638		42815-62		



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

u. 416

INVENZIONE INDUSTRIALE

17 MAG. 1963

AVOL

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA DI PRESENTAZIONE DOMANDA							
				G	M	A	Y	H	M	D	S
1281562	15 2 15	MILANO	A 24782266621112								

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

\* COMPOSIZIONI POLICARBONILICI AD  
ALTO PESO MOLECOLARE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Univ. des.

Natta Giulio, Valrauxi Alberto e  
Scarkomini Giusto

Difesa nostra difesa  
e la nostra

ATTESTATO INTEGRATO

\* Si riferisce in "COMPOSTI"

Roma 30-10-65

Annotazioni speciali

Heini

Data di concessione

12 DIC. 1964

F.10



CO 8, 061

128 7-62

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Composti policarbonilici ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione",

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA  
E CHIMICA - MILANO -

La presente invensione concerne una nuova classe di composti policarbonilici ad alto peso molecolare, nonché un procedimento semplice ed economico per la preparazione dei suddetti composti.

Si è constatato, secondo la presente invensione, che è possibile produrre composti o miscele di composti policarbonilici ad alto e altissimo peso molecolare (in pratica sempre superiore a 5000) sottoponendo ad ossidazione copolimeri olefinici insaturi contenenti le insaturazioni in gruppi laterali o in gruppi ciclici facenti parte della catena principale.

Si ottengono in tal modo composti policarbonilici saturi o insaturi, finora mai descritti in letteratura.

Le preparazioni di copolimeri olefinici insaturi, per esempio per copolimorizzazione di uno o più monomeri scelti tra etilene o alfa-olefine alifatiche con uno o più monomeri aventi due o più insaturazioni nella molecola, è già stata descritta in precedenti brevetti, e domande di brevetto, a nome della Richiedente. In particolare, è già stata indicata la possibilità di ottenere copolimori insaturi aventi le insaturazioni

in gruppi laterali o in gruppi ciclici facenti parte della catena principale.

Tra i copolimeri appartenenti a questa classe figurano, in particolare, i copolimeri ottenuti per polimerizzazione di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefina di formula generale  $R-CH=CH_2$ , dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, con uno o più dieni o polieni appartenenti, ad es., a una o più delle seguenti classi:

- a) dieni lineari non coniugati (ad es. esadiene 1,4, esadiene 1,5, eptadiene 1,5, eptadiene 1,6, 2-metil-pentadiene 1,4, 2-metil-esadiene 1,5);
- b) dieni o polieni ciclici non coniugati (ad es. cicloheptadiene 1,4, cicloottadiene 1,4, cicloottadiene 1,5, ciclododecadiene 1,6, ciclododecadiene 1,7, ciclododecatriene 1,5,9, 1-metil-ciclocottadiene 1,5, 3-metil-ciclocottadiene-1,5);
- c) alchenilcicloalchoni (ad es. 4-vinilciclossene-1, 1-oxo-5-il-cicloesane-1, 1-buten-3-il-cicloesane-1, 1-allilcicloesone-1, 1-penten-4-il-ciclopentene-1, 3-buten-3-il-ciclopentene-1, 3-metil-4-allil-ciclossene-1, 3-metil-1-buten-3-il-ciclopentene-1, 2,3,3-trimetil-4-vinil-ciclopentene-1);
- d) dialchenil o polialchenilcicloalcani (ad es. cis o trans 1,2-divinilciclobutano, trans-divinilciclopropano, 1,2-divinilciclopentano, 1,3,5-trivinilcicloesane);
- e) dieni policiclici endometilenici (ad es. biciclo [2,2,1]

optadieno-2,5, biciclo[2.2.2]ottadiene 2,5, bicilopentadieno, 2-metilene-biciclo[2.2.1]heptene-5).

I copolimeri appartenenti alle classi sopra indicate possiedono ancora una o più insaturazioni in gruppi laterali o facenti parte della catena principale e forniscono per vulcanizzazione con mescole contenenti zolfo, del tipo di quelle usate per le gomme a basso contenuto di insaturazione, prodotti vulcanizzati aventi generalmente buone caratteristiche meccaniche.

Fino ad ora non era stata prevista né descritta la possibilità di utilizzare i doppi legami contenuti in tali copolimeri per scopi diversi da quelli della vulcanizzazione.

In particolare, non era mai stata fino ad ora descritta la possibilità di introdurre gruppi ossigenati nelle macromolecole, con formazione di gruppi carbonilici in corrispondenza dei doppi legami.

Ciò d'altra parte, se considerato alla luce di quanto finora noto circa il comportamento dei copolimeri insaturi, era tutt'altro che ovvio e prevedibile.

E' noto infatti, che le gomme insature subiscono degradazioni più o meno spinto e più o meno rapido ad opera di agenti ossidanti come ad es. lo stesso ossigeno atmosferico. Inizialmente, in una prima fase, ha prevalentemente luogo una formazione di composti perossidici, durante la quale gli atomi di ossigeno si fissano soprattutto in corrispondenza dei doppi legami. Tale perossidazione è poi seguita da più profonda altera-

zioni (formazione di ossidrili, gruppi idroperossidici ecc.) alle quali sono interessati anche atomi di carbonio legati ad altri atomi di carbonio con legami semplici, specialmente atomi di carbonio terziari.

Gli agenti ossidanti provocano inoltre una graduale reticolazione del prodotto, con formazione di strutture tridimensionali, accompagnata da una graduale diminuzione di solubilità del prodotto, che infine diventa insolubile anche in solventi aromatici bollenti.

Si è ora sorprendentemente trovato, secondo la presente invenzione, che è possibile ottenere composti policarbonilici ad alto peso molecolare sottoponendo ad ossidazione i copolimeri appartenenti alla classe sopra indicata. Si ha in tal modo la formazione di gruppi carbonilici, come in particolare gruppi carbossilici, in corrispondenza di almeno parte delle insaturazioni originariamente presenti nei copolimeri stessi, senza che si abbiano contemporaneamente reazioni indesiderate in corrispondenza di atomi di carbonio terziari o formazioni di gruppi di tipo perossidico e senza che si manifestino conseguentemente reazioni di reticolazione.

Oltre ai copolimeri grezzi, cioè ai prodotti tal quali come ottenuti dalla polimerizzazione, si possono sottoporre ad ossidazione anche frazioni, ottenute da essi mediante estrazione con solventi, le quali hanno una distribuzione di pesi molecolari e di composizione più ristretta di quella che si ha nei

MONTECARINI  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Dif.



prodotti grezzi di partenza.

L'ossidazione dei copolimeri, che porta alla rottura dei doppi legami in essi presenti con formazione di gruppi carbonilici, può, secondo la presente invenzione, essere effettuata mediane miscele gassose contenenti ossigeno, come ad es. aria più o meno arricchita, oppure mediante ozono o, in generale, mediante composti capaci di sviluppare ossigeno.

L'ossidazione può essere effettuata in uno o più stadi.

Si può, ad esempio, secondo una possibile, ma non esclusiva, forma di realizzazione effettuare una prima ossidazione con ozono seguita da una seconda ossidazione con acqua ossigenata.

Qualora si effettui l'ossidazione con miscele gassose contenenti ossigeno è particolarmente utile e vantaggioso operare in presenza di un sale di un metallo pesante, quale ad esempio cobalto o manganese.

L'ossidazione può avvenire in fase liquida dopo aver dissolto i copolimori da ossidare in un solvente adatto ad es. cloroformio.

Le condizioni operative alle quali si effettua l'ossidazione, particolarmente la temperatura, sono scelte in modo tale che non si abbia sostanzialmente formazione di gruppi idroperossidici.

Si è in pratica constatato che operando ad es. in presenza di ozono i migliori risultati si ottengono se si effettua l'ossidazione a temperature inferiori a quella ambiente. Proferibil-

mente si opera a temperature comprese tra -50 o +10°C. E' tuttavia possibile abbassare il limite inferiore di questo intervallo senza pregiudicare per questo i risultati.

E' possibile, infine, regolare le condizioni di operazione, come la durata dell'ossidazione, in modo da effettuare una ossidazione solo parziale dei doppi legami.

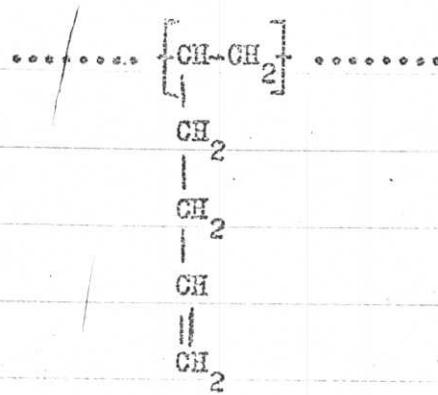
Il numero di gruppi carbonilici introdotti nella macromolecola del copolimero dipende ovviamente, oltre che dal grado di ossidazione, anche dal numero di insaturazioni presenti nella catena polimerica e perciò dal numero di unità di diene o poliene presenti nel copolimero.

Il tipo di monomero dienico o polienico impiegato nella preparazione dei copolimeri insaturi influenza inoltre sulla struttura del composto policarbonilico ottenuto.

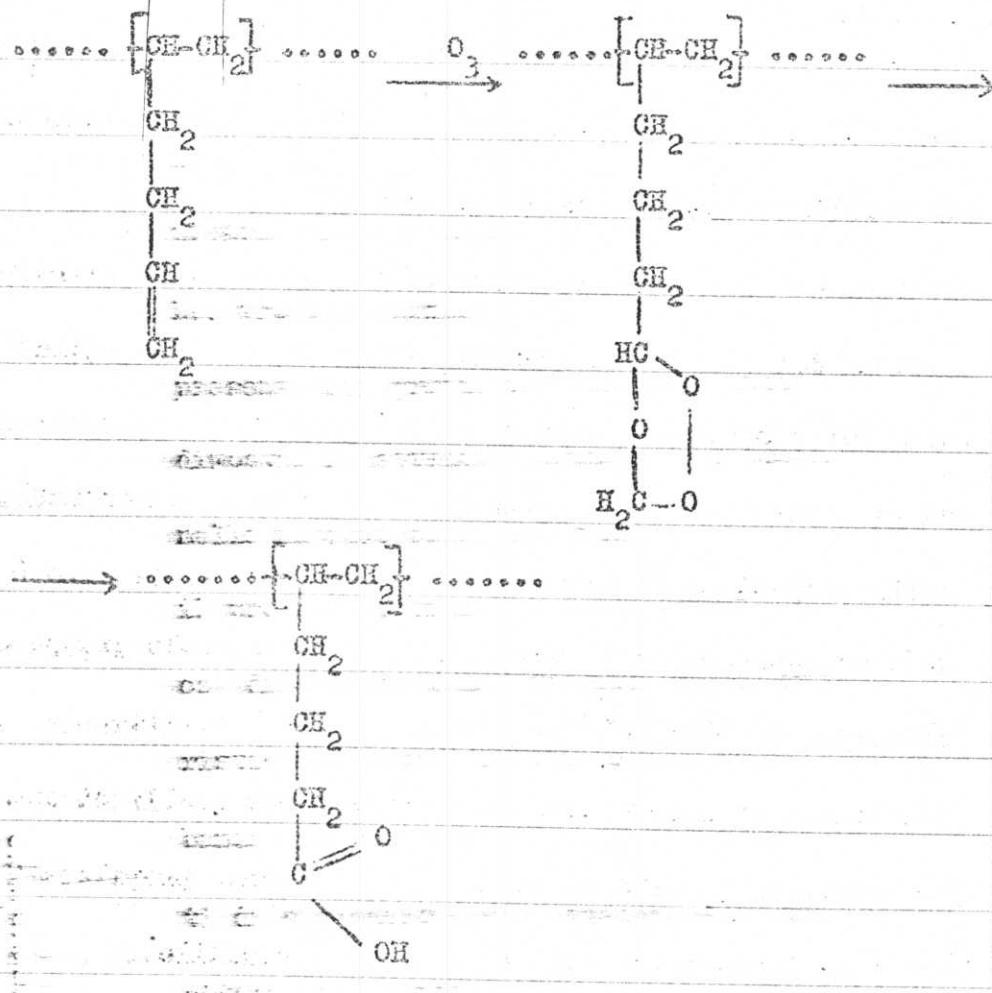
Se le insaturazioni del copolimero si trovano in catene laterali, rispetto alla catena polimerica principale, ci ha rotta del doppio legame con formazione di un solo gruppo carbonilico, in particolare di un gruppo carbossilico.

Copolimeri di questo tipo sono per esempio quelli ottenuti polimerizzando unità monomeriche di etilene, propilene e di un diene lineare non coniugato (ad es. diallile).

La struttura della catena polimerica di questi copolimeri può essere rappresentata come segue:



In questo caso, il meccanismo di ossidazione, supponendo che la reazione avvenga ad opera di ozono, può essere schematizzato come segue:



Se invece le insaturazioni sono contenute in gruppi laterali  
o gruppi ciclici contenuti nella catena principale (per es.

in un terpolimero etilene-propilene-1,5 ciclopentadiene) si ha  
la rotura del doppio legame con conseguente apertura dell'anel-

lo e formazione di due gruppi carbossilici.

I composti policarbonilici secondo l'invenzione possono essere definiti come sostituiti da una catena principale idrocarburica sostanzialmente satura recante, in catene laterali, gruppi carbonilici e, nel caso che l'ossidazione sia solo parziale, anche catene e/o anelli contenenti insaturazioni.

Per catene laterali si intendono ramificazioni il cui sviluppo è molto limitato rispetto alla lunghezza della catena principale.

La natura del prodotto ossidato e il grado di ossidazione si possono valutare mediante esame ai raggi infrarossi.

Nel prodotto ossidato sono rilevabili le bande dovute alla presenza dei gruppi carbonilici (banda a 5,75 micron), il che dimostra la avvenuta formazione di legami carbonio-ossigeno nelle macromolecole del polimero. Se l'ossidazione è moderata, il prodotto ossidato contiene ancora doppi legami, come è per es. dimostrato dalla presenza della banda a 6 micron, caratteristica dei doppi legami, nello spettro di assorbimento. Tale banda è invece assente se l'ossidazione è più spinta. I prodotti di ossidazione sono praticamente privi di gruppi idroporosi; ciò è per esempio dimostrato dalla completa assenza di reticolazione. Non si ha infatti alcuna variazione sensibile delle caratteristiche di solubilità dei polimeri prima e dopo l'ossidazione.

I composti policarbonilici, secondo la presente invenzione, tra-

SOCIÉTÉ  
GÉNÉRALE  
POUR L'INDUSTRIE  
MÉTALLIQUE  
ET  
D'ÉLECTRIFICATION



vano numerosissime e interessanti applicazioni industriali.

Essi possono per es. essere vulcanizzati con mescole contenenti sostanze basiche polivalenti dando prodotti elastomerici aventi buone caratteristiche meccaniche.

Inoltre essi vantaggiosamente hanno la proprietà di disperdere le cariche di tipo polare impiegate nella mescola di vulcanizzazione.

La presenza di gruppi ossigenati favorisce la dispersione delle cariche polari come caolino, argilla, silice ecc. e permette in tal modo di ottenere mescole aventi omogeneamente distribuite queste cariche, che forniscono dopo vulcanizzazione elastomeri aventi migliorate proprietà meccaniche (carica di rottura e moduli elasticci più elevati) e dinamiche (resa elastica più elevata) rispetto a quelle degli elastomeri ottenuti da copolimori tal quali.

Per ottenere una buona dispersione delle cariche si può anche impiegare una miscela 1:1 di copolimero ossigenato rispetto al copolimero tal quale o, in genere, alla gomma da vulcanizzare.

Se nei copolimori ossigenati rimane un sufficiente numero di doppi legami liberi essi possono inoltre essere covulcanizzati con gomme e copolimeri insaturi.

La presenza di gruppi carbossilici nelle catene dei copolimeri ossidati può essere sfruttata in tutti i casi in cui si voglia realizzare una stretta adesione tra gomme e materiali diversi.

(ad es. tra gomma e metalli o tra gomme e tele di fibre naturali o sintetiche). Per la realizzazione di queste forme di adesione può essere conveniente impiegare composti reattivi come per es. diisocianati o resine fenolo-formaldeide che reagiscono chimicamente sia con le gomme che con il supporto. Oltre che nel campo degli adesivi i prodotti ossidati trovano possibilità di applicazioni anche nel campo delle resine scambiatrici di ioni.

I copolimeri ossidati, contenenti gruppi carbossilici, secondo la presente invenzione, possono inoltre essere vulcanizzati con mescole contenenti ossido di zinco, il che oltre a tutto, sta a dimostrare l'effettiva formazione di gruppi carbossilici in tali copolimeri ossidati. Il fatto che i prodotti vulcanizzati così ottenuti mostrino buone caratteristiche meccaniche indica poi che i gruppi carbossilici sono ben distribuiti nelle macromolecole.

I gruppi carbossilici possono inoltre essere utilizzati per altre reazioni come per es. esterificazioni, reazioni con composti aminati, salificazioni ecc.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti:

#### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un palloncino di vetro a pera, della capacità di 250 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore magnetico e di tubo d'ingresso per i gas, che termina con un

setto poroso. Nel palloncino, raffreddato a 0°C con ghiaccio-salo, si introducono 2 g di un copolimero etilene-diallile, (avente un contenuto di etilene, determinato radicchimicamente, pari al 58% in moli e il 70% di diallile, riferito alla quantità totale polimerizzato coni concatenamento 1,2) sciolto in 100 cm<sup>3</sup> di cloroformio.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare, con una velocità di circa 30 Nl/h una miscela di ossigeno-ozono, ottenuta facendo passare ossigeno puro attraverso un ozonizzatore, e il cui contenuto in ozono, determinato previamente per via iodometrica è circa del 2% in moli.

L'ozonizzazione viene fatta durare 18'. La quantità di O<sub>3</sub> fatta passare attraverso la soluzione corrisponde a 0,8 milli di moli; il contenuto di osidone polimerizzato 1-2 presente nella soluzione ammonta a 0,55 millimoli.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi carbonilici (banda a 5,75 micron). I gruppi vinilici (banda a 11 micron) sono presenti in quantità molto minore che nel prodotto di partenza. 100 parti in peso di prodotto ossidato vengono mescolate, su un mescolatore a rulli di laboratorio, con 5 parti di ossido di zinco, e vulcanizzato in pressa per 20 minuti a 150°. Si ottiene una lastrina vulcanizzata che presenta le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	47 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	380 %

modulo al 300%

15 Kg/cm<sup>2</sup>

deformazione residua dopo rottura: praticamente nulla

la

### ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, raffreddato a 0° mediante miscela ghiaccio-sale, si introducono 5 g di un terpolimero etilene-propilene ciclocottadiene 1-5 avendo un contenuto ponderale di ciclocottadiene pari al 2%, dissolto in 100 cm<sup>3</sup> di cloroformio. Come agente ossidante si usa la stessa miscela ossigeno-ozono usata nell'es. 1. L'ozonizzazione viene fatta durare 3,75 minuti, cioè un tempo pari a circa 1,5 volte il tempo teoricamente necessario affin che tutto l'ozono presente reagisca con tutti i doppi legami contenuti nel terpolimero. La soluzione viene quindi diluita con cloroformio, addizionata di 10 cm<sup>3</sup> di acqua ossigenata a 12 volumi e fatta bollire a ricadere per 6 ore. Dopo raffreddamento la soluzione viene versata in un eccesso di acetone. Il prodotto viene essiccato in vuoto. L'esame mediante spettro grafia infrarossa mostra la presenza di gruppi carbonilici (banda a 5,75 micron). La presenza di gruppi carbossilici è dimostrata anche dalla possibilità di vulcanizzare il prodotto ossidato mediante ossido di zinco. 100 parti in peso di prodotto ossidato vengono mescolate su un mescolatore a rulli di laboratorio, con 10 parti di ossido di zinco; la vulcanizzazione viene effettuata in pressa a 150° per 1 ora.



Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	43 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	560 %
modulo al 300%	14 Kg/cm <sup>2</sup>
deformazione residua dopo rottura	12%

### ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione dell'es. 1, raffreddato a 0° mediante ghiaccio-sale, si introducono, 100 cm<sup>3</sup> di una soluzione cloroformica di 5 grammi di terpolimero etilene-propilene-diallile, contenente il 6% di diallile polimerizzato con concatenamento 1-2. La ossidazione viene effettuata con la stessa miscela ossigeno-ozono usata nell'es. 1, che viene fatta circolare ad una velocità di 30 Nl/h.

L'ossidazione viene fatta durare 7 minuti. Il prodotto viene coagulato in acetone e seccato in vuoto. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra che il tenore di gruppi vinilici è sceso a meno dell'1%. Vi è una forte banda dovuta ai gruppi carbonilici (banda a 5,75 micron). La presenza di gruppi carbossilici è dimostrata anche dalla possibilità di vulcanizzare il prodotto ossidato mediante ossido di zinco. 100 parti in peso di prodotto ossidato vengono mescolate su un mestolo a rulli da laboratorio con 10 parti in peso di ossido di zinco. La miscela viene vulcanizzata in pressa a 150° per 60 minuti. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le se-

guanti caratteristiche:

carico di rottura  $38 \text{ Kg/cm}^2$

allungamento a rottura 580 %

modulo al 300 %  $13 \text{ Kg/cm}^2$

deformazione residua dopo rottura 10%

#### ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, raffreddato a  $0^\circ\text{C}$  mediante miscela ghiaccio-sale, si introduce un cono 4,7 g di un terpolimero etilene-propilene-diciclopentadiene, contenente i monomeri in rapporto ponderale 47:48:5, dissolto in  $100 \text{ cm}^3$  di cloroformio. Come agente ossidante si usa la stessa miscela ossigeno-ozono usata nell'es. 1. L'ozonizzazione viene fatta durare 4 minuti. Il prodotto viene coagulato in acetone e seccato in vuoto.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di una forte banda dovuta ai gruppi carbonilici (5,75 micron). La presenza di gruppi carbossilici è dimostrata dalla possibilità di vulcanizzare il prodotto ossidato mediante ossido di zinco.

100 parti in peso di prodotto ossidato vengono mescolato su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 10 parti in peso di ossido di zinco. La miscela viene vulcanizzata in pressa a  $150^\circ$  per 60 minuti. Si ottiene una lastra vulcanizzata avendo le seguenti caratteristiche:

carico di rottura  $27,3 \text{ Kg/cm}^2$

allungamento a rottura	520	%
modulo al 300%	13	Kg/cm <sup>2</sup>
deformazione residua dopo rottura	8	%

#### ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.1, raf freddato a 0°C mediante miscela ghiaccio-sale, si introducono 5 g di un terpolimero etilene-propilene-2-metilpentadiene 1-4, contenente i monomeri in rapporto ponderale 40 : 50 : 10, dissolto in 100 cm<sup>3</sup> di cloroformio. Come agente ossidante si usa la stessa miscela ossigeno-ozono usata nell'es.1. L'ozonizzazione viene fatta durare 7 minuti. Il prodotto viene oggettato in acetone ed essiccato in vuoto. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi carbonilici (banda a 5,75 micron).

#### RIVENDICAZIONI

- 1) Composti polycarbonilici saturi o insaturi ad alto peso molecolare costituiti da una catena principale idrocarburica sostanzialmente satura recante catene laterali contenenti gruppi carbonilici e, eventualmente, catene e/o anelli contenenti insaturazioni.
- 2) Composti polycarbonilici secondo la rivendicazione 1 costituiti da una catena principale idrocarburica sostanzialmente satura recante catene laterali contenenti gruppi carbonilici ed, eventualmente, catene e/o anelli contenenti insaturazioni.

3) Procedimento per la preparazione dei composti policarbonilici secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che si sottopongono copolimeri olefinici insaturi, contenenti le insaturazioni in gruppi laterali o in gruppi ciclici facenti parte della catena principale a ossidazione mediante miscele gassosee contenenti ossigeno e/o ozono e/o mediante sostanze capaci di sviluppare ossigeno, le condizioni operative essendo scelte in modo tale da condurre sostanzialmente solo alla formazione di gruppi carbonilici in corrispondenza di almeno parte delle insaturazioni presenti in detti copolimeri.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che si sottopongono a ossidazione copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub> dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, con uno o più monomeri scelti tra dieni lineari non coniugati, dieni o polieni ciclici non coniugati, alchenilciclicalcheni, di- o polialchenilcicloalcani, dieni ciclici endometilenici.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 o 4 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione in presenza di miscele gassosee contenenti, o costituite da, ozono ad una temperatura inferiore alla temperatura ambiente.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione a 0°.

7) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4, 5 o 6 caratterizzato

rizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione in due stadi ponendo in un primo stadio i copolimeri da ossidare a contatto con miscele gassosee contenenti ozono e, in un secondo stadio, a contatto con acqua ossigenata.

8) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 3 a 7 caratterizzato dal fatto che l'ossidazione avviene in fase liquida.

9) Composti policarbonilici ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 3 a 8.

10) Elastomeri ottonuti per vulcanizzazione di mescole contenenti i composti policarbonilici delle rivendicazioni 1,2 e 9.

11) Impiego dei composti policarbonilici secondo le rivendicazioni 1, 2 e 9 nel campo degli adesivi e delle resine scambiatrici di ioni.

Milano, 26 GIU. 1962

FC/m<sup>2</sup>



MONTECATINI  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*R. Montanari* *Halo Lucchini*



*I'Uffiziale Rogante*