

N.	DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO	258
	<b>678556</b>	<b>16056</b>	<b>62</b>	



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

GRASSI

**INVENZIONE INDUSTRIALE**

u.441

16 SET. 1963

B  
V  
A  
A

1605662

TITOLARE

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA						
				G	M	ANNO	H	M	C	I
15 2	MILANO 15	A 26227		9	8	62	11	07		

INDIRIZZO

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

TITOLO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE  
DI COMPOSTI ALFA OMEGA BICAR  
BONILICI

Manutentori designati: Motto Giulio  
Pasquon Italo  
Sartori Guido  
Valvassori Alberto  
Zambelli Adolfo

BOLLO AFFRISTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali

Data di concessione

11 DIC. 1964

IL C

P.G. 21

16056-62



67855

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di composti alfa-omega bicarbonilici"

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

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di composti alfa-omega bicarbonilici.

La preparazione di composti alfa-omega bicarbonilici richiede generalmente, come è noto, procedure complesse e costose.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile produrre, secondo una tecnica semplice ed economica, composti e miscele di composti alfa-omega bicarbonilici, a numero di atomi di carbonio comunque grande, sottoponendo ad ossidazione copolimeri olefinici insaturi, contenenti le insaturazioni nella catena principale.

La preparazione di copolimeri olefinici insaturi, per esempio per copolimerizzazione di uno o più monomeri monoolefinici con uno o più monomeri aventi due o più insaturazioni nella molecola, è già stata descritta in precedenti brevetti, o domande di brevetto, a nome della Richiedente.

In particolare, è già stata descritta la possibilità di ottenere copolimeri insaturi aventi le insaturazioni nella

catena principale. Questi copolimeri vengono ottenuti per copolimerizzazione di una o più olefine alifatiche con uno o più dieni coniugati che entrano nella catena polimerica con concatenamento 1,4.

A questa classe di copolimeri appartengono, ad esempio, quelli costituiti da unità monomeriche di una o più olefine scelte tra etilene e alfa-olefina di formula generale  $R - CH = CH_2$ , in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, e da unità monomeriche di uno o più dieni coniugati polimerizzate con concatenamento 1,4 quali, ad esempio, butadiene, isopreno, pentadiene 1,3, esadiene 1,3 e loro omologhi.

In una recente domanda di brevetto a nome della Richardson è stato inoltre descritto come, operando con particolari catalizzatori ottenuti da composti di vanadio, a temperature inferiori a 0°C, è possibile ottenere copolimeri di etilene e butadiene rivelanti cristallinità di nuovo tipo, dovuta a concatenamento alternato di unità di etilene e unità di butadiene polimerizzate con concatenamento 1,4.

I copolimeri appartenenti al gruppo sopra descritto, particolarmente i copolimeri amorfi, forniscono per vulcanizzazione con mescole contenenti zolfo elastomeri aventi, generalmente, soddisfacenti caratteristiche meccaniche.

Fino ad ora non era stata prevista né descritta la possibilità di utilizzare i doppi legami contenuti nella catena

principale di questi copolimeri per scopi diversi da quelli della vulcanizzazione.

In particolare, non era mai stata fino ad ora descritta la possibilità di utilizzare i doppi legami per ottenere, in corrispondenza di essi, mediante ossidazione, la formazione di gruppi carbonilici.

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

E' noto ad esempio che le gomme insature subiscono degradazioni più o meno rapide ad opera di agenti ossidanti come ad esempio lo stesso ossigeno atmosferico. L'attacco di questi agenti ossidanti, che ha come ultimo aspetto la formazione di gruppi ossidrilici e idroperoxidici, interessa non solo i doppi legami presenti nelle macromolecole del polimero insaturo, ma 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, accompagnato da una graduale diminuzione di solubilità del prodotto stesso, che infine diventa insolubile anche in solventi bollenti.

Si è ora sorprendentemente trovato, secondo la presente invenzione, che è possibile ottenere composti alfa-omega

bisilicati, sottoponendo ad ossidazione i copolimeri appartenenti al gruppo sopra indicato.

Si ha in tal modo formazione di gruppi carbonilici, come in particolare gruppi carbosilici, in corrispondenza di almeno parte delle insaturazioni originariamente presenti nella catena principale dei copolimeri stessi, senza che si abbiano contemporaneamente reazioni indesiderate in corrispondenza di atomi di carbonio terziari o formazione di gruppi di tipo idroperossidico 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 prodotti grezzi di partenza.

L'ossidazione dei copolimeri, che porta alla rottura dei doppi legami in essi contenuti con formazione di gruppi carbonilici, può, secondo la presente invenzione, essere effettuata mediante miscele gassosee 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 ossigena.

In

Qualora si effettui l'ossidazione con miscele gassosee con-  
tinenti ossigeno è preferibile operare in presenza di un  
sale di un metallo avendo proprietà catalitiche nelle ossida-  
zioni con  $O_2$  e con aria, quale ad es. cobalto e manganese.

L'ossidazione può avvenire in fase liquida sospendendo i  
copolimeri da ossidare in un adatto mezzo oppure scioglien-  
doli in un solvente, ad es. cloroformio.

Le condizioni operative alle quali si effettua l'ossidazio-  
ne, particolarmente la temperatura, sono scelte in modo tale  
che non si abbia sostanzialmente formazione di gruppi idro-  
perossidici.

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.

Preferibilmente si opera a temperature comprese tra -50 e  
-10°C. È tuttavia possibile abbassare il limite inferiore  
di questo intervallo senza pregiudicare per questo i ri-

sultati.

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

In tal caso si ottengono composti e miscele di composti alfa-omega bicarbonilici insaturi.

Sottoponendo ad ossidazione un copolimero etilene-butadiene a concatenamento alternato delle unità dei due monomeri, quale quello più sopra descritto, si ha così risultato un prodotto in cui sono presenti elevate percentuali di acido adipico.

Ossidando invece un copolimero contenente un eccesso di etilene rispetto al butadiene ed in cui sono particolarmente assenti sequenze, ossia concatenamenti diretti, di unità butadieniche si ottiene una miscela di diacidi che oltre all'acido adipico, contengono altri diacidi lineari il cui peso molecolare medio dipende dalla quantità di butadiene copolimerizzato con l'etilene.

Tali diacidi, ottenibili secondo la presente invenzione ad un costo molto basso, presentano come è noto un grande interesse pratico per la produzione di plastificanti mediante condensazione con alcooli monovalenti e per la produzione dei loro derivati polimerici quali i policlori e le poliammidi ottenuti mediante condensazione di diacidi con la diammina, oppure dei sali ammonici dei diacidi con formaldeide.

Le diverse possibilità di design offrono d'altro canto anche i prodotti di ossidazione dei copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine superiori con dience coniugati polimerizzati con concatenamento 1,4 e aventi una distribuzione statistica delle singole unità monomeriche.

Il peso molecolare dei composti alfa-omega bicarbonilici ottenuti per ossidazione di questi copolimeri dipende ovviamente dalla quantità di dience presente nella catena polimerica.

I prodotti ottenuti per parziale ossidazione dei doppi legami presenti nei copolimeri insaturi possono essere vulcanizzati con mescole contenenti zolfo e acceleranti del tipo di quelle usate per gomme a bassa insaturazione (ad es. gomma butile), dando prodotti elastomerici aventi buone caratteristiche meccaniche e contenenti gruppi carbonilici.

La presenza di gruppi designati favorisce la dispersione delle cariche polari come caclino, argilla, silice ecc. e permette in tal modo di ottenere mescole aventi omogeneamente distribuite queste cariche. Ciò consente di ottenere, dopo vulcanizzazione, elastomeri aventi migliorate proprietà meccaniche (carichi di rottura e moduli elasticci più elevati) e dinamiche (resa elastica più elevate) rispetto a quelli degli elastomeri ottenuti esclusivamente da copolimeri tali quali.

Per ottenere una buona dispersione delle cariche si può, ad esempio, impiegare una miscela 1:1 di copolimero parzialmente ossigenato rispetto ai copolimeri tali quali o, Ax genere, alla gomma da vulcanizzare.

La presenza di gruppi carbossilici nelle catene dei copolimeri 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 e tra gomma e telo di fibre naturali, artificiali o sintetiche).

Per la realizzazione di queste forme di adesione può essere conveniente impiegare composti reattivi come per esempio disocianati e resine fenolo-formaldeide che reagiscono chimicamente sia con le gomme che con il supporto.

---

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

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

Nel prodotto ossidato sono rilevabili le bande dovute alla presenza dei gruppi carbonylici (banda a 5,75 micron), che dimostra l'avvenuta formazione di legami carbonio-ossigeno.



geno.

Se l'ossidazione è moderata il predetto ossidato contiene ancora doppi legami, come è per esempio 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 idroperossidici; ciò è per esempio dimostrato dalla completa assenza di reticolazione.

---

---

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 mediane una miscela ghiaccio-sale, si introduce una soluzione contenente, in 100 cm<sup>3</sup> di cloroformio, 2 g di estratto eterico di terpolimero etilene-propilene-butadiene contenente i monomeri in rapporto ponderale pari a 46:53:1.

Il butadiene è presente prevalentemente con un concatenamento 1,4 trans.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare, con una velocità

di circa 30 Nl/h, una miscela 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. Il passaggio della miscela ossigeno-ozono, viene continuato per un tempo pari a circa 1,5 volte il tempo che sarebbe tecnicamente necessario se tutto l'ozono presente reagisse con tutti i doppi legami presenti nel copolimero.

Dato che nel prodotto sono presenti circa 0,4 millimoli di butadiene, l'ossidazione viene fatta durare 90 secondi. 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 con agitazione per 6 ore. Dopo raffreddamento la soluzione viene versata in acetone e metanolo. Il precipitato, dopo essiccamiento in vuoto, pesa 1,8 g.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra che i doppi legami sono praticamente scomparsi, mentre è comparsa la banda dei gruppi carbonilici (banda a 5,7 micron).

Il peso molecolare, determinato viscosimetricamente, è dell'ordine di 10<sup>5</sup>.

#### ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. precedente, raffreddato a 0°C mediante ghiaccio-sale, si introduce una soluzione contenente, in 100 cm<sup>3</sup> di cloroformio, 2 g di un estratto eterico di terpolimero etilene-propi-

lene-isoprene, contenente i monomeri in rapporto ponderale pari a circa 40:59:1.

L'isoprene è presente prevalentemente con un concatenamento 1-4.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare, con una velocità di circa 30 Nl/h la stessa miscela ossigeno-ozono utilizzata nell'esempio precedente. L'ossidazione viene fatta durante 1,5 minuti, cioè un tempo pari a circa 1,5 volte quello teoricamente necessario perché tutto l'ozono presente reagisca con tutti i doppi legami presenti nel copolimero.

Quindi la soluzione viene versata in acetone e metanolo. Il precipitato, dopo essiccamiento in vuoto, pesa 1,7 g. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra che i doppi legami sono quasi scomparsi, mentre vi è una intensa banda dovuta ai gruppi carbonilici (5,7 micron).

#### ESEMPIO 3

Secondo la procedura illustrata nella domanda di brevetto a nome della Richiedente, depositata il 12.7.1962 col numero provvisorio di deposito 25.367, si introducono in un recipiente di vetro della capacità di  $500 \text{ cm}^3$ , munito di agitatore e mantenuto a  $-78^\circ\text{C}$ .  $2 \cdot 10^{-3}$  moli di  $\text{VCl}_4$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$  moli di  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$  moli di  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ,  $200 \text{ cm}^3$  di toluolo e 80 g di butadiene. Il recipiente è successivamente riscaldato a  $-25^\circ\text{C}$  e si lascia poi gorgogliare etilene.

Dopo un'ora si ottengono 27 g di polimero.

Da questo polimero grezzo mediante estrazione con etere etilico all'ebollizione si estraggono 24 g di polimero e, successivamente, con n-esano all'ebollizione si estraggono 1,5 g di prodotto.

L'estratto esanico, sospeso in 200 cc di n-esano, viene successivamente introdotto in un palloncino munito di agitatore magnetico, raffreddato a 0°C e si fa quindi gorgogliare ad una velocità di 30 Nl/h la stessa miscela ossigeno esano impiegata nei precedenti esempi. L'ossidazione viene protratta per un tempo pari a 2 volte quella teorica necessario affinché, supponendo il copolimero costituito anziché da unità di etilene e di butadiene da solo poli-butadiene, siano ossidati tutti i doppi legami presenti.

Il prodotto ottenuto viene tirato a secco. Si aggiunge poi  $H_2O_2$  al 5% in eccesso e si fa bollire a ricadere per 8 ore. La miscela di acidi alfa-omega bicarbossilici così ottenuta viene esterificata con alcool etilico e i singoli componenti di essa vengono separati chromatograficamente.

Il chromatogramma rivela solo la presenza di estere etilico dell'acido adipico, di estere etilico dell'acido succinico e di un terzo componente, presente in quantità minore dei due precedenti, avente una temperatura di ebollizione compresa tra quella di questi ultimi due.

## RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per la preparazione di composti alfa-omega dicarbonilici caratterizzato dal fatto che si sottopongono copolimeri olefinici insaturi, contenenti le insaturazioni nella catena principale a ossidazione mediante miscelé gassosee contenenti ossigeno e/o ozono e/o mediane sostanze capaci di sviluppare ossigeno, le condizioni operative essendo scelte in modo tale da condurre sofficialmente solo alla formazione di gruppi carbonilici in corrispondenza di almeno parte delle insaturazioni presenti in detti copolimeri.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si sottopongono ad ossidazione copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefino 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 dioni lineari coniugati polimerizzati con concatenamento 1,4.
- 3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione in presenza di miscelé gassosee contenenti o costituite da ozono ad una temperatura inferiore alla temperatura ambiente.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione a temperature comprese tra +10 e -50°C.

- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione in due stadi.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione in due stadi ponendo in un primo stadio il copolimero da ossidare a contatto con miscele gassosee contenenti ozono e, in un secondo stadio, a contatto con acqua ossigenata.
- 7) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6 caratterizzato dal fatto che l'ossidazione avviene mentre il copolimero si trova in soluzione o sospensione.
- 8) Composti alfa-omega bicarbonilici ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 7.
- 9) Acidi alfa-omega bicarbossilici ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 6.

(\*) A pagina 12, riga 14, dopo la parola "secco", inserire:  
"sotto vuoto a temperatura ambiente."

Milano, 9/8/1962

FC/fg



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

*Hab. Fucellay Roberto Lanza*



*I'Ufficio Regante*