

N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	275
679878	24331-62	

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

U. 453

23 DIC. 1963

VANNUCCINI

2433162

15 MILANO A2990913D621119
20 15

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GEN. PER L. INDU
STRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO G. DONEGANI 1.2
MILANO

TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
DI COPOLIMERI A STRUTTURA POLI
OSSIMETILENICA

*Inventori designati - Natta Giulio - Pregaglia Gianfranco
Marzanti Gorgio e Pinaghi Marco*

BOLLO ATTESTATO D'INTEGRAZIONE

Annotazioni speciali

Differimento Visione pubblica e stamp.

Data di concessione

15 GEN. 1965



679878

U.453

Descrizione del trovato avente per titolo:

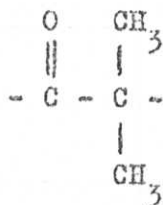
"Procedimento per la preparazione di copolimeri a struttura poliossimetilenica",

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

La presente invenzione si riferisce alla preparazione di polimeri ad elevata stabilità termica ed in particolare a copolimeri in cui la struttura prevalente è quella poliossimetilenica.

I polimeri con unità ricorrente $-\text{CH}_2\text{O}-$ sono noti da molti anni e possono essere preparati per polimerizzazione di formaldeide e per polimerizzazione del triossano.

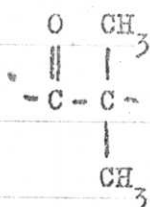
In un precedente brevetto della Richiedente (domanda di brevetto n°:5233/62, depositata il 16 marzo 1962) sono stati rivendicati dei copolimeri lineari ad alto peso molecolare le cui macromolecole sono costituite da unità monomeriche $-\text{CH}_2-\text{O}-$ e da unità monomeriche



ed un procedimento per la loro preparazione che consiste nel polimerizzare formaldeide anidra con dimetilacetene in presenza di un catalizzatore scelto tra le basi di Lewis, ad es. ammine terziarie.

E' stato ora sorprendentemente trovato che i suddetti copolimeri possono essere preparati anche a partire da triossano con adatti catalizzatori.

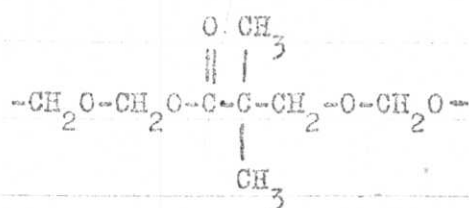
Oggetto del presente trovato è quindi un procedimento per la preparazione di polimeri le cui macromolecole sono costituite da unità ossimetileniche $-CH_2O-$ e da unità derivate dal dimetilchetene del tipo



caratterizzato dal fatto che si polimerizzano miscele di triossano con dimetilchetene monomero, o col prodotto di addizione tra una mole di dimetilchetene ed una mole di formaldeide, in presenza di catalizzatori scelti tra gli acidi di Lewis.

Come è noto i catalizzatori di tipo acido secondo Lewis sono i catalizzatori normalmente usati nella polimerizzazione del triossano ma non era prevedibile la possibilità di copolimerizzare il dimetilchetene con triossano con questi catalizzatori.

Infatti operando in presenza di BF_3 o dei suoi complessi di coordinazione il dimetilchetene^{da}/solo non forma polimeri ad alto peso molecolare ma dimerizza a tetrametil-ciclobutandione; in miscela con il triossano invece esso copolimerizza formando un polimero avente struttura:



Tutti i catalizzatori noti per la polimerizzazione del triossano non possono essere impiegati per il processo oggetto di questa invenzione. I catalizzatori referiti sono costituiti da BF_3 e dai suoi complessi coordinati con composti organici, in cui l'atomo donatore è ossigeno o zolfo. Particolarmente adatto come catalizzatore è l'eterato di BF_3 dove il complessante è etere etilico.

Il catalizzatore deve essere presente nella fase di polimerizzazione con concentrazioni molari tra 0,001 e 1, preferibilmente tra 0,005 e 0,1, per cento moli di triossano presenti.

Il triossano impiegato è sostanzialmente anidro.

Impiegando come comonomero il dimetilchetene è conveniente limitare la sua aggiunta ad un massimo di 20 moli per 100 di triossano per non inibire la polimerizzazione; più convenientemente si opera con un rapporto triossano/dimetilchetene compreso tra 10 e 1000.

Se come monomero si usa invece il composto di addizione di una molecola di dimetilchetene con una molecola di formaldeide, cioè il pivvalolattone, il rapporto molare triossano-pivvalolattone è compreso entro ampi limiti, tra 1000 e 2.

Generalmente è preferibile operare con un rapporto molare

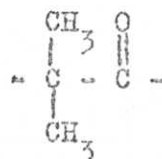
tra 1000 e 10 per non modificare le proprietà meccaniche caratteristiche della struttura poliossimetilonica.

Se si usa il pivalolattone come monomero allo scopo di ottenere prodotti più omogenei è preferibile sciogliere il triossano in un comune solvente organico e aggiungere il catalizzatore alla soluzione. Buoni risultati sono ottenuti anche aggiungendo in continuo alla miscela di triossano e di catalizzatore la soluzione del lattone.

Nella copolimerizzazione del triossano con dimetilchetene è invece conveniente aggiungere al catalizzatore una soluzione di dimetilchetene e di triossano.

Esempi di solventi che permettono di condurre la polimerizzazione in modo controllato sono il cicloesano, il benzolo, il cloruro di metilene. La temperatura dell'apparecchio di reazione può variare tra 0° e 110°C ma è preferibile operare tra 25 e 70°C con un tempo di reazione compreso tra 3 minuti e 20 ore a seconda delle condizioni adottate. Si può operare con pressioni inferiori a quella atmosferica fino a 100 atmosfere, ma è generalmente preferibile mantenere la pressione atmosferica.

I copolimeri ottenuti secondo la presente invenzione hanno una struttura sostanzialmente composta da sequenze ossimetileniche e da aggruppamenti



distribuiti statisticamente in rapporto di circa 6 a 1 fino

ad un rapporto di circa 1000 a 1.

I prodotti ottenuti sono solidi con punti di fusione un po' inferiori a quello del corrispondente omopolimero poliossimetilenico. I copolimeri presenti hanno punti di fusione compresi tra 150° e 175°C. La stabilità del prodotto di polimerizzazione dopo un trattamento termico a 160°C per eliminare una frazione di paraformio e di poliossimetilene non stabilizzato (complessivamente inferiore al 20%) è molto elevata.

La perdita in peso non è superiore a 0,3% al minuto ad una temperatura di 225° ± 5°C.

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

ESEMPIO 1

In un palloncino munito di agitatore e di tubo di adduzione dell'azoto, si introducono in atmosfera inerte 10 g di triossano purificato per distillazione su lega sodio-potassio, 40 cc di benzolo anidro, 1 cc di beta-pivalolattone e 0,1 cc di fluoruro di boro eterato.

Si agita la miscela per 24 ore a temperatura ambiente poi si filtra il precipitato.

Si allontanano le tracce di catalizzatore sospendendo il polimero in una soluzione acquosa di carbonato sodico, poi si lava con acqua ed infine con metanolo.

Il polimero, essiccato all'aria a 60° pesa g 6,7. Scalda-

to a 160° perde rapidamente il 10% del suo peso, mentre la restante frazione perde lo 0,21% in peso al minuto a 222° senza aggiunta di stabilizzanti.

Il contenuto di beta-pivalolattone nel polimero è circa il 10% in peso (calcolato in base alla banda $\begin{array}{c} - C - O - \\ || \\ O \end{array}$ nello spettro di assorbimento IR).

ESEMPIO 2

In un palloncino munito di agitatore, imbuto gocciolatore, tubo di immissione per l'azoto e immerso in un bagno a 60° si introducono in atmosfera inerte 5 cc di benzolo anidro e 0,05 cc di fluoruro di boro eterato. Dal gocciolatore in tre ore si fa scendere una soluzione di 10 g di triossano purificato per distillazione su potassio e 1 cc di pivalolattone in 20 cc di benzolo anidro.

Terminata l'aggiunta si lascia raffreddare la massa fino a temperatura ambiente e si continua l'agitazione per altre 12 ore. Il polimero viene quindi filtrato, trattato con soluzione acquosa di carbonato sodico, poi lavato con acqua e con metanolo ed infine essiccato all'aria a 60°. Si ottengono 7,4 g di polimero a viscosità intrinseca 0,28 (in dimetilformammide a 150°) avente un contenuto di pivalolattone del 13% (spettro I.R.).

Il polimero riscaldato a 160° perde il 10% in peso (corrispondente a bassi polimeri della formaldeide formatasi durante la copolimerizzazione) mentre il restante 90%, sen

za aggiunta di stabilizzanti, ha una perdita in peso a 222° dello 0,15% al minuto.

ESEMPIO 3

In un palloncino munito di agitatore, imbuto gocciolatore, tubo di adduzione per l'azoto e immerso in un bagno a 60° si introducono in atmosfera inerte 10 cc di benzolo e 0,1 cc di fluoruro di boro eterato. Mantenendo la massa in agitazione si fa scendere dal gocciolatore in circa un'ora una soluzione di 10 g di triossano e 0,9 cc di dimetilchetene in 30 cc di benzolo. Terminata l'aggiunta si continua l'agitazione per altre 5 ore poi si separa il polimero, lo si lava con carbonato sodico acquoso e poi con acqua distillata.

Dopo essiccamento all'aria a 60° il polimero pesa g 4,2. Scaldata a 160° perde rapidamente il 15% del proprio peso mentre la restante frazione perde lo 0,3% al minuto a 222°.

La sua viscosità è 0,12 in dimetilformammide a 150° ed il suo contenuto in dimetilchetene è del 6,5% in peso (dallo spettro di assorbimento IR).

ESEMPIO 4

In un palloncino munito di agitatore e immerso in bagno a +60°C si introducono in atmosfera di azoto 20 cc di benzolo anidro, 10 g di triossano distillato su lega sodio-potassio e 0,5 cc di beta pivalolattone. Non appena la miscela è diventata omogenea, si aggiungono 0,3 cc di soluzione

al 10% in volume di fluoruro di boro eterato in n-eptano.

Dopo 7 ore di agitazione il polimero viene separato per filtrazione e lavato con acqua contenente ammoniacca. Dopo essiccamento in vuoto a 60° il polimero pesa g 8,8 ed ha una viscosità intrinseca di 0,4 (dl/g in dimetilformamide a 135°); il suo contenuto in pivalolattone è circa il 6% (dallo spettro di assorbimento I.R.).

Scaldato a 160°, senza aggiunta di stabilizzanti, il polimero perde rapidamente il 20% del proprio peso, mentre la frazione restante ha una perdita in peso a 222° pari allo 0,2%.

ESEMPIO 5

In un palloncino munito di agitatore, imbuto gocciolatore, tubo di adduzione per l'azoto e immerso in bagno a 60° si introducono in atmosfera inerte 5 cc di benzolo e 0,3 cc di soluzione eptanica al 10% di fluoruro di boro eterato.

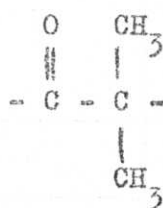
Mantenendo la miscela in agitazione, si fa scendere dallo imbuto gocciolatore in circa mezz'ora una miscela di 20 cc di benzolo anidro, 10 g di triossano e 0,7 cc di dimetilchetene. Terminata l'aggiunta si continua l'agitazione per 6 ore, poi si filtra il polimero e lo si sospende in acqua contenente ammoniacca. Dopo lavaggio con metanolo ed essiccamento a 60° all'aria il polimero pesa g 6,8.

Le sue caratteristiche sono: viscosità 0,35, contenuto in

dimetilchetene 5,3 (dallo spettro I.R.), frazione instabile 14%, perdita in peso a 222° della frazione stabile 0,3% senza aggiunta di stabilizzanti.

RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per la preparazione di polimeri le cui macromolecole sono costituite da unità ossimetileniche $-CH_2O-$ ed unità derivate dal dimetilchetene del tipo

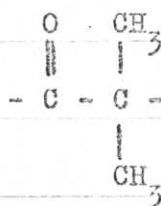


caratterizzato dal fatto che si polimerizzano miscele di triossano con dimetilchetene monomero o con il prodotto di addizione tra una molecola di dimetilchetene ed una molecola di formaldeide in presenza di catalizzatori scelti tra gli acidi di Lewis.

- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è BF_3 o un suo complesso coordinato con composti organici in cui l'atomo donatore è ossigeno o zolfo.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il catalizzatore è BF_3 eterato.
- 4) Procedimento secondo le rivendicazioni in cui si polimerizza una miscela di triossano e dimetilchetene contenente tra 0.01 e 20% in moli di dimetilchetene.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, in

cui si polimerizza una miscela di triossano e pivalolat-
tone in rapporto compreso tra 10 e 1000.

- 6) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti ca-
ratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene
effettuata in presenza di solventi organici.
- 7) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, ca-
ratterizzato dal fatto che si opera a temperature tra
0° e 110°C.
- 8) Copolimeri costituiti da unità ossimetileniche $-\text{CH}_2\text{O}-$
ed unità derivate dal dimetilchetone del tipo



ottenuti secondo il procedimento rivendicato nelle ri-
vendicazioni precedenti.

- 9) Copolimeri del triossano a punto di fusione compreso
tra 150° e 175° ottenuti col procedimento secondo le
rivendicazioni 1-7.
- 10) Articoli formati comunque ottenuti dai copolimeri se-
condo le rivendicazioni 8 e 9.

Milano, 13 011 1962

RAM/mf



Roberto...

Antonio Galli