

279

N. 797821



D 198 + U 414/A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI	Oggetto: AVVISO	Stato ITALIA
Emittente SPEB - BREV SEZIONE BREVETTAZIONE MARCHI E CONSULENZE	Deposito Domanda Brevetto in:	Ns. rif.: D. 198+U. 414/a
Argomento:	Perfezionamento al procedimento di preparazione di copolimeri CH₂O-chetocheteni operando in solventi basso bollenti.	Eventuale rif. licenziante
	RAM/dl	

Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.

(I° completo al brevetto principale D. 198+U. 414).

Titolare Soc. Montecatini - Milano.		
Inventore <i>G. Natta, G. Pregaglia, G. Mazzanti, A. Binetti, G. Pozzi, N. Oddo, V. Zamboni</i>		
Titolo "Perfezionamenti alla preparazione di copolimeri della formaldeide con chetocheteni".		
Data deposito 21/2/1963	N. di dep. provv. 32.139	N. di classifica
Priorità <i>concesso il 16.2.1967 con il n. 797821</i>		

Distinti saluti.

B R E V E T T I

DESTINATARI:

N. testi allegati:

Spett.	D I R S - Sede	2
c.p.c.	DIPE/ESER	2
" " "	DIPE/RICE	1
" " "	RIFE/FERRARA	1
" " "	Prof. GIULIO NATTA	1
" " "	D O T E C / Sede	

Milano, li **6/3/1963**

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Perfezionamenti alla preparazione di copolimeri della formaldeide con chetocheteni."

1° Completivo della domanda di brevetto con N° di classifica 5233 depositata il 16/3/1962.

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

Nel brevetto principale ----- sono rivendicati nuovi copolimeri della formaldeide con chetocheteni e il procedimento per ottenere gli stessi per copolimerizzazione di formaldeide anidra e chetocheteni.

Operando secondo il processo rivendicato nel brevetto sopra riportato è difficile controllare la temperatura del processo, a meno di non usare particolari accorgimenti, a causa della esotermicità della reazione di copolimerizzazione. Si ha quindi durante la reazione un continuo innalzamento della temperatura interna del reattore, dalle temperature più basse all'inizio della reazione, a quelle più alte alla fine.

Di conseguenza si ottiene nel prodotto di reazione una maggiore dispersione dei pesi molecolari ed anche differenze nella distribuzione delle unità monomeriche del chetene nelle catene poliossimetileniche.

Questa irregolarità di distribuzione del comonomero impie-

gato, diminuisce in generale la stabilità termica del polimero ottenuto.

Abbiamo ora trovato che è possibile controllare l'esotermicità della reazione, e di conseguenza avere copolimeri a struttura più omogenea usando come mezzo di reazione solventi inerti anidri o loro miscele la cui temperatura di ebollizione coincide con la temperatura di polimerizzazione prefissata.

Poichè è conveniente far decorrere la polimerizzazione della formaldeide con il chetene tra -80 e $+50^{\circ}\text{C}$, si possono usare come solventi idrocarburi del tipo propano, propene, butano, butene-1, butene-2, isobutene, pentano e altri idrocarburi a 5 atomi di carbonio.

E' a volte conveniente usare una miscela di alcuni dei composti sopra indicati ad es. la frazione C_4 proveniente dal ~~cracking~~ cracking di petrolio, o etere di petrolio a basso punto di ebollizione) oppure una miscela dei composti sopra indicati con altri solventi tipo n-eptano o toluolo in rapporto tale che la temperatura di ebollizione della soluzione non superi 50°C .

Gli esempi che seguono, aventi carattere non limitativo illustreranno meglio la presente invenzione.

ESEMPIO 1

Si usa un reattore da 1 litro munito di agitatore, camicia di raffreddamento, due gocciolatori, tubo di ingresso per

la formaldeide e di un condensatore a ricadere.

In cima al ricadere è collegato un dispositivo per mantenere la pressione interna del reattore di pochi mm. di mercurio sopra la pressione atmosferica.

Si allontana l'aria mediante ripetuti lavaggi con azoto poi si raffredda la camicia di raffreddamento a -10° e si fa circolare nel condensatore metanolo raffreddato a -70° .

Si introducono nel reattore 450 cc di butene-1 anidro, mentre in uno dei gocciolatori si introducono 56 mg di tributillammina diluiti in 50 cc di n.eptano, e nell'altro 4 cc di dimetilchetene e 46 cc di n-eptano.

Si collega il reattore al generatore di formaldeide (2,7 gr CH_2O /minuto) e contemporaneamente si fanno scendere dai gocciolatori 15 cc della soluzione di tributillammina e 15 cc della soluzione di dimetilchetene.

Le soluzioni rimanenti vengono poi aggiunte contemporaneamente a 5 cc per volta ogni 2'.

Dopo 15' dall'inizio la polimerizzazione viene interrotta per aggiunta di metanolo.

Il polimero separatosi, lavato con metanolo ed essiccato all'aria a 40° per 24 ore pesa gr 40,5 ed ha le seguenti caratteristiche:

frazione instabile a 165° : 16%

% dimetilchetene nella frazione stabile 3,2%

Velocità di degradazione a 222° 0,06%/minuto

Viscosità inerente 0,6

ESEMPIO 2

Si opera nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 usando come solvente una miscela di 250 cc di n.eptano e 200 cc di butene-1. Le caratteristiche del polimero ottenuto sono riportate nella tabella I.

ESEMPIO 3

Si opera come negli esempi 1 e 2 raffreddando però la camicia del reattore a -50° e usando come solvente 450 cc di propilene. Le caratteristiche del polimero ottenute sono riportate nella Tabella I.

ESEMPIO 4

Si opera come negli esempi precedenti, usando come solvente 450 cc di etere di petrolio a punto di ebollizione 30° - 50° , senza raffreddamento esterno. Le caratteristiche del polimero ottenuto sono riportate nella tabella I.

TABELLA I

Es.	Peso del polimero g	Frazione instabile a 165°	Stabilità termica K 222	Viscosità inerente	% di dimetilchetene nel copolimero
2	36,8	10	0,1	1,24	2,8
3	34	12	0,1	0,8	3,2
4	24	15	0,08	0,6	3,2
5	38	12	0,08	0,84	3,1

ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 1 usando come solvente 450 cc di miscela di idrocarburi a 4 atomi di carbonio ottenuta per frazionamento dei prodotti di cracking del petrolio. Le caratteristiche del polimero ottenuto sono riportate nella tabella I.

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Perfezionamento al procedimento per la preparazione di copolimeri della formaldeide con chetocheteni in presenza di catalizzatori costituiti da composti basici secondo Lewis e contenenti un elemento del 5° Gruppo in presenza di solventi inerti, secondo il brevetto principale, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente o miscele di solventi a punto di ebollizione compreso tra -50 e $+50^{\circ}\text{C}$, operando alla temperatura di ebollizione dei medesimi.
- 2) Procedimento perfezionato secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente scelto tra il gruppo costituito da: propano, propene, butano, butene-1, butene-2, isobutene, pentano, isopentani, pentene e isopenteni, o di miscele di detti solventi tra di loro o con altri idrocarburi alifatici o aromatici.
- 3) Copolimeri della formaldeide con chetocheteni comunque ottenuti col procedimento secondo le rivendicazioni 1 e

2.

Milano,

RAM/fg