

DI DIR. EFFTO

282

ANNO

689046

4652

63

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

h CA

U463

A

INVENZIONE INDUSTRIALE

8 MAG. 1966

GIORGIO

CARRO

CATEGORIA CATEGORIA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PER INVENZIONE			
				G	M	ANNO	N
15 2	15 MILANO		A32548	4	3	1963	108

465263

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI A STRUTTURA SOSTAN-
ZIALMENTE POLIOSSIMETILENICA

* [-----]

-----]

* Si aggiunge "INVENT. DES. GIULIO NATTA, GIANFRANCESCO
GIORGIO MAZZANTI, MARCO BINAGHI" (PREGAGLIA)

Roma 13-9-65

Salvi

Annotazioni speciali

Differimento Stampa

5 APR. 1966

Data di registrazione

IL C.



U. 463

eos. 11

Descrizione del trovato avente per titolo:

"COPOLIMERI A STRUTTURA SOSTANZIALMENTE POLIOSSIMETILENICA"

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria

689046

Mineraria e Chimica - Milano -

o o o o o

La presente invenzione riguarda la preparazione di nuovi copolimeri ad alta stabilità termica e aventi struttura sostanzialmente 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. Il poliossimetilene varia in stabilità ed in peso molecolare a seconda del metodo di preparazione.

In alcuni casi, quando è prevista una prolungata esposizione del polimero a temperatura elevata, è desiderabile aumentare la stabilità termica del poliossimetilene in grado maggiore di quello raggiungibile con opportune variazioni delle condizioni di reazione. Oggetto di questa invenzione è un nuovo copolimero avente una maggiore resistenza alla degradazione termica, sostanzialmente costituito da unità monomeriche ($-\text{CH}_2\text{O}-$) e contenente unità monomeriche



distribuite nella catena poliossimetilenica.

Un altro oggetto della presente invenzione è un processo per ottenere il suddetto copolimero avente elevata resistenza alla degradazione termica che consiste nel polimerizzare il triossano con 0,5 - 30 moli, preferibilmente con 2-15 moli per cento di indene. Tutti i catalizzatori noti per la polimerizzazione del triossano possono essere impiegati per il processo oggetto di questa invenzione.

Come catalizzatori adatti per la preparazione del copolimero qui descritto citiamo ad esempio i composti inorganici contenenti atomi di fluoro o di cloro come fluoruro di antimonio, fluoborato di antimonio, pentacloruro di antimonio, alluminio fluoruro, titanio tetrafluoruro, pentafluoruro di fosforo, acido fluoridrico, acido fluosolforico ed acido fluosforico.

I catalizzatori preferiti per la copolimerizzazione del triossano con indene tuttavia sono costituiti dal $B F_3$ o dai suoi complessi coordinati con composti organici in cui ossigeno o zolfo è l'atomo donatore oppure del pentacloruro di antimonio.

I complessi coordinati con fluoruro di boro possono essere ad esempio complessi con un alcool, un fenolo, un acido, un etere, un chetone, un'aldeide o un dialchilsolfuro.

E' particolarmente adatto come catalizzatore l'eterato di BF_3 , dove il complessante è dietilere. Altri complessi che possono essere usati sono i complessi con etanolo, propanolo, fenolo e acido acetico, metilacetato, fenilacetato, acetone, acetaldeide, cloralio, dimetilsolfuro.

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

Preferibilmente si impiegano quantità di catalizzatore comprese tra 0,005 e 0,1 moli per cento di triossano.

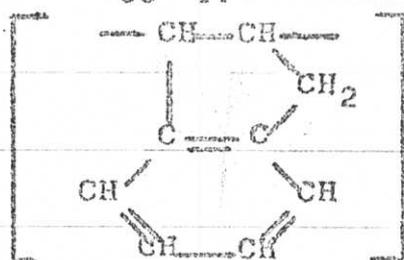
Il triossano impiegato è sostanzialmente anidro. E' preferibile, per ottenere prodotti più omogenei sciogliere il triossano, il catalizzatore e l'indene in un comune solvente anidro prima di far avvenire la reazione di polimerizzazione.

Come solvente si può impiegare ad esempio il cicloesano, il benzolo, il nitrobenzolo o il cloruro di metilene. La temperatura dell'apparecchio di reazione può variare tra 0°C e 100°C , ma è preferibile o-

perare tra 25 e 70°C con un tempo di reazione compreso tra circa 5 minuti e 20 ore a seconda delle condizioni adottate.

Possono essere usate pressioni inferiori a quelle atmosferiche fino a 100 atmosfere, ma si preferisce mantenere una pressione atmosferica.

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



in rapporto compreso tra circa 6:1 e circa 1000:2.

I prodotti ottenuti sono solidi con punti di fusione un po' inferiori al punto di fusione del corrispondente omopolimero poliossimetilenico. I copolimeri preferiti hanno punti di fusione non inferiori a 150°C.

La perdita in peso dei materiali ottenuti è non superiore a 0,3% al minuto ad una temperatura di 225 \pm 5°C.

Seguono alcuni esempi che illustreranno meglio l'invenzione senza peraltro limitarne l'ambito.

Esempio No. 1 -

In un palloncino munito di agitatore e di imbuto gascioliatore si introduce in atmosfera di azoto una soluzione di 0,1 cc di fluoruro di boro eterato in 10

MONTECATINI
S.p.A. - Via Feltrina, 15 - 51013 Montecatini Terme (Pistoia)
Tel. 0572/221111 - Telex 320321 - C.A.B. 320321

cc di benzolo.

Mantenendo in agitazione a temperatura ambiente, si introduce dal gocciolatore in circa 15 minuti una soluzione di 5 gr. di triossano e 0,5 cc di indene in 10 cc di benzolo.

Si continua l'agitazione per 6 ore, poi si interrompe la reazione per aggiunta di un eccesso di metanolo. Il polimero separatosi viene filtrato e lavato con una soluzione calda di Na_2CO_3 al 5%, con acqua calda e infine con etere.

Dopo essiccamento a 50° il polimero pesa 0,8 gr. ed ha una perdita in peso dello 0,06%/minuto a $225^\circ \pm 5^\circ\text{C}$.

Esempio No. 2 -

In un palloncino munito di agitatore ed immerso in bagno a 70°C si introducono in atmosfera di azoto 20 cc di benzolo, 10 gr. di triossano, 0,5 cc di indene e 0,05 cc di fluoruro di boro eterato. Si mantiene la miscela in agitazione per 6 ore, poi si interrompe la reazione aggiungendo metanolo in eccesso.

Il polimero filtrato è lavato con soluzione calda di Na_2CO_3 e quindi con acqua calda ed etere; essiccato all'aria a 50° pesa gr. 6,6 ed ha una perdita in peso a 225°C minore dello 0,1%/minuto.

Esempio No. 3 -

In un palloncino munito di agitatore ed immerso in

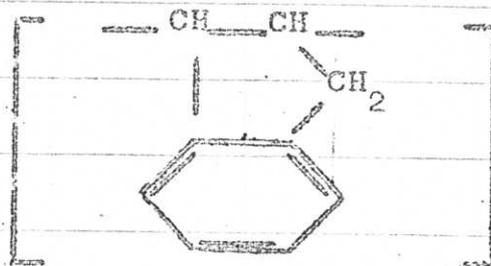
bagno a 60°C si introducono in atmosfera di azoto 40 cc di cicloesano, 10 gr. di triossano, 0,5 cc di indene e 0,03 cc di fluoruro di boro eterato. Si mantiene la miscela in agitazione per 5 ore, poi si interrompe la reazione per aggiunta di metanolo in forte quantità.

Il polimero separatosi viene filtrato, lavato con soluzione calda di ammoniacca al 5% in acqua e poi essiccato all'aria a 50°C.

Si ottengono così 10 gr. di copolimero che presenta a 225° una perdita in peso dello 0,15% al minuto.

RIVENDICAZIONI -

1. Copolimero lineare ad alto peso molecolare sostanzialmente costituito da unità monomeriche (-CH₂O-)



distribuite nella macromolecola in rapporto tra circa 6:1 e circa 500:1.

2. Procedimento per la preparazione del copolimero secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizzano miscele di triossano con indene in presenza di catalizzatori scelti tra gli acidi di Lewis.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, 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.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il catalizzatore è BF_3 eterato.
5. Procedimento secondo le rivendicazioni 2-4 in cui si polimerizza una miscela di triossano e indene contenente tra 0,5 e 30% in moli, preferibilmente tra il 2 ed il 15% in moli, di indene.
6. Procedimento secondo le rivendicazioni 2-5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di solventi organici.
7. Procedimento secondo le rivendicazioni 2-6 caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 0° e 110°C .
8. Articoli formati comunque ottenuti dai copolimeri secondo la rivendicazione 1.

RAM/ca

Milano,

4 MAR. 1963



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto...

Antonio Belli



l'Ufficiale Rogante
(Gino Zamboni)

[Signature]