

N. DI BREVETTO 795109	N. DI DOMANDA 19611/63	ANNO 63	Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezione C
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI			Esaminatore	Esaminatore	
INVENZIONE INDUSTRIALE			<i>[Signature]</i>		Classe A

MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE
BREVETTI NAZIONALI



[Handwritten marks]

FIVOLI

N. BREVETTO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA						G	I	B
				G	M	ANNO	H	M	M			
163	MILANO	A39279	24963	1	1	1	9	1	1	1	1	
INVENZIONE INDUSTRIALE PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COMPOSTI POLICARBONILICI AD ALTO PESO MOLECOLARE PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. 678638 RICHIESTO IL 26.6.62 E CONCESSO IL 12.12.1964												

1°) COMPLETIVO AL BREVETTO n. 678638
 richiesto il **26-6-1962**
 concesso il **12-12-1964**
 Alla data del **24-9-63**
IL BREVETTO PRINCIPALE è in regola con le annualità
 (firma) *[Signature]*

12815/62
 Suo des = *Giulio Steth, Alberto Valvesori, e Guido Santori*
 Annotazioni speciali: *Permanente stampo*

Data di concessione: **1 DIC. 1964**

IL DIRETTORE

--	--	--	--	--

19611-63

Registro A - N. d'ord. 39279



CAMERA DI COMMERCIO, INDUSTRIA E AGRICOLTURA DI MILANO

SERVIZIO DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

COPIA DEL VERBALE DI DEPOSITO PER BREVETTO D'INVENZIONE INDUSTRIALE

(Art. 21 del R. D. 5-2-1940 n. 244)

L'anno 1963 il giorno ventiquattro del mese di settembre alle ore undici e minuti diciannove

la Ditta MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

di nazionalità italia con sede in Milano

Via Largo Guido Donegani 1/ 2a mezzo mandatario

ed elettivamente domiciliat agli effetti di legge a Milano - Via Largo Guido Donegani 1/2

presso se stessa

ha presentato a me sottoscritto:

- Domanda, in bollo da L. 200, di BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE avente per

TITOLO:

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COMPOSTI POLICARBONILICI AD ALTO PESO MOLECOLARE"

(1° complete alla domanda di brevetto per invenzione dep. il 26/6/62, n° di classifica 12.815/62)

(Presentata in triplo)



corredata di:

- Descrizione in triplo (di n. 12 pagine)
- Attestazione di versam. sul c/c postale n. 1/11770 intestato all'Ufficio del Registro 1° Uff. IGE - Roma di L. 19.000, emessa dall'Ufficio Post. di Milano Montecatini in data 24/9/1963 n. 49
- Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 200 emessa dall'Ufficio Postale di Milano Montecatini in data 4/2/1963 96/165
- Riassunto in duplo con differimento visione pubblica e stampa.

La domanda, le descrizioni ed i disegni sopraelencati sono stati firmati dal richiedente, e da me controfirmati e bollati col timbro d'ufficio.

Il Depositante

Viganò Enrico

L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni



Per copia conforme all'originale PER DELEGA DEL PRESIDENTE

19611-63

C 48, 45
C 07, 03

U.416/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di composti policarbonilici ad alto peso molecolare".

(1° complementivo alla ~~domanda~~ di brevetto princ. n° class.

648638 velvet

12815/62 depositata il 26.6.62)

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

La presente invenzione concerne un procedimento per la preparazione di composti policarbonilici ad alto peso molecolare.

Nella domanda di brevetto principale 12815/62 depositata il 26.6.62 ~~si~~ è descritta la preparazione di composti policarbonilici ad alto peso molecolare, in pratica sempre superiore a 5000, costituiti da una catena principale idrocarburica sostanzialmente satura recante catene laterali contenenti gruppi carbonilici. Tali composti erano ottenuti mediante ossidazione parziale o totale di copolimeri olefinici insaturi aventi le insaturazioni in gruppi laterali o in gruppi ciclici facenti parte della catena principale.

Tra i copolimeri appartenenti a questa classe figuravano, in particolare, i copolimeri ottenuti per polimerizzazione di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche 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 scelti tra dieni lineari non coniugati, alchenilcicloalcheni, di- o polialchenilcicloalcani, dieni policiclici endometilenici.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che si possono ottenere composti policarbonilici appartenenti alla stessa classe descritta nella domanda di brevetto principale sottoponendo ad ossidazione copolimeri di monocolefine alifatiche con monocolefine contenenti almeno un nucleo benzenico. A questo gruppo di copolimeri appartengono, in particolare, quelli ottenuti per polimerizzazione di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con monocolefine di formula generale $Ar-(CH_2)_n-CH=CH_2$, con n preferibilmente compreso tra 0 e 6, dove Ar è un anello fenilico, oppure con monocolefine cicliche contenenti almeno un anello benzenico. Come esempio di monomeri appartenenti al primo di questi due gruppi si possono citare: stirolo, allilbenzolo, butene-3-il-benzolo, esen-5-il-benzolo ecc. Come esempio di monomeri appartenenti al secondo gruppo si possono citare: indene, fenilnorbornene, fenildiidrodiciclopentadiene, 2,3 benzonorbornadiene 2,5; 9,10 diidro 9,10 steno antracene, 3.fenilciclopentene-1 ecc.

I copolimeri sopra menzionati possono essere facilmente preparati con l'aiuto di catalizzatori agenti con meccanis-

mo del tipo anionico coordinato e ottenuti a partire da composti di metalli di transizione, in particolare composti di vanadio, e da composti metallorganici o idruri di metalli dei gruppi I-III in particolare composti metallorganici o idruri di alluminio.

Sotto ponendo ad ossidazione tali copolimeri si ha la formazione di gruppi carbonilici, come in particolare gruppi carbossilici, in corrispondenza di almeno parte dei nuclei fenilici presenti nei copolimeri stessi, con conseguente rottura di tali nuclei, 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 prodotti grezzi di partenza.

L'ossidazione dei copolimeri che, come si è detto, porta alla rottura dei nuclei fenilici con formazione di gruppi carbonilici può essere effettuata mediante miscele gassose contenenti ossigeno, come ad esempio aria più o meno arricchita, oppure mediante ozono O_3 , in generale, mediante com-

posti capaci di cedere 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 disciolto i copolimeri da ossidare in un solvente adatto, ad esempio 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 esempio, 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 +10 e -50°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 rottura e quindi un'ossidazione solò parziale dei gruppi fenilici.

Il numero di gruppi carbonilici introdotti nella macromolecola del copolimero dipende ovviamente, oltre che dal grado di ossidazione, anche dal numero di nuclei fenilici presenti nel copolimero stesso.

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 5.75μ) il che dimostra l'avvenuta formazione di legami carbonio-ossigeno nelle macromolecole del copolimero.

Se l'ossidazione è moderata il prodotto ossidato contiene ancora nuclei fenilici rilevabili all'analisi IR.

I prodotti di ossidazione sono praticamente privi di gruppi idroperossidici; 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 ottenuti secondo la presente invenzione, trovano numerosissime e interessanti applicazioni industriali.

Essi possono per esempio essere vulcanizzati con mescole

contenenti sostanze polivalenti dando prodotti elastomerici aventi buone caratteristiche meccaniche.

Inoltre essi vantaggiosamente hanno la proprietà di disperdere le cariche di tipo polare impiegate nelle mescole di vulcanizzazione. La presenza di gruppi ossigenati favorisce infatti 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 (carichi di rottura e moduli elastici più elevati) e dinamiche (resa elastica più elevata) rispetto a quelle degli elastomeri ottenuti da mescole che non contengono copolimeri ossidati come disperdenti. Per ottenere una buona dispersione delle cariche si può ad esempio aggiungere il copolimero ossidato alla gomma o al copolimero insaturo da vulcanizzare, in ragione di 1 : 1 in peso.

I copolimeri ossidati possono inoltre trovare applicazione nel campo degli adesivi e delle resine scambiatrici di ioni.

I copolimeri ossidati, contenenti gruppi carbossilici, possono inoltre essere vulcanizzati con mescole contenenti ossido di zinco il che sta a dimostrare l'effettiva formazione di gruppi carbossilici in tali copolimeri ossidati. Il fatto che i prodotti vulcanizzati così ottenuti mostri-

no 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 esempio esterificazioni, reazioni con composti aminati, salificazioni ecc. L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti.

ESEMPIO 1

(°)

L'apparecchio di reazione è un palloncino di vetro a pera da 250 cm³, munito di agitatore magnetico e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas.

Il tubo d'ingresso del palloncino pesca sul fondo e termina con un setto poroso. Nel palloncino, raffreddato a 0°C con una miscela ghiaccio-sale, si introducono 3 g di estratto etero del terpolimero etilene-propilene-butene-3'-ilbenzolo (contenente circa il 20% in peso di butenilbenzolo), sciolti in 200 cm³ di cloroformio. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela O₂/O₃, che viene fatta circolare ad una velocità di 50 Nl/h.

Il contenuto in ozono, determinato iodometricamente, è circa 2% in moli.

La miscela O₂-O₃ viene fatta passare per 45 minuti. Il prodotto viene successivamente coagulato in acetone ed essiccato in vuoto. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi carbonilici (banda a 5,75 μ).

100 parti in peso di prodotto vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 10 parti di ossido di zinco. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 60' a 150°. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	37 kg/cm ²
allungamento a rottura	530 %
modulo al 300 %	14 kg/cm ²

Il fatto che il prodotto sia vulcanizzabile con ZnO dimostra la presenza di gruppi carbossilici.

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, raffreddato a 0°C, si introducono g 3 di terpolimero etilene-propilene-allilbenzolo (contenente circa il 15% il peso di allilbenzolo), sciolti in 200 cm³ di cloroformio. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare la stessa miscela O₂-O₃ descritta nell'esempio 1, che viene fatta circolare ad una velocità di 50 Nl/h.

L'ozonizzazione viene fatta durare 40 minuti. Il prodotto viene infine coagulato in acetone e seccato in vuoto. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi carbonilici (banda a 5875 μ). Il prodotto viene vulcanizzato con le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	35 kg/cm ²
allungamento a rottura	620 %
modulo al 300 %	14 kg/cm ²

ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a 0°C, si introducono g 2 di terpolimero etilene-propilene-2-fenilnorbornene-5 (contenente circa il 20% in peso di fenilnorbornene) sciolti in 200 cm³ di cloroformio. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare la stessa miscela O₂-O₃ usata nell'esempio 1, che viene fatta circolare ad una velocità di 50 Nl/h. L'ozonizzazione viene fatta durare 60'. Il prodotto viene successivamente isolato e seccato come negli esempi precedenti. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi carbonilici (banda a 5.75μ).

Il prodotto viene vulcanizzato con le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	29 kg/cm ²
allungamento a rottura	580 %
(..) modulo al 300 %	13 kg/cm ²

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di composti policarbonilici ad alto peso molecolare costituiti da una catena principale idrocarburica sostanzialmente satura recante catene

lateralmente contenenti gruppi carbonilici caratterizzato dal fatto che si sottopongono copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$ dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con monoolefine contenenti almeno un nucleo benzenico, ad ossidazione mediante miscela gassosa 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 dei nuclei benzenici presenti in detti copolimeri.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione in presenza di miscela gassosa contenenti ossigeno e/o ozono ad una temperatura inferiore alla temperatura ambiente.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che si effettua l'ossidazione ad una temperatura compresa tra +10 e -50°C.

4. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che l'ossidazione avviene in fase liquida.

5. Composti policarbonilici ottenuti secondo il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 4.

6. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione di mescole contenenti o costituite dai composti policarbonilici secondo

la rivendicazione 5.

(°) A pag. 7, tra le righe 8-9 inserire: "Preparazione di un terpolimero etilene-propilene-buten -3-il benzolo. L'apparecchio di reazione consiste di un cilindro di vetro avente un volume di 700 cm^3 e un diametro di $5,5 \text{ cm}$ munito di agitatore e di tubi di ingresso e di uscita dei gas. Il tubo di ingresso arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso avente un diametro di $3,5 \text{ cm}$. Nell'apparecchio termostato a -20°C si introducono 120 cm^3 di n-eptano anidro e 25 cm^3 di butene-3-il benzolo. Dal tubo di ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etilene a rapporto molare 2:1 che viene fatta circolare ad una velocità di 300 Nl/h . In un palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore operando a -20°C in atmosfera d'azoto e facendo reagire in 300 cm^3 di n-eptano anidro 1 millimole di VCl_4 e 2,5 millimoli di alluminio triesile. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 300 Nl/h . Dopo 4 minuti dall'inizio la polimerizzazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm^3 di metanolo. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore mediante ripetuti lavaggi con HCl diluito e con acqua e infine coagulato con acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 4 g di

copolimero. L'analisi all'infrarosso di questo prodotto
mostra la presenza di gruppi fenilici; il rapporto molare
etilene-propilene è circa 1:1.

Il copolimero viene sottoposto ad estrazione mediante
etere etilico bollente che ne estrae l'85% in peso.

Ossidazione del copolimero.

(°°)A pag. 9 tra le righe 4 e 5 dal basso inserire: " Il
copolimero di questo esempio come quello dell'esempio pre-
cedente sono stati ottenuti in modo analogo a quello de-
scritto nell'esempio 1."

Milano, 24 SET. 1963

FC/ga

Roberto Minari *Aurelio Tallini*
MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

CAMERA COMM. I. D. C. R.
Sery. Brevetti
MILANO

l'Ufficiale Rogante
(Gino Zamboni)

19611-63

U.416/a

Riassunto del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di composti policarbonilici ad alto peso molecolare".

(1° completo alla domanda di brevetto princ. n° class.

12815/62 depositata il 26.6.62)

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

La presente invenzione concerne un procedimento per la preparazione di composti policarbonilici ad alto peso molecolare costituiti da una catena principale idrocarburica sostanzialmente satura recante catene laterali contenenti gruppi carbonilici caratterizzato dal fatto che si sottopongono copolimeri di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$ dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con monoolefine contenenti almeno un nucleo benzenico ad ossidazione mediante miscele gassose contenenti ossigeno e/o ozono e/o mediante sostanze capaci di sviluppare ossigeno.

Milano, 24 SET. 1963

FC/ga



l'Ufficiale Rogante
(Gaio Zamboni)

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Gaio Zamboni".

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica