303

Prezzo L. 200

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria del Commercio
e dell'Artigianato

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzione, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE 714099

U493

Int. Cl. C08f

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

Inventori : Natta, G., Giannini, U., Bizzi, A.

Data di deposito: 3 febbraio 1964
Data di concessione: 27 settembre 1966

Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari amorfi dell'acetaldeide

La presente invenzione si riferisce alla preparazione di polimeri amorfi lineari dello acetaldeide, ad elevato peso molecolare.

Più particolarmente, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di altri polimeri amorfi lineari dell'acetaldeide in cui come catalizzatori vengono impiegati alluminio silicati dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, industrialmente noti col nome di setacci molecolari.

Polimeri amorfi dell'acetaldeide ad elevato peso molecolare erano già stati ottenuti operando a temperature inferiori a quella di solidificazione del monomero (-123,3°C) (M.W. Travers. trans. Farad. Soc. 32, 246 (1936).

Recentemente è stato trovato che è possibile preparare alti polimeri amorfi della acetaldeide anche operando a temperature intorno a -80°C, impiegando come catalizzatori di polimerizzazione di trifluoruro di boro od il persolfato di ammonio (M. Letort Compt. Rend. 6 luglio 1959), oppure condensando vapori di acetaldeide su allumina, alla temperatura di -80°C (J.Furukawa e coll. Makromol. Chem. 33, 32 (1959).

Successivamente, K. Weissermel e coll. (Makromol. Chem. 51, 39-52 (1962) hanno trovato che è possibile preparare alti polimeri amorfi dell'acetaldeide, impiegando come catalizzatore SiO_2.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato, e ciò forma oggetto della presente invenzione, che è possibile preparare alti polimeri lineari amorfi dell'acetaldeide impiegando come catalizzatori di polimerizzazione alcuni alluminio-silicati dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, noti industrialmente come setacci molecolari.

Ciò è tanto più sorprendente se si considera che, secondo la letteratura esistente, i setacci molecolari non promuoverebbero la polimerizzazione dell'acetaldeide (K. Weissermel e coll. Makrom. Chem. 51, 39-52 (1962).

Più precisamente, la Richiedente ha trovato che condensando vapori di acetaldeide sui sopra citati setacci molecolari raffreddati a temperature comprese tra -30 e -120°C, si ha formazione di polimeri dell'acetaldeide lineari, amorfi, ad alto peso molecolare.

Come catalizzatori per il procedimento secondo la presente invenzione sono particolarmente indicati i silico alluminati dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi rispondenti alla formula generale $Me_x0.Al_20_3.nSi0_2.xH_20$ dove n è un numero compreso tra 2 e 2,5; Me è un metallo scelto nel gruppo comprendente Na, K e Ca e x è la valenza di Me.

I silico-alluminati della formula generale indicata, vengono messi in commercio dalla « Linde Company »Division of Union Carbide Corp. coi nomi commerciali di Molecular Sieve 3 A, 4 A, 5 A, 10 X, 13 X e AW 500.

Questi catalizzatori vengono preferibilmente usati sotto forma granulare.

Secondo il procedimento della presente invenzione, la polimerizzazione dell'acetaldeide ad alti polimeri lineari amorfi può essere effettuata in presenza di solventi, ma i

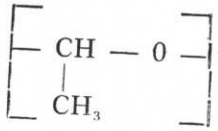
migliori risultati si ottengono operando in assenza di solventi.

I polimeri ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione sono lineari e solubili in etere ed acetone; le loro soluzioni presentano un'alta viscosità.

Da misure della viscosità intrinseca risulta che il peso molecolare medio dei polimeri ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione può raggiungere valori superiori al milione.

Sfruttando la loro solubilità in etere ed acetone, i polimeri della presente invenzione si possono agevolmente separare dal catalizzatore che, dopo rigenerazione, può essere di nuovo utilizzato per ulteriori polimerizzazioni.

L'esame mediante spettrografia infrarossa effettuato sul polimero dell'acetaldeide ottenuto secondo il procedimento della presente invenzione conferma che esso possiede una struttura di tipo poliacetalico indicabile con la formula seguente:



Questo polimero presenta proprietà analoghe a quelle di un elastomero non vulcanizzato e può essere utilizzato come materia prima per la fabbricazione di gomma sintetica direttamente o dopo modificazione.

I seguenti esempi hanno lo scopo di illustrare la presente invenzione, senza peraltro limitarla in alcun modo.

ESEMPIO 1

35 g di aldeide acetica vengono condensati lentamente in un provettone da 100 cc, raffreddato a 78°C e contenente 10 g di setacci molecolari « Linde » 3 A, in granuli da 1/16 di pollice.

Dopo 20 ore a -78°C, si interrompe la polimerizzazione e si scioglie il polimero in acetone.

Si filtra per separare il catalizzatore e si precipita con acqua il polimero dalla soluzione acetonica.

Il polimero che si presenta sotto forma di massa elastica bianca pesa 4,1 g e la sua viscosità intrinseca $[\eta]$ determinata in metiletilchetone a 30°C è 8,1.

ESEMPIO 2-7

Gli esempi sono stati condotti seguendo esattamente la procedura indicata nell'esempio 1, impiegando come catalizzatori i setacci molecolari « Linde » 4 A, 5 A, 10 X, 13 X e AW 500.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 1.

TABELLA 1

Es. N°	Acetaldeide g	Setacci molecolari			Condizioni di polimerizzazione		Polimeri ottenuti g	$[\eta]$
		tipo	g	dimensioni dei granuli (pollici)	temperatura °C	durata h		
2	50	4A	10	1/8	-78	18	16,6	7
3	50	4A	10	1/16	-78	20	11,7	6,3
4	50	5A	10	1/8	-78	30	4,24	3,8
5	45	10X	15	1/16	-78	48	9,32	1,08
6	50	13X	15	1/16	-78	48	6,44	4,9
7	50	AW500	15	1/16	-78	3	12,7	4,8

La $[\eta]$ è stata determinata in metiletil-chetone a 30°C.

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari, amorfi dell'acetaldeide, caratterizzato dal fatto che i vapori di acetaldeide vengono condensati su setacci molecolari, in presenza od in assenza di solventi, a temperature comprese tra -30 e -120°C, separando successivamente dal catalizzatore il polimero ottenuto mediante dissoluzione in etere od acetone.

2. - Procedimento secondo la rivendicazio-

ne 1, caratterizzato dal fatto che quali setacci molecolari si impiegano silico-alluminati di metalli alcalini e alcalino-terrosi compresi nella formula generale:

$$Me_xO.Al_2O_3.nSiO_2H_2O$$

in cui n può variare da 2 a 2,5, Me è un metallo scelto nel gruppo comprendente Na, K e Ca e x è la valenza di Me.

3. - Altri polimeri lineari amorfi dell'acetaldeide ottenuti secondo le rivendicazioni precedenti.

STAGRAME S.p.A. Via Taverna Rossa, 35 - Tel. 580280 - Casavatore (Napoli)