

N. DI BREVETTO 797844	N. DI DOMANDA 2251/64	ANNO	Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezione
			Esaminatore	Esaminatore	
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI INVENZIONE INDUSTRIALE u 459/a			<i>V</i>		<i>C</i>
					Classe
			<i>A</i>		<i>08f</i>

VANNUCONI 17 OTT. 1967

N. BREVETTO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE						G	I	B	
				G	M	ANNO	H	M	B				
64	15 MILANO 20 15		A 43576	3	2	6	4	1	0	5	6	1	1
ARE	MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA												
IZZO	LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO												
O	RESINE SCAMBIATRICE DI CATIONI DI TIPO CARBOSSILICO E PROCEDIMENTO PER OTTENERLE												
.SPEC.	PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. 688503 richiesto il 26-2-63 e concesso il 31-3-65												

1) COMPLETIVO AL BREVETTO n. 688503
 richiesto il 26-2-1963
 concesso il 31-3-1965
 Alla data del 3-2-1964
 II BREVETTO PRINCIPALE è in regola con le annualità
 (firma) *Alva*

da: *Matta Giulio, Donati Mario e Farina Mario*
3874/03

MINISTERO DELLE ATTIVITA PROI BREVETTI NAZIONALI



notazioni speciali *Differimento V e S,*

IL DIRETTORE

Data di concessione **16 DIC. 1967**

--	--	--	--	--	--

Registro A N. d'ord. 43576



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 1964 il giorno tre del mese di Febbraio
 alle ore dieci e minuti cinquantasei
 la Ditta MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
 il Signor XXXX con sede residente in Milano
 di nazionalità Italiana
XXX Largo Guido Donegani 1.2 a mezzo mandatario XXXX
 ed elettivamente domiciliat. agli effetti di legge a Milano XXXX 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:

«RESINE SCAMBIATRICI DI CATIONI DI TIPO CARBOSSILICO E PROCEDIMENTO PER OTTENERLE».

(I° completivo alla domanda di brevetto principale dep.26/2/1963- n° class. 3874/63).

(Priorità della domanda di brevetto in

DA NON INCLUDERE NEGLI
 ELENCHI MERITARI

corredata di:

- Descrizione in triplo di n. 10 pagine di scrittura.
- ~~Disegni, tabelle e figure in triplo~~
- ~~Atto di procura - Lettera di incarico - Riferimento a procura generale.~~
- ~~Documenti di priorità e traduzione italiana~~
- ~~Autorizzazione o atto di cessione~~
- ~~Dichiarazione di consenso dell'inventore per essere menzionato nel brevetto~~
- Attestazione di versam. sul c/e postale n. 1/11770 intestato all'Ufficio del Registro 1° Uff. IGE - Roma di L. 14.500 emessa dall'Ufficio Post. di Milano Montecatini in data 3/2/1964 n. 10
- Attestazione di versamento sul c/e postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 200 emessa dall'Ufficio Postale di Milano rec. Montecatini in data 3/2/1964 n. 8
- Riassunto in duplo non disegnato in duplo.

Con differimento visione pubblica e stampa

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

Il Depositante

f.¹⁰

Giannini



L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni

Per copia conforme all'originale
 PER DELEGA DEL PRESIDENTE
 Il Capo dell'Ufficio Brevetti

2251/64

U.459/a

008, 83

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Resine scambiatrici di cationi di tipo carbossilico e procedimento per ottenerle."

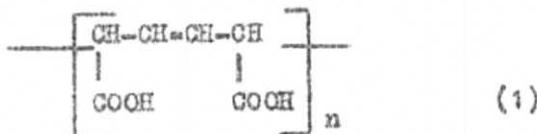
(1° Completivo ~~della domanda di~~ brevetto italiano ~~avente il~~ n° di classifica ~~3874/63~~, depositato il 26.2.1963).

n. 688503

a nome MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - Milano.

La presente invenzione, che è il primo completivo del ~~del~~ ~~brevetto italiano avente il n. di classifica 3874/63~~ dal titolo "Polimero ad alta regolarità di struttura dell'acido muconico e dei suoi esteri, e procedimento per ottenerli", riguarda un nuovo tipo di resina scambiatrice di cationi e la sua preparazione e uso. Più specificatamente riguarda la resina insolubile, scambiatrice di cationi, di tipo carbossilico che si può ottenere dall'acido polimuconico (1)

n. 688503



ove $n > 10$ quando si conduce una reticolazione che interessi il doppio legame della catena principale.

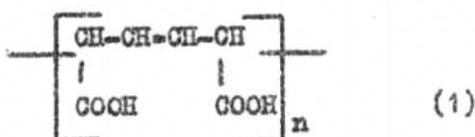
Il polimero, ottenuto secondo la domanda di brevetto principale, si presenta sotto forma di poliestere, che per idrolisi si saponifica anche in fase eterogenea in poliacido. Detto poliacido, solubile in alcool metilico e in alcali acquosi, diventa insolubile, nell'uno e nell'altro ambiente,



l'Ufficiale

anche per limitata reticolazione che impegna il doppio legame nella catena principale del polimero.

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di reticolazione delle catene del tipo (1)



in cui $n > 10$, con :

- a) un altro doppio legame della stessa o di una diversa catena del tipo (1)
- b) un monomero, scelto nel gruppo costituito da acrilato o metacrilato di alcoli insaturi, estere bibasico di alcool insaturo, dialchenilchetonide acrilato o metacrilato di un alcool polivalente e dialchenilchetone, la cui polimerizzazione viene innestata sul doppio legame della stessa o di un'altra catena del tipo (1)
- c) mediante un composto bifunzionale (quale ad esempio un omega dimercaptano, un glicole, etc) atto a creare un ponte fra due doppi legami della stessa catena o di catene diverse

caratterizzato dal fatto che viene effettuato, ad una temperatura compresa tra + 20 e 150°C, in presenza di un catalizzatore consistente per il caso (a) oppure (b) di un perossido (quale un persale del tipo persolfato di potassio, di ammonio, di sodio, perclorato di sodio, perborato di sodio) oppure di un perossido del tipo benzoilperossido, so-

dio perossido, idrogeno perossido, acetil-benzoilperossido, mentre per il caso (c) di una base ammoniac quaternaria adatta alla somma di mercaptani o dei glicoli ai doppi legami, quale l'idrato del tetrabutilammonio o il tetrametilen-omega dimercaptano.

Le reazioni di reticolazione secondo il presente trovato si possono condurre sia dal poliestere ottenuto direttamente dalla polimerizzazione effettuata secondo la domanda di brevetto principale sia sul poliacido ottenuto per saponificazione del suddetto poliestere.

Il poliacido reticolato, ottenuto secondo il presente trovato, può essere trattato con alcali, come idrossido di sodio o di potassio, per ottenere un sale di un metallo alcalino dalla resina.

I sali così ottenuti si presentano come prodotto duro, resinoso, che si può macinare alla dimensione voluta, insolubile in acqua, avente eccellenti proprietà di scambio di cationi.

Tali prodotti di reticolazione non sono più solubili nei solventi del polimero di partenza.

Inoltre si può ottenere un notevole rigonfiamento, senza che il materiale subisca sfaldatura.

Le resine oggetto del presente trovato furono provate per accertare la loro capacità di rimuovere cationi da soluzioni, lasciando un campione pesato di resina in contatto con

una soluzione titolata di idrossido di sodio per cinque minuti. Si filtra e si titola il filtrato con acido per determinare di quanto sia diminuita l'alcalinità della soluzione per assorbimento degli ioni sodio.

L'efficienza viene misurata calcolando il rapporto di ioni sodio realmente rimossi rispetto a quelli teoricamente rimovibili se ognuno dei gruppi carbossilici presenti nella resina avesse rimosso uno ione di sodio.

Le resine oggetto della presente invenzione sono capaci di essere rigenerate; ciò è mostrato dal fatto che dopo assorbimento di ioni sodio, per trattamento con acido cloridrico si riottiene una resina carbossilica che mostra la stessa efficienza trovata per quella di partenza.

Le resine oggetto della presente invenzione possono operare anche se supportate su materiale inerte. Resine così supportate si possono ottenere sia conducendo la reazione di reticolazione dopo aver precipitato il polimero di partenza su tale materiale inerte, sia inglobando nel polimero, durante la reazione di reticolazione, detto materiale inerte.

Tali prodotti si illustrano nei seguenti esempi, da non considerarsi limitativi dell'invenzione.

ESEMPIO 1

0,5 g di poliacconato di-isopropile si sciolgono in 25 cc di toluolo anidro su lega Na-K e rettificato, al quale si aggiunge g 0,010 di benzoilperossido.

Dopo 20 ore di riscaldamento a 120°C si nota la formazione di un gel che si ottiene solido dopo lavaggio con toluolo puro e coagulazione in metanolo ed essiccamento sotto vuoto a fredda.

Tale poliesteri, non più solubile in cloroformio, sia saponifica in fase eterogenea sospendendo il materiale in potassa alcolica (10% in alcool etilico al 75%) e riscaldamento su bagno-maria per 16 ore.

Dopo filtrazione e lavaggio con alcool etilico anidro ed essiccamento sotto vuoto 13 mmHg a 80°C si ottiene il sale reticolato che può susseguentemente venire ridotto per macinazione alla grandezza voluta di 20-50 mesh.

ESEMPIO 2

0,5 g di polimuconato di-isopropile si sciolgono in 30 cc di cloroformio ai quali si aggiungono 5 cm³ di alcool metilico e 1 cm³ di acqua.

Si satura la soluzione con HCl gassoso e si lascia in bagno-maria per 10 ore.

Si allontana HCl sotto vuoto e si estrae, con alcool acquoso contenente 5% di NaOH il poliacido formatosi per idrolisi sotto forma di polisale sodico.

La soluzione acquosa viene acidificata con HCl ed il poliacido allo stato puro che si separa viene disciolto in metano-

lo precipitando poi il polisale allo stato puro mediante aggiunta di una soluzione alcolica di NaOH. Il polisale



così ottenuto viene separato mediante filtrazione, lavato ed essiccato e poi ridisciolti in 10 cc di acqua distillata. A tale soluzione vengono aggiunti 5 cc di H_2O_2 (130 vol.). Si riscalda a $70^\circ C$ per 10 ore; durante le ultime ore si nota la formazione di un gel il quale dopo essere stato separato per filtrazione ed essiccato a 0,1 mmHg a $80^\circ C$, si presenta sotto forma di un materiale duro polverizzabile.

ESEMPIO 3

0,3 g di polimuconato sodico preparato come da esempio 2, si sciolgono in 10 cc di acqua distillata ai quali si aggiungono 0,25 g di persolfato, 0,05 g di bicolfite di sodio. Dopo filtraggio, lavaggio ed essiccamento sotto vuoto a caldo (0,1 mmHg, $80^\circ C$), si ottiene un gel sotto forma di un materiale duro polverizzabile.

ESEMPIO 4

0,2 g di acido polimuconico preparato come da esempio n.2, si sciolgono in 10 cc di alcool metilico. Alla soluzione si aggiungono 0,020 g di acido ascorbico e per ultimo 0,080 g di *n*-butil-perbenzoato. Si riscalda a $70^\circ C$ per 10 ore. sotto vuoto a caldo (0,1 mmHg, $80^\circ C$) si ottiene un gel sotto forma di un materiale duro polverizzabile.

ESEMPIO 5

0,5 g di polimuconato di di-isopropilo si sciolgono in 50 cc di toluolo. Alla soluzione si aggiungono 4 cc di tetrametilendimerceptano 0,1 g di cloruro di tetrabutillarmonio e 0,2

g di ossido di argento preparato di fresco.

Si agita e si riscalda a 80°C per 10 ore. Dopo filtraggio, ripetuto lavaggio con toluolo ed essiccamento a freddo a 0,1 mmHg si ottiene un gel sotto forma di materiale duro e facilmente friabile.

ESEMPIO 6

Ad una soluzione in 20 cc di toluolo, di 0,5 g di polimucinato di di-etile si aggiungono g 2 di diallilfuranato e g 0,020 di benzoilperossido. Si riscalda per 10 ore a 70°C. Si coagula tutta la massa polimerica in metanolo si filtra, si essicca sotto vuoto (0,1 mmHg). Si compie un'estrazione con CHCl_3 a caldo in estrattore Kumakawa. Sul residuo dell'estrazione che rappresenta il copolimero, come risulta dall'analisi IR veniva praticata la saponificazione a resina carbossilica come descritto nell'esempio 1.

Dopo essiccamento si ottiene materiale duro e macinabile.

ESEMPIO 7

A 50 cc di una soluzione di NaOH n/10 si aggiungono g 0,35 di resina carbossilica preparata come dagli esempi precedenti; dopo 5 minuti primi si filtra e si titola alla fenoftaleina nella soluzione di partenza impiegando 2,6 mmoli di HCl invece di 5 mmoli teorici. La resina solidificata veniva lavata con HCl diluito (2N). Con la resina carbossilica così ritenuta si ripeteva la prova di cattura degli ioni sodio, e questa volta si impiegano solamente 2.4 mmoli sui 5 teorici.

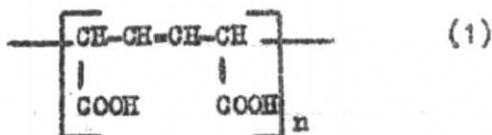
ESEMPIO 8

Si opera come nell'esempio 1 ma sotto forte agitazione in presenza di polvere di quarzo finemente macinato (1500 mesh) e in presenza di 0,030 g di benzoilperossido. Il gel che viene separato contiene intimamente inglobato il quarzo in polvere, come mostra una prova di combustione.

La resina carbossilica da esso preparata mostra una capacità di cattura di ioni sodio, superiore a quella specificata nell'esempio 7, titolando dopo filtrazione solo 1,6 mmoli su 5 iniziali.

RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento di reticolazione delle catene del tipo (1)



in cui $n > 10$, con :

- a) un altro doppio legame della stessa o di una diversa catena del tipo (1)
- b) un monomero, scelto nel gruppo costituito da acrilati o metacrilati di alcoli insaturi, esteri bibasici di alcoli insaturi, dialchenileteri, acrilati o metacrilati di alcoli polivalenti e dialchenilchetoni, la cui polimerizzazione viene innestata sul doppio legame della stessa o di un'altra catena del tipo (1)
- c) mediante un composto bifunzionale (quale ad esempio un omega dimercaptano, un glicole, etc) atto a creare un

ponte fra due doppi legami della stessa catena o di catene diverse.

caratterizzato dal fatto che viene effettuato, ad una temperatura compresa tra + 20 e +160°C, in presenza di un catalizzatore consistente per il caso (a) oppure (b) di un percomposto (quale un persale del tipo persolfato di potassio, di ammonio, di sodio, perclorato di sodio, perborato di sodio) oppure un perossido del tipo benzoilperossido, sodio perossido, idrogeno perossido, acetil-benzoilperossido mentre per il caso (c) di una base ammonica quaternaria adatta alla somma dei mercaptani o dei glicoli ai doppi legami, quale l'idrato del tetrabuttilammonio o il tetrametilen-omega-dimercaptano.

- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale catalizzatore viene impiegata acqua ossigenata.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale catalizzatore viene impiegato perossido di benzoino.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale catalizzatore viene impiegato il persolfato di sodio.
- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale catalizzatore viene impiegato il perbenzoato di terziario butile.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale catalizzatore viene impiegato il tetrametilen- ω '-dimercaptano.
- 7) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale

catalizzatore viene impiegato il tetrabutillammonio ossido.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui quale catalizzatore viene impiegato il diallilfumarato di benzeilperossido.

9) Polimeri reticolati ottenuti secondo il procedimento rivendicato e descritto.

10) Resine scambiatrici carbossiliche di tipo cationico ottenute secondo il procedimento di cui alla rivendicazione 1.

11) Lemine ed altri manufatti costituite da polimeri reticolati di cui alla rivendicazione 9.

Milano, 3 FEB. 1964

/ga

Roberto Mai **MONTECATINI**
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Enrico Zamboni



l'Ufficiale Rogante
(Enrico Zamboni)
[Signature]

2251/64

U.459/a

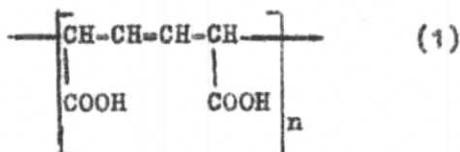
Riassunto del trovato avente per titolo:

"Resine scambiatrici di cationi di tipo carbossilico e procedimento per ottenerle"

(1° complementivo della domanda di brevetto italiana avente il n° classifica 3874/63, depositato il 26.2.1963)

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

La presente invenzione concerne un procedimento di reticolazione delle catene del tipo (1)



in cui $n \geq 10$, con:

- un altro doppio legame della stessa o di una diversa catena del tipo (1)
- un monomero del tipo acrilico o metacrilico o un dialchenilchetone la cui polimerizzazione viene innestata sul doppio legame della stessa o di un'altra catena del tipo (1)
- mediante un composto bifunzionale atto a creare un ponte fra due doppi legami della stessa catena o di catene diverse, effettuato ad una temperatura compresa tra +20 e +160°C, in presenza di un catalizzatore consistente per il caso (a) oppure (b) di un percomposto oppure un perossido, mentre il caso (c) di una base ammonica quaternaria adatta alla somma dei mercaptani o dei glicoli ai doppi legami.

Milano, 3 FEB. 1964

GC/ga

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

