

320

N. 730704



U. 583

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI	Avviso concessione Brevetto in:	Stato
DIVISIONE IMPIANTI E BREVETTI		ITALIA
Argomento:		Ns. rif.:
Polimeri di acrilammidi N-sostituite.		U.583
		Eventuale rif. licenziante
		FC/sc

Vi comunichiamo che il caso in riferimento ha dato luogo a un brevetto di cui Vi forniamo i dati.

Distinti saluti.

B R E V E T T I

Titolare	CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - ROMA.	
Inventore	Prof. Giulio Natta - Prof. Ferdinando Danusso - Dott. Paolo Ferruti.	
Titolo	"Nuove poliacrilammidi N-sostituite e procedimento per la loro preparazione"	
Data deposito	N. di dep. provv.	N. di classifica
12/10/1965	9987	22.748/65
Priorità		

Data rilascio	Data visione pubblica	N. di rilascio
1/12/1966	1/6/1967	730.704
Durata anni	dal	al
15	12/10/1965	12/10/1980
Termine pagamento tasse	con multa	Termine attuazione
12/10	6 mesi dal termine regolamentare	1/12/1969
		Messa in opera formale ogni anni

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE	1	} Invio avviso dep. e descr.
- ROMA -	1	
e o.p.c. DIRI = SEDE	1	
" " " Prof. G.Natta	1	
" " " Prof. F.Danusso	1	
" " " Dott. P.Ferruti	1	
" " " D O T E C - Sede	1	} =
" " " U N S E - "	1	
" " " Ist.Ric."G.DONEGANI" - Novara	1	

DESTINATARIO

Istituto Nazion. Ricerche-ROMA
e p.c. Prof. Giulio Natta
" " D I R I / Sede
e p.c. Ist. Ric. "G. Donegani"
Novara
" " D O T E C
Milano, 20/1/1967 /ml

Descrizione del trovato avente per titolo:

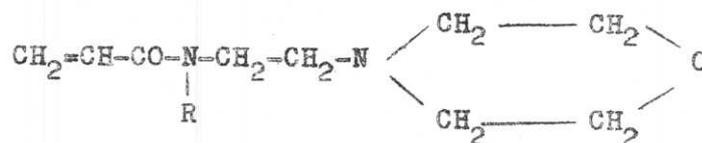
" Nuove poliacrilammidi N-sostituite e procedimento per la loro preparazione"

a nome: Consiglio Nazionale delle Ricerche - Roma.

La presente invenzione ha per oggetto nuovi omopolimeri ad alto peso molecolare, amorfi o cristallini, di acrilammidi N-sostituite.

Sono noti da tempo polimeri dell'acrilammide ed anche di acrilammidi sostituite.

E' stato ora constatato secondo la presente invenzione che è possibile ottenere nuovi omopolimeri ad alto peso molecolare, aventi interessanti caratteristiche applicative, da una particolare classe di acrilammidi aventi formula generale

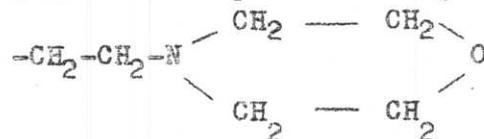


dove R è idrogeno o un gruppo alchilico inferiore, lineare o ramificato.

Queste acrilammidi sono già note in letteratura: i loro omopolimeri, tuttavia, non sono mai stati descritti. E' nota la preparazione di copolimeri con acrilonitrile (brevetto U.S.A. 2.649.438) allo scopo di ottenere prodotti aventi caratteristiche di tingibilità diverse da quelle del poliacrilonitrile, oppure di copolimeri con etilene, per preparare lattici adatti all'impregnazione di carta, tessuti ecc. (brevetto france-

se 1.317.895).

Si é constatato che il particolare gruppo



che può essere denominato β (4-morfolin)etile (in base alla convenzione sui derivati della morfolina che fa corrispondere il numero 1 all'atomo di ossigeno), impartisce agli omopolimeri oggetto della presente invenzione sia alta solubilità in acqua, sia un carattere basico spiccato. Si é inoltre constatato che il gruppo R sopra menzionato (idrogeno o alchile inferiore) ha importanza sia nello stabilizzare verso l'idrolisi il gruppo ammidico, sia nel graduare la solubilità del polimero verso l'acqua o verso solventi organici.

I polimeri oggetto della presente invenzione possono essere ottenuti con catalizzatori radicalici oppure, tranne il caso in cui R=H, con catalizzatori agenti con meccanismo di tipo ionico.

La polimerizzazione mediante catalizzatori radicalici (perossidi, azocomposti ecc.) può avvenire, con metodi di per sé noti, in soluzione, sospensione od emulsione, a temperature comprese tra 0 e 100°C. Come iniziatori radicalici si possono ad esempio impiegare: perossido di benzile, azobisisobutirronitrile, perossido dell'anidride butirrica, persolfato di potassio, persolfato di ammonio.

Insieme a questi iniziatori si possono impiegare attivatori

come sali ferrosi, rameosi o d'argento o acceleranti come solfiti, bisolfiti, metabisolfiti e tiosolfati.

Si possono pure impiegare tamponanti, come ad esempio Na_2HPO_4 per mantenere costante il pH del sistema di polimerizzazione.

In pratica, i valori di pH preferiti sono prossimi alla neutralità o lievemente alcalini.

La polimerizzazione radicalica è assai rapida, se i monomeri hanno sufficiente purezza e può essere, se necessario, moderata con mezzi e sistemi noti, come per esempio abbassando la temperatura o con l'aggiunta di un solvente.

I polimeri che si ottengono per questa via sono amorfi ai raggi X, di peso molecolare elevato, con viscosità intrinseche, espresse in $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, misurate in cloroformio a 30°C superiori a 0.1 e che possono facilmente raggiungere valori di 0.25 - 0.5.

Essi sono solubili in acqua, alcoli, esteri come acetato di etile e chetoni. La loro solubilità in solventi idrocarburi- ci aromatici è sensibile solo quando vi è la sostituzione N-alchilica. Gli idrocarburi alifatici non sono invece di regola dei solventi per tali polimeri.

Questi polimeri hanno elevata resistenza agli agenti idroliz- zanti soprattutto quando R è un radicale diverso dall'idro- geno. Non si è osservata in tal caso sensibile saponifica- zione anche con trattamenti molto energici, quali l'ebolli- zione con NaOH alcolica o acquosa concentrata o la permanen-

za del polimero in HCl concentrato o in acido solforico al 60% a 110°C per diverse ore.

Come detto, gli stessi monomeri prima descritti, tranne il caso in cui R=H, possono dare omopolimeri in presenza di catalizzatori agenti con meccanismo di tipo ionico, in particolare con catalizzatori a carattere basico. Questi catalizzatori sono costituiti da composti metallorganici o metalloammidici di metalli molto elettropositivi del I e II gruppo, aventi piccolo diametro ionico come, in particolare, litio o berillio e da composti di Grignard come, in particolare, il bromuro di fenilmagnesio.

La polimerizzazione viene, in questo caso, condotta a temperature comprese tra 30 e -100°C, preferibilmente comprese tra 0 e -80°C, in presenza di un mezzo di reazione idrocarburo scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici o aromatici.

Il fatto che con questi monomeri si possano impiegare catalizzatori di questo tipo è sorprendente, a causa della presenza nei monomeri stessi di molte funzioni che possono interagire con i catalizzatori. La letteratura a questo proposito cita un caso di polimerizzazione con litio butile di acrilammidi dialchilsostituite, segnalando però come controindicata la presenza di ammine terziarie nel mezzo di reazione (K. Butler, P.R. Thomas e G.J. Tyler J. Pol. Sc. 48 357).

Si sarebbe pertanto potuto pensare che con catalizzatori di questo tipo non potesse avvenire alcuna polimerizzazione, dato che i monomeri impiegati secondo la presente invenzione sono anch'essi delle ammine terziarie.

I polimeri che si ottengono con questi catalizzatori hanno invece, sorprendentemente, peso molecolare assai elevato, come è dimostrato dalla loro viscosità intrinseca, misurata in cloroformio a 30°C, che è sempre superiore a 0.1, espressa in $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Inoltre, essi mostrano ai raggi X nette bande di cristallinità.

In particolare, il diagramma Geiger della poli-N-isopropil-N-beta(4 morfolin)-etil-acrilammide mostra una banda di cristallinità caratteristica a $2\theta = 7,8^\circ$; $d = 11,34 \text{ \AA}$ (fig. 1) (Cu K α); quello della poli-N-etil-N-beta(4-morfolin)etil-acrilammide mostra una banda caratteristica a $2\theta = 8,5$; $d = 10,4 \text{ \AA}$ (fig. 2) (Cu, K α); quello della poli-N-metil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide mostra una banda caratteristica a $2\theta = 7,6$; $d = 11,63 \text{ \AA}$ (fig. 3) (Cu K α).

I diagrammi sono presentati nelle figure allegate; nelle figure 4, 5, 6 sono invece i corrispondenti diagrammi dei polimeri radicalici.

Le caratteristiche di solubilità degli omopolimeri cristallini sono diverse da quelle dei polimeri amorfi. Essi sono ancora solubili in acqua, ma sono sostanzialmente insolubili anche a caldo in toluolo, acetato di etile e acetone.

Il punto di ramollimento di questi omopolimeri cristallini é sempre assai alto; in genere esso é sempre superiore a 300°C, in ciò nettamente differenziandosi dai corrispondenti polimeri ottenuti per via radicalica.

I polimeri oggetto della presente invenzione possono trovare numerose e interessanti applicazioni pratiche.

Essi possono essere utilizzati, in generale, in tutti i campi, eventualmente anche biologici e farmacologici, in cui interessano le loro caratteristiche basiche e la loro solubilità in acqua.

In particolare, essi possono essere impiegati come tensioattivi, nella preparazione di lacche, inchiostri ecc. e come ausiliari tintoriali per migliorare, in mescola con altri polimeri, le caratteristiche tintoriali di questi ultimi.

I polimeri cristallini possono essere inoltre utilizzati per la preparazione di manufatti e articoli vari, quali fibre, film ecc.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti, dati a titolo indicativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

a) Preparazione del monomero.

In una autoclave da 1.000 cc provvista di camicia riscaldante e termoregolatore automatico si pongono 75 g di cloridrato della 4-(beta-cloro)etil-morfolina e 400 cc di ammoniaca acquosa al 30%. Si riscalda quindi sotto agitazione a 95°C

per 6 ore, si raffredda il grezzo di reazione, lo si evapora a 20 mmHg sino a piccolo volume, e lo si estrae 5 volte con cloroformio. Gli estratti cloroformici combinati si seccano su solfato di sodio, e, dopo evaporazione del solvente, si distillano a 80-84°C 6 mmHg a dare 25 g di 4-(beta-ammino) etilmorfolina.

In un pallone da 250 cc equipaggiato con agitatore, refrigerante a ricadere e tubo di carico, si pongono 7,5 g di 4-(beta-ammino)etil-morfolina, 100 cc di benzolo seccato su idruro di calcio e 10 cc di trietilammina.

Si raffredda la miscela a 10°C in bagno a ghiaccio e si aggiungono goccia a goccia sotto agitazione 6,3 cc di cloruro dell'acido acrilico. Si agita ancora per mezz'ora, si filtra dal cloridrato di trietilammina, si evapora il benzolo e si cristallizza due volte il residuo da una miscela 1:1 di n-eptano e acetato di etile. Si ottengono g 8,5 di N-beta(4-morfolin)etil-acrilammide, p.f. 110°C.

b) Polimerizzazione.

2,25 g di N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide sciolti in 4,5 cc di metiletilchetone si trattano con 0,01 g di azobisisobutirronitrile in fiala da 10 cc, che viene saldata in atmosfera d'azoto e riscaldata a 60°C per 50 h. Il grezzo di reazione si versa in n-eptano e il precipitato si ridiscioglie in metiletilchetone e riprecipita in n-eptano a dare 2 g di poli-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide, solubile in acqua,

lacoli, cloroformio, chetoni alifatici e piridina, insolubile in etere ed eptano, rigonfiabile in benzolo ed acetato di etile, con $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C = 0,24 (100 cc/g) ed intervallo di rammollimento nella determinazione dei punti di fusione in capillare $55-62^\circ\text{C}$. Il polimero risulta amorfo ai raggi X.

ESEMPIO 2

a) Preparazione del monomero.

In un pallone da 500 cc equipaggiato come descritto nell'esempio 1, si pongono 35 g di N-etil-4(beta-ammino)etil-morfolina 35 cc di trietilammina e 200 cc di benzolo anidro. Si raffredda a 10°C la miscela e si aggiungono goccia a goccia sotto agitazione 20 cc di cloruro dell'acido acrilico. Completata l'aggiunta, si riscalda per 15' a 60°C , si raffredda la miscela e si filtra dal cloridrato di trietilammina. Si evapora quindi il benzolo a 20 mmHg e si distilla il residuo sotto vuoto di 0,45 mmHg raccogliendo la frazione che passa fra 130 e 135°C .

Si ottengono 35,5 g di N-etil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide, N % calc. 13,20; trovato 13,18.

b) Polimerizzazione.

In una fiala da 20 cc si pongono 15 g di N-etil-N-beta(4-morfolin)etil-acrilammide e 0,1 g di azobisisobutirronitrile. La fiala viene saldata sotto azoto e la miscela si ^(°) scioglie in cloroformio e si riprecipita in eccesso di n-

eptano. Si ripete due volte tale operazione e si ottengono 14 g di poli-N-etil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide, solubile in acqua, alcoli, chetoni, benzolo, rigonfiabile in etere, insolubile in n-eptano.

$[\eta]$ in CHCl_3 a $30^\circ\text{C} = 0,24$ (100 cc/g) e rammollimento in capillare a circa 70°C . Il polimero risulta amorfo ai raggi X.

ESEMPIO 3

a) Preparazione del monomero.

In un pallone da 500 cc analogo a quello descritto nell'esempio precedente si pongono 12 g di N-isopropil-4-(beta-ammino)etil-morfolina, 10 cc di trietilammina e 200 cc di benzolo anidro. Dopo aver raffreddato la miscela a 10°C si aggiungono goccia a goccia sotto agitazione 6,5 cc di cloruro dell'acido acrilico. Si riscalda quindi a 60°C la miscela per 15', si raffredda, si filtra dal cloridrato di trietilammina e si evapora il solvente a 20 mmHg. Il residuo viene distillato a 1 mmHg raccogliendo la frazione che passa fra 142 e 144°C . Ottenuti 11 g di N-isopropil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide. N % calc. 12,4 % trov. 12,4 %.

b) Polimerizzazione.

In una fiala da 10 cc si pongono 5 g di N-isopropil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide e 0,04 g di azobisisobutirronitrile. La miscela, dopo avere saldato la fiala in atmosfera d'azoto, viene scaldata a 60°C per 50 ore. Il grezzo di rea

zione, che si presenta come vetro, viene sciolto in cloroformio e riprecipitato in n-eptano, e tale operazione ripetuta due volte a dare 4,5 g di poli-N-isopropil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide solubile in acqua, alcoli, chetoni, cloroformio, benzolo, acetato di etile, rigonfiabile in etere, insolubile in n-eptano.

$[\eta]$ in CHCl_3 a $30^\circ\text{C}=0,21$ (100 cc/g) con rammollimento in capillare a $102-110^\circ\text{C}$.

Il polimero risulta amorfo ai raggi X.

ESEMPIO 4

In un pallone della capacità di 250 cm^3 a tre colli, equipaggiato con agitatore a tenuta, e con presa per vuoto e azoto, si pongono 100 cc di una soluzione al 10% di N-isopropil-N-beta-(4 morfolin)-etil-acrilammide in toluolo rigorosamente anidro.

Si scaccia quindi l'ossigeno mediante ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto puro e secco, si raffredda la miscela a -78°C in bagno di metanolo $-\text{CO}_2$, ed in corrente di azoto si aggiungono sotto agitazione 0,5 cc di una soluzione al 20% di litio-butile in n-esano. Si formano rapidamente dei geli e dopo 4 ore di permanenza a -78°C , la reazione può dirsi giunta al termine. A questo punto vengono aggiunti 2 cc di alcool isopropilico per distruggere ogni traccia di composto metallorganico, e si versa la sospensione in n-eptano. Si separa il precipitato, si scioglie in cloroformio e dopo filtra

sione si riprecipita in n-eptano. Questa operazione si ripete due volte a dare g 7,5 di poli-N-isopropil-N-beta-(4 morfolin)-etil-acrilammide, avente punto di rammollimento superiore a 300°C, solubile in cloroformio, ma soltanto rigonfiabile in toluolo ed acetato di etile.

Tale polimero, esaminato ai raggi X, presentava su diagramma Geiger nette bande di cristallinità di cui era più rilevante quella a $2\theta = 7,8^\circ$ (Cu K α).

ESEMPIO 5

In un palloncino della capacità di 100 cm³, equipaggiato come nell'esempio precedente, si pongono 50 cm³ di una soluzione al 10% di N-etil-N-beta-(4 morfolin)-etil-acrilammide in toluolo rigorosamente anidro. Seguendo le modalità sopra indicate, si aggiungono 0,25 cc di soluzione al 20% di litio**bu**tile in n-esano, e si mantiene a -78°C per 4 ore. Previa aggiunta di 1 cc di alcool i-propilico, si versa in eptano il grezzo di reazione e si tratta come nell'esempio precedente. Alla fine si ottengono 3,5 g di poli-N-etil-N-beta(4 morfolin)-etil-acrilammide ancora solubile in cloroformio, ma non più in acetato di etile e solo parzialmente solubile in toluolo.

Ai raggi X, il diagramma Geiger mostra nette bande di cristallinità, tra cui la principale a $2\theta = 8,5^\circ$ (Cu K α).

ESEMPIO 6

a) Preparazione del monomero

In un pallone da 500 cm³ equipaggiato con agitatore, refrigerante ed imbuto di carico si pongono 34 g di N-metil-4 (beta-ammino)etil-morfolina, 35 cm³ di trietilammina e 200 cm³ di benzolo anidro. Si raffredda a 10°C la miscela e si aggiungono goccia a goccia sotto agitazione 20 cm³ di cloro dell'acido acrilico. Completata l'aggiunta si riscalda 15° a 60°, si raffredda la miscela e si filtra. Si evapora quindi il benzolo e si distilla il residuo a 0,3 mmHg raccogliendo la frazione che passa fra 124 e 125°C. Si ottengono 33 g di N-metil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide. N calc. 14,15%; trov. 14,30%.

b) polimerizzazione.

In una fiala da 20 cm³ si pongono 10 g di N-metil-N-beta (4 morfolin)etil-acrilammide e 0,1 g di azobisisobutirronitrile. Si scaccia l'ossigeno atmosferico con ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto ed infine si salda la fiala in atmosfera d'azoto. Si pone quindi in bagno termostatico a 60°C ± 1 per 12 h; trascorso tale tempo si scioglie il grezzo di reazione in cloroformio e si precipita in eccesso di n-eptano, a dare 9,5 g di poli-N-metil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide, avente $[\eta]$ in cloroformio a 30°C=0,25 (espressa in 100 cm³ g⁻¹). Il polimero risulta amorfo ai raggi X.

ESEMPIO 7

Seguendo modalità identiche ad analoghi esempi precedenti

si trattano 10 g di N-metil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilamide sciolti in 100 cc di toluolo rigorosamente anidro, posti in un palloncino da 250 cm³ e in corrente d'azoto, con 0,5 cm³ di una soluzione al 20% di litio-butile in n-esano, avendo cura di mantenere la miscela a -78°C. Si lascia a tale temperatura per 4 ore, e trascorso tale tempo si aggiunge 1 cm³ di alcool isopropilico e quindi si versa il grezzo di reazione in eccesso di n-eptano.

Si discioglie il precipitato in cloroformio, si filtra e si riprecipita in n-eptano a dare 7 g di poli-N-metil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide, solubile in acqua e cloroformio, ma solo parzialmente in toluolo.

Ai raggi X, il diagramma Geiger mostra bande di cristallinità, di cui le principali a $2\theta = 7,6^\circ$ (Cu K α).

ESEMPIO 8

In un pallone da 100 cm³ a tre colli, equipaggiato con agitatore a tenuta e con presa di vuoto e azoto, si pongono 5 g di N-isopropil-N-beta(4 morfolin)etil-acrilammide sciolti in 20 cc di toluolo anidro. Si caccia l'aria con ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto, ed in corrente di azoto si aggiungono 125 mg di bromuro di fenil magnesio in 0,35 cm³ di etere.

Durante queste operazioni ci si è mantenuti a t° ambiente (26°C). Si agita a t° ambiente per 1 h, poi si tratta la miscela di reazione in modo perfettamente analogo agli

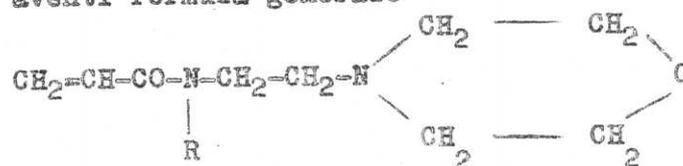
esempi precedenti in cui si usava come iniziatore il litio-butile.

Si ottengono g 3,0 di poli-N-isopropil-N-beta(4 morfolin) etil-acrilammide, in tutto simile a quella ottenuta con iniziatore litio-butile (vedi esempio 4).

RIVENDICAZIONI

1) Omopolimeri, ad alto peso molecolare, di acrilammidi

N-sostituite aventi formula generale



dove R é idrogeno o un gruppo alchilico inferiore, lineare o ramificato.

- 2) Omopolimeri secondo la rivendicazione 1, amorfi ai raggi X.
- 3) Omopolimeri secondo la rivendicazione 1, in cui R é diverso da idrogeno, mostrandoti cristallinità ai raggi X.
- 4) Omopolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3, in cui R é idrogeno, o un gruppo alchilico, come metile, etile, isopropile.
- 5) Procedimento per la preparazione degli omopolimeri secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di un catalizzatore scelto tra iniziatori radicalici o, tranne il caso in cui R = idrogeno, composti metallorganici o metalloamidici di metalli del I o II gruppo o composti di Grignard.

- 6) Procedimento per la preparazione degli omopolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di un iniziatore radicalico, a temperature comprese tra 0 e 100°C.
- 7) Procedimento per la preparazione degli omopolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3, quando R sia diverso da idrogeno, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di un composto metallorganico o metallocamidico di metalli del I o II gruppo o di un composto di Grignard a temperature comprese tra +30 e -100°C, preferibilmente tra 0 e -80°C.
- 8) Omopolimeri di acrilammidi di N-sostituite ottenuti con il procedimento delle rivendicazioni 5-7.
- 9) Impiego degli omopolimeri secondo le rivendicazioni 1-4 e 6 come basi, tensioattivi, ausiliari tintoriali ecc.
- 10) Manufatti, articoli vari, fibre, film ecc. costituiti da o componenti gli omopolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 3.
- (*) A pag.8, riga 24 dopo le parole "miscela si" aggiungere:
"riscalda a 60°C per 50 h. Il grezzo di reazione, vetrificato, si"

Milano,

FC/ga

FIG. 1

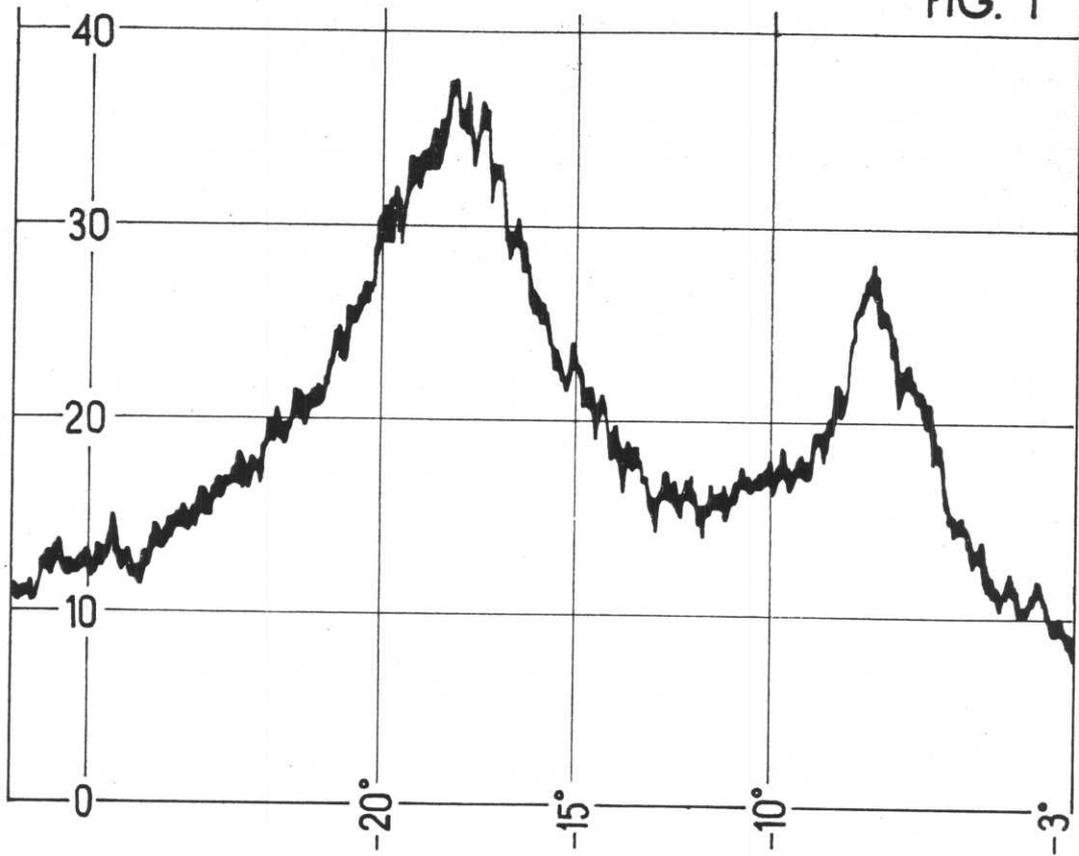


FIG. 2

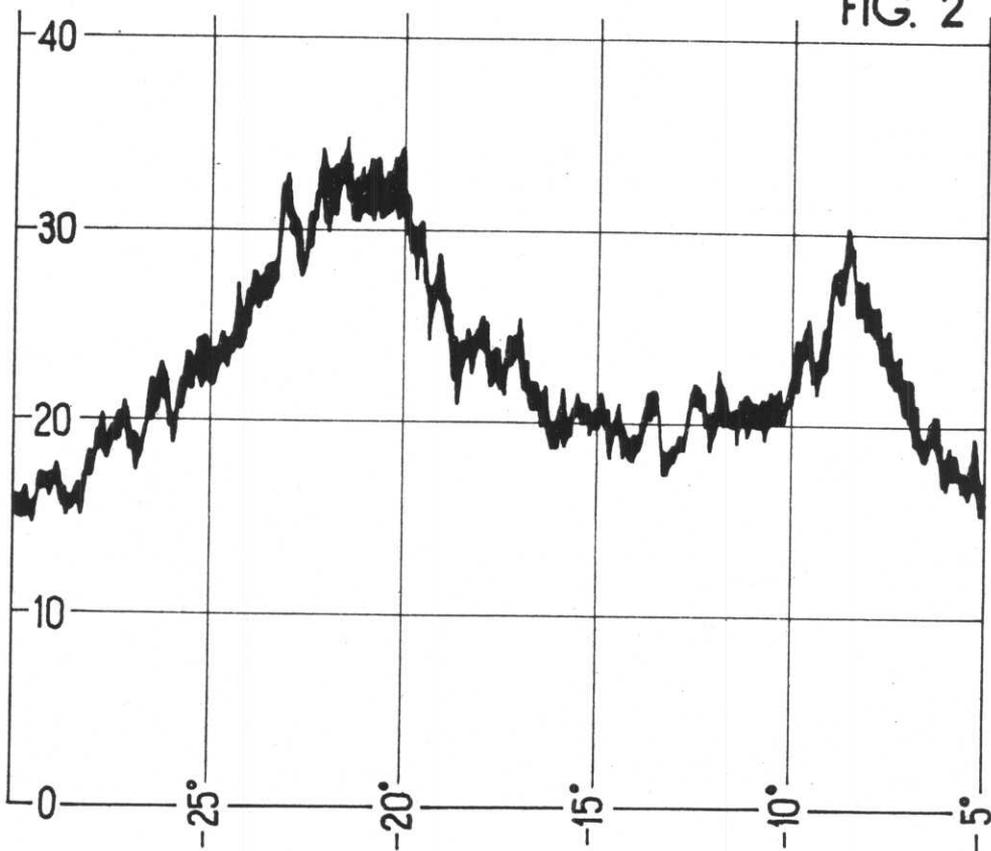


FIG. 3

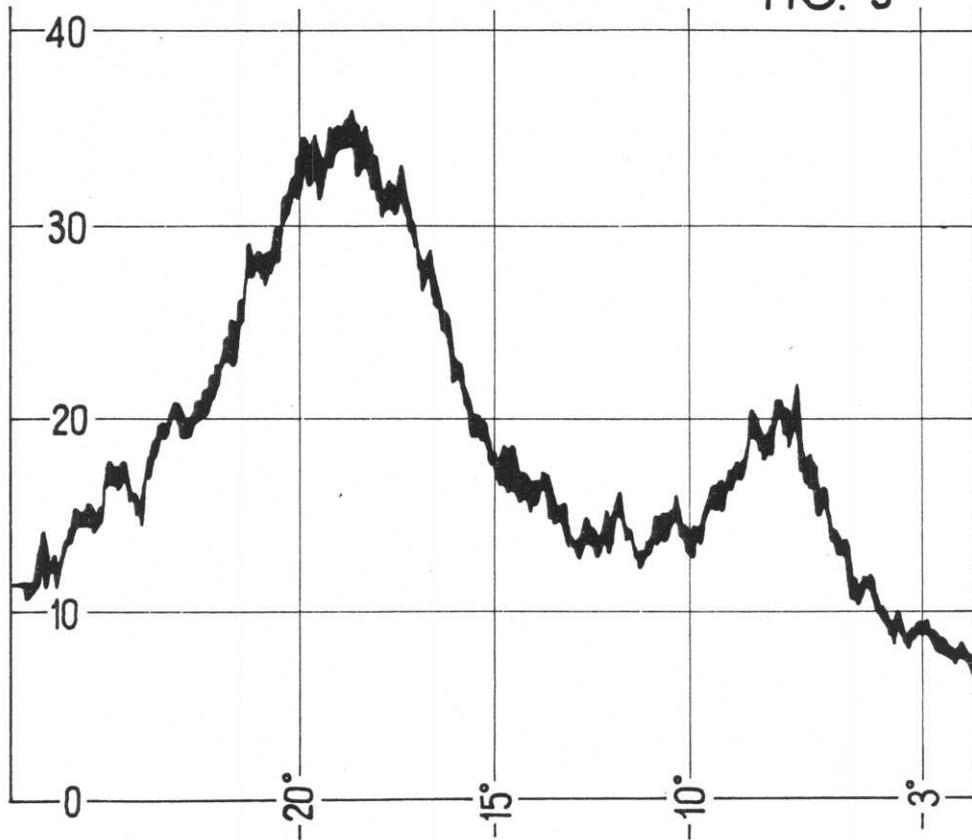


FIG. 4

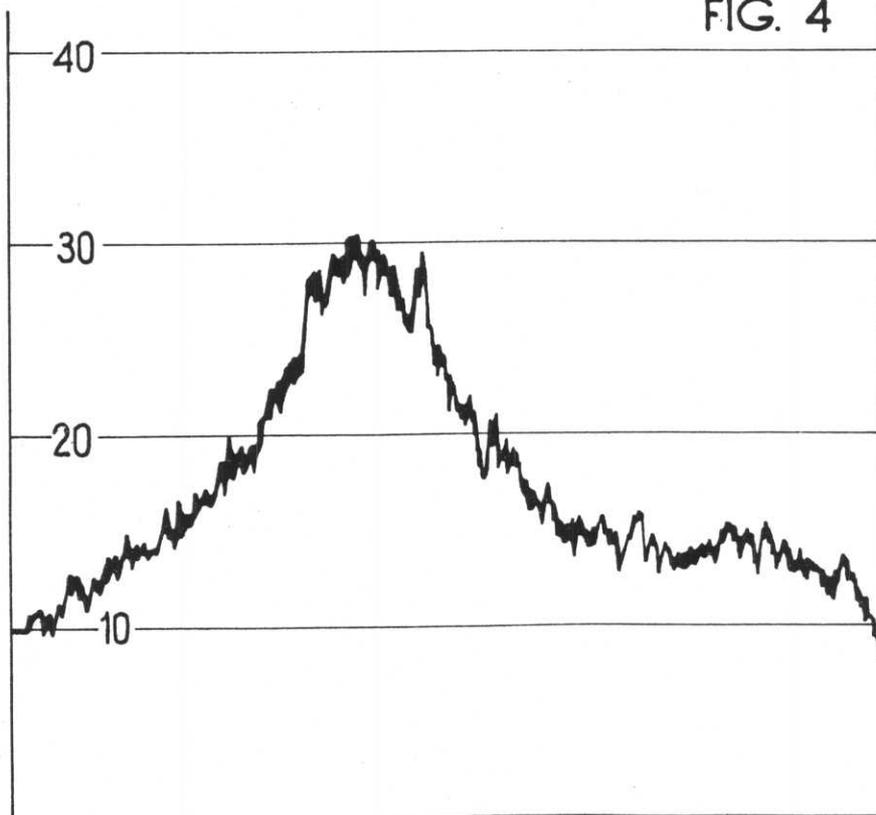


FIG. 5

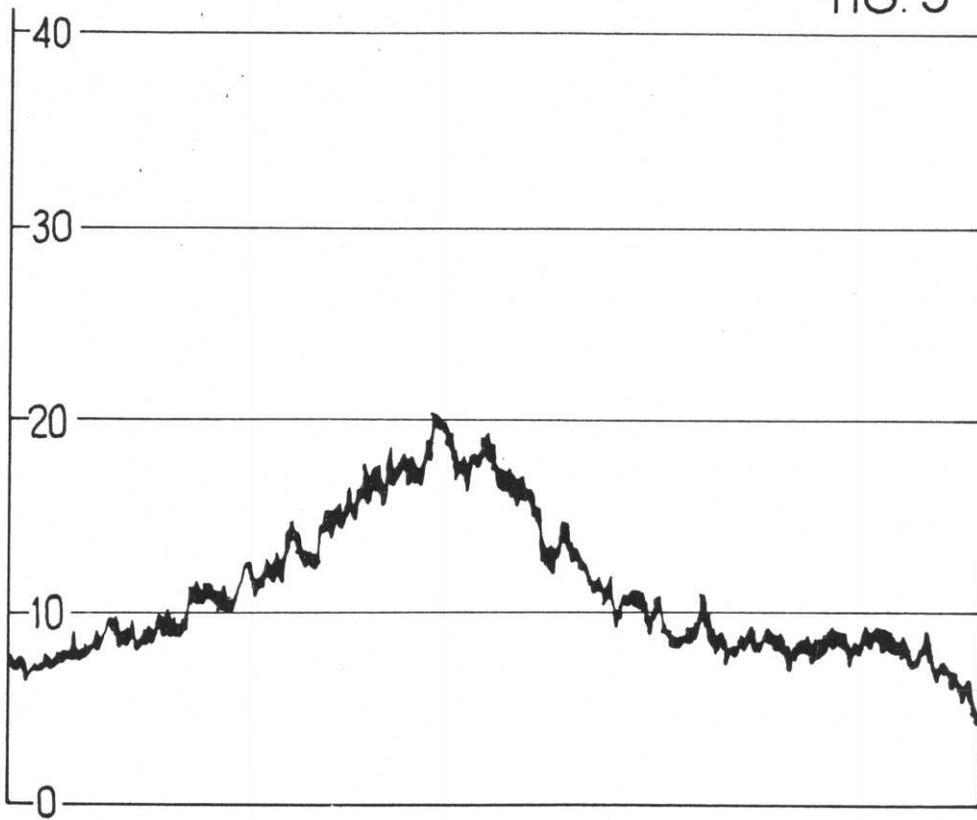


FIG. 6

