

323

N. 748765

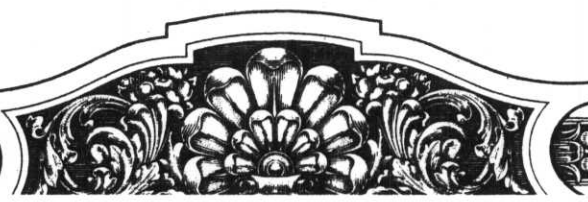


4.591

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



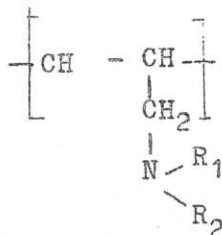
Descrizione del trovato avente per titolo:

"Alti polimeri dell'allilammina N-sostituita e procedimento per la loro preparazione"

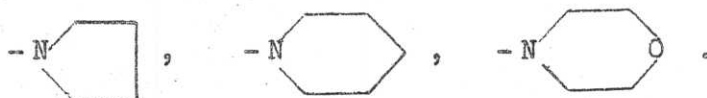
a nome Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.

La presente invenzione ha per oggetto alti polimeri dell'allilammina, nonché un procedimento per la loro preparazione.

In particolare, la presente invenzione ha per oggetto alti polimeri amorfi dell'allilammina N-sostituita, formati da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi la formula



in cui R_1 e R_2 sono gruppi idrocarburici, in particolare alchilici, di cui uno almeno avente due o più atomi di carbonio, arilici o alchilarilici oppure fanno parte di uno stesso anello eterociclico. Il gruppo $-\text{NR}_1\text{R}_2$, che deriva formalmente da una qualsiasi ammina secondaria, può, ad esempio, essere: $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,



Polimeri ad alto peso molecolare dell'allilammina, come quelli più sopra menzionati, non erano finora noti. Si è ora sorprendentemente trovato che si possono ottenere tali polimeri mediante riduzione delle corrispondenti poliaccrilammi-

di con riducenti contenenti idruri di metalli fortemente elettropositivi, quali quelli dei primi tre gruppi del Sistema Periodico, o loro derivati.

Impiegando ad esempio come riducente LiAlH_4 , la trasformazione della poliacrilammide di partenza è praticamente quantitativa.

I comuni metodi di idrogenazione e non agiscono o agiscono in modo soltanto parziale.

Le poliacrilammidi usate come materiale di partenza per la preparazione delle corrispondenti poliallilammine sono già note nella tecnica e vengono preparate per polimerizzazione o copolimerizzazione radicalica o ionica dei corrispondenti monomeri, o di loro miscele.

Da questi polimeri, come si è detto, vengono ottenute, mediante riduzione, le corrispondenti poliallilammine. Durante questa trasformazione non si hanno fenomeni di degradazione così che il peso molecolare dei prodotti finali è sostanzialmente lo stesso di quello dei prodotti di partenza.

La riduzione viene effettuata a temperature superiori all'ambiente, preferibilmente comprese tra 70° e 150°C .

Secondo un modo preferito di realizzazione, la reazione di riduzione si effettua in soluzione di un estere a punto di ebollizione sufficientemente alto ($>70^\circ\text{C}$) aggiungendo goccia a goccia una soluzione al 5-10% del polimero nel solvente scelto ad una soluzione, o sospensione, di LiAlH_4 nello

stesso solvente, riscaldata a ricadere.

Terminata l'aggiunta si continua l'ebollizione a ricadere per un tempo variabile tra 1 e 4 ore. Il LiAlH_4 viene preferibilmente impiegato in eccesso rispetto alla quantità teorica necessaria per la riduzione.

Il prodotto di riduzione può ancora essere solubile nel mezzo usato oppure separarsi con il procedere della reazione.

Nel primo caso, dopo decomposizione dell'eccesso di LiAlH_4 mediante H_2O , si filtra, si evapora il filtrato e si ricupera il prodotto, che si può purificare successivamente per dissoluzione in adatto solvente e riprecipitazione.

Nel secondo caso, dopo decomposizione, si filtra, si separa il precipitato misto di polimeri e idrossidi e lo si estrae in estrattore continuo con un adatto solvente, in genere n-eptano. La soluzione si tratta poi al solito modo. Generalmente si recupera, sotto forma di poliallilammina dal 60 al 90% della quantità della corrispondente poliacrilammide posta a reagire. La principale origine di perdite è costituita dal fatto che una parte del prodotto resta facilmente trattenuta dalla miscela d'idrossidi derivanti dal LiAlH_4 .

Un altro metodo d'isolamento consiste nel disciogliere, dopo decomposizione con H_2O dell'eccesso di LiAlH_4 , la miscela di polimero e idrossidi metallici in HCl acquoso e riprecipitare con NaOH , che è in grado di sciogliere l'idrossido di Al come alluminato. Il precipitato così ottenuto, ancora

impuro, viene poi purificato per dissoluzione in un solvente e riprecipitazione in eccesso di un mezzo non solvente.

Dall'esame degli spettri infrarossi delle poli-acrilammidi di partenza e delle poliallilammine da esse ottenute si vede come la banda di assorbimento, oltremodo intensa, relativa al CO amidico ($6,1 \mu$) scompaia o resti solo in traccia.

Questo porterebbe a concludere che la percentuale di gruppi CO ridotti dovrebbe risultare nel prodotto superiore al 95% e, se la riduzione é prolungata, anche superiore al 98%.

Mentre le poliacrilammidi di partenza sono generalmente solubili o rigonfiabili in acqua, le poliallilammine da esse ottenute per riduzione vi sono assolutamente insolubili, con la caratteristica eccezione della poli-N-allilmorfolina che si scioglie in acqua al di sotto di 10°C , ma riprecipita per riscaldamento.

D'altra parte, su tutte le acrilammidi considerate il n-ep-tano agisce da precipitante, mentre scioglie facilmente le poliallilammine, ancora con l'eccezione della poli-N-allilmorfolina.

Tutte le poliallilammine comprese nel gruppo più sopra menzionato si sciolgono facilmente in acidi acquosi diluiti anche deboli, come acido acetico, e riprecipitano con alcali. Non riprecipitano però con ammoniaca in presenza di NH_4Cl , che ne abbassa la dissociazione. Questi polimeri mostrano quindi caratteristiche di polibasi relativamente forti, an-

cerché insolubili in acqua.

Le loro caratteristiche fisiche variano con la struttura del residuo amminico. Le poliallilammine alifatiche sono materiali flessibili, tenaci e di aspetto simile a certi poliidrocarburi, come polietilene e poliolefine.

La presenza degli anelli della pirrolidina, piperidina e morfolina provoca un indurimento e una certa fragilità quando questi polimeri vengono foggati in lamina. I punti di ramollimento (i prodotti sono sempre amorfi) sono generalmente al di sotto dei 10°C, inferiori cioè a quelli delle poliacrilammidi di partenza.

Le poliallilammine oggetto della presente invenzione possono trovare utili impieghi pratici, ad esempio come materie plastiche, nella preparazione di manufatti e articoli vari ad esempio per stampaggio. Inoltre, esse possono essere impiegate come polibasi, ad esempio come ausiliari tintoriali.

Un'altra possibilità di impiego risiede nella loro trasformazione in N-ossidi. La N-ossidazione si può effettuare con metodi di per sé noti. Secondo un metodo preferito si effettua la N-ossidazione in fase liquida, preferibilmente in acido acetico glaciale, e a temperature di 25-70°C con acqua ossigenata e per tempi di 15-30'. Tuttavia può essere usato uno qualsiasi dei metodi classici di ottenimento degli N-ossidi di amine alifatiche, compatibilmente con le questioni di solubilità nel mezzo di reazione che possono

sorgere trattandosi di prodotti polimerici ad alto peso molecolare e di possibile degradazione o alterazione di questi.

Le poliallilammine N-ossido così ottenute sono polveri bianco-avorio solubili in acqua ed in alcuni solventi polari, ma insolubili in solventi apolari. Pur essendo solubili in acqua sono per lo più insolubili in soluzioni acquose saline o di alcali caustici. Ciò fornisce un comodo sistema di isolamento nel caso di N-ossidazioni condotte in soluzione di CH_3COOH glaciale; basta infatti in genere versare il grezzo di reazione in un eccesso di soluzione acquosa di NaOH al 20% e quindi filtrare o centrifugare il precipitato formatosi.

Si può anche estrarre il precipitato con alcool n-butilico o amilico, seccare la soluzione su solfato di sodio ed evaporare il solvente.

Anche questi prodotti N-ossidati possono trovare utili applicazioni pratiche.

Essi possono, ad esempio, essere impiegati come polibasi, tensicattivi, ausiliari tintoriali, ecc.

Un'altra possibilità di impiego delle poliallilammine oggetto della presente invenzione consiste nella loro trasformazione in sali di poli-allil-trialchilammonio. La reazione di trasformazione si effettua facilmente anche a freddo, facendo agire in un solvente (ad esempio etere dietilico) un eccesso di alogenuro alchilico, ad esempio uno ioduro di metile o di etile. Dopo un certo tempo il prodotto di reazione

si separa spontaneamente e può essere direttamente filtrato dal mezzo di reazione, ottenendosi già in forma pura. Si tratta di polveri bianche, insolubili in solventi apolari, dato il loro carattere salino, ma generalmente solubili in acqua esplicando un effetto tensioattivo.

Per doppio scambio è poi possibile ottenere dagli alogenuri di poli-allil-trialchilammonio anche altri sali: in questo caso le proprietà varieranno, naturalmente, a seconda dello anione salificante.

Gli esempi seguenti illustrano l'invenzione senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

7,54 g di poli-N-acriloilmorfolina, avente $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a $1,0 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ vengono sciolti in 100 cc di diossano anidrificato su CaH_2 , ed esente da perossidi.

La soluzione così ottenuta si aggiunge goccia a goccia ad una sospensione di $3,30 \text{ g}/\text{LiAlH}_4$ di in diossano (1:1,5 moli/moli) mantenuta a riflusso, e si agita sempre bollendo a riflusso _____ per 1 h dopo l'aggiunta. Si spegne quindi dopo raffreddamento l'eccesso di LiAlH_4 con acqua, si filtra, si evapora il solvente e si ridiscioglie il residuo in benzolo. Versando tale soluzione benzenica in un eccesso di n-eptano si ottengono 5,1 g di poli-N-allilmorfolina, avente $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a $0,8 \cdot 100 \text{ cc}/\text{g}$. Questo polimero esaminato all'infrarosso mo-

stra la scomparsa pressoché totale della banda attorno a $6,1\mu$ relativa al C = O ammidico. Esso rammollisce a circa 80°C , ed è solubile in H_2O ghiacciata, ma riprecipita per lieve riscaldamento. All'analisi dimostra un tenore di azoto del 10,98%, su un teorico di 11,02%.

ESEMPIO 2

Si usano 2,5 g di poli-N-acriloilpiperidina in 75 cc di diossano anidro esente da perossidi, e si aggiungono goccia a goccia a 1,5 g di LiAlH_4 sospesi in 100 cc di diossano anidro operando esattamente come nell'esempio precedente.

Si potrae l'ebollizione a ricadere per 4 h, si spegne l'eccesso di LiAlH_4 con H_2O , si filtra. Il precipitato misto di polimero e idrossidi si estrae in estrattore continuo tipo Kumagawa per 16 h con n-eptano; si evapora quindi il n-eptano e si scioglie il residuo in N-metilmorfolina riprecipitando poi in eccesso di H_2O distillata.

Si ottengono così 2,0 g di poli-N-allilpiperidina, facilmente solubile in idrocarburi lineari ed aromatici, insolubile in H_2O ed alcoli. All'esame I.R. la banda a $6,1\mu$ relativa al CO ammidico è ridotta a proporzioni assolutamente trascurabili.

Lo stesso procedimento è stato applicato, senza alcuna variante, nella riduzione di poli-N,N-dietilacrilammide, poli-N-acriloilpirrolidina rispettivamente a poli-N-allil-N,N-dietilamina e poli-N-allilpirrolidina.

ESEMPIO 3

Si opera con le stesse modalità e quantità di reagenti che nell'esempio 2; dopo spegnimento però si tratta il precipitato misto di polimero e idrossidi con 20 cc di HCl 20% e si versa quindi la soluzione in 200 cc di NaOH 20%. Si separa il precipitato, lo si scioglie in 60 cc di N-metilmorfolina, si versa tale soluzione filtrata dalle impurezze estranee (residui di allumina) in eccesso di H₂O distillata e si raccoglie così la poli-N-allilpiperidina pura. La resa è leggermente superiore che nel caso descritto nell'esempio 2 (si ottengono 2,1 g di polimero ridotto), una il prodotto ottenuto è identico.

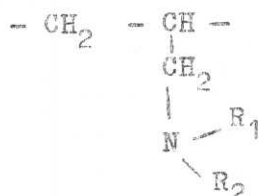
Lo stesso procedimento, senza varianti, è applicabile agli altri polimeri citati nell'esempio 2.

ESEMPIO 4

1 g di poli-N-allil-N,N-dietilammina, ottenuta con il procedimento descritto nell'esempio 2, vengono sciolti in 9 cc di acido acetico glaciale. Alla soluzione si aggiungono poi 2 cc di H₂O₂ 30% in acqua e si lascia a 60°C in bagno termostatico per 20 minuti. Si versa quindi in NH₃ acquosa concentrata e si estrae con alcool-n-butilico. Si secca su Na₂SO₄ e si evapora sotto vuoto il solvente; si sospende il precipitato in n-eptano, si filtra e si lava con n-eptano ottenendo 0,8 g di poli-allil-N,N-dietilammina N-ossido, solubile in acqua e alcoli, insolubile in idrocarburi lineari.

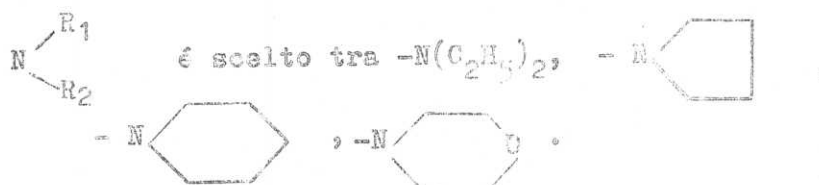
RIVENDICAZIONI

1) Polimeri ad alto peso molecolare, amorfi di allilammine N-sostituite, formati da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi la formula



in cui R_1 e R_2 sono gruppi idrocarburici, in particolare gruppi alchilici, di cui uno almeno avente due o più atomi di carbonio, cicloalchilici, arilici o alchilarilici, oppure fanno parte di uno stesso anello eterociclico.

2) Polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui il gruppo



3) Procedimento per la preparazione dei polimeri secondo le rivendicazioni 1 a 2, caratterizzato dal fatto che si sottopongono a riduzione le corrispondenti poliaccrilammidi in presenza di idruri di metalli fortemente elettropositivi scelti dai gruppi I, II e III del Sistema Periodico o di loro derivati.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che si effettua la riduzione in presenza di LiAlH_4 .

5) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4, caratterizzato dal fatto che si effettua la riduzione a temperature comprese tra 70° e 150°C .

6) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4 e 5, caratterizzato dal fatto che si effettua la riduzione in fase liquida, in presenza di un estere avente punto di ebollizione superiore a 70°C.

7) Derivati di N-ossidazione dei polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2.

8) Sali di poli-allil-trialchilammonio ottenuti a partire dai polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2.

9) Manufatti costituiti da o contenenti i polimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2.

10) Impiego dei prodotti secondo le rivendicazioni 1, 2, 7 e 8 come polibasi, ausiliari tintoriali ecc.

Milano,

FC/ga