



325
N. 759867

u 592

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 ITALIA	
DIVISIONE IMPIANTI E BREVETTI				N. rif.: U.592	
Argomento: Alti polimeri di N vinil acetamidi N sostituiti				Eventuale rif. licenziante	
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 Alti polimeri di N-vinilacetamidi-N-sostituiti e procedimento per la loro preparazione.					
Data deposito 16/2/66		N. di dep. provv. 14.556		N. di classifica 3393/66	
Priorità					
Data rilascio 2/5/67		Data visione pubblica 2/11/67		N. di rilascio 759.867	
Durata 15 anni		dal 16/2/1966 al 16/2/81		Termine attuazione 2/5/70	
Termine pagamento tasse 16/2		con multa 6 mesi dal termine reg.		Messa in opera formale ogni anni ==	
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - ROMA DIRI/Sede Ist.Ric. DONEGANI/Novara Prof. Natta Prof. Danusso Dott.Ferruti UNSE/Sede DOTE C			CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE Sede D I R I/Sede Ist.Ric. DONEGANI/Novara MONTESUD (dr.Policastro) Prof. Natta D O T E C Milano, 21/7/67 ce		

C O M M U N I C A Z I O N E I N T E R N A

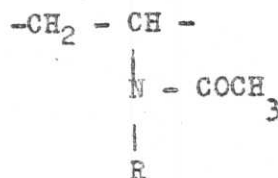
Descrizione del trovato avente per titolo:

"Alti polimeri di N-vinil-acetammidi-N-sostituiti e procedimento per la loro preparazione"

a nome Consiglio Nazionale delle Ricerche-Roma.

La presente invenzione ha per oggetto alti polimeri di N-vinil-acetammidi-N-sostituiti nonché un procedimento per la loro preparazione.

In particolare, la presente invenzione ha per oggetto alti polimeri di N-vinil-acetammidi-N-sostituiti, formati da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi formula



dove R é un gruppo idrocarburico, quale un alchile, arile o cicloalchile.

I monomeri aventi la formula $\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{N} - \text{COCH}_3$, dove R ha il significato suddetto, vengono ottenuti per pirolisi degli esteri-amidi $\text{CH}_3\text{COOCH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}_2} - \text{N} - \text{COCH}_3$ secondo il procedimento descritto W.J. Bailey e C.N. Bird (J. Org. Chem. 23, 996 (1958)). Nell'articolo citato viene anche menzionata la possibilità di polimerizzare a temperatura ambiente il monomero avente la formula $\text{CH} = \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{N} - \text{COCH}_3$ con l'aiuto di BF_3 -eterato. I prodotti ottenuti hanno peso molecolare assai

basso ed hanno un tenore di azoto assai diverso da quello previsto in teoria.

Si é ora constatato secondo la presente invenzione che é possibile ottenere alti polimeri aventi la struttura piú sopra indicata polimerizzando i corrispondenti monomeri in presenza di iniziatori radicalici.

Come iniziatori si possono impiegare perossidi o azocomposti come, ad esempio perossido di benzoile, azobisisobutirronitrile, perossido dell'amiride butirrica, persolfato di potassio.

Quantità di iniziatore compreso tra 0.1 e 3% in peso rispetto al monomero sono in pratica sufficienti.

La polimerizzazione può essere effettuata in blocco o in soluzione, usando di preferenza solventi idrocarburici a temperature comprese tra 45 e 85°C, per tempi variabili fra 2 e 48 ore. Essa può anche essere condotta in presenza di altri monomeri contenenti doppi legami di tipo vinilico e dar luogo alla formazione di copolimeri.

I polimeri risultanti sono vetri incolori, solubili in acqua, benzolo, cloroformio, alcoli, chetoni, esteri, diossano e insolubili in n-eptano e simili idrocarburi alifatici.

Essi raggiungono facilmente viscosità intrinseche in cloroformio a 30°C comprese fra 0,15 e 0.55 (espresse in 100 cm³/g).

I polimeri possono purificarsi per dissoluzione in cloroformio o benzolo e riprecipitazione in eccesso di n-eptano.

Le possibilità di impiego dei polimeri oggetto della presente invenzione sono varie; in particolare, essi possono essere impiegati nella preparazione di manufatti e articoli vari, o come ingredienti per emulsioni, gelatine, preparati di uso biologico.

L'invenzione verrà ora illustrata negli esempi seguenti, che sono riportati a titolo indicativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

A 10 g di N-etil-N-vinilacetammide, ottenuta ad esempio per pirolisi di 1-acetossi-2(N-etil, N-acetil)ammino etano, secondo quanto descritto da W.J. Bailey e C.N. Bird (J. Org. Chem. 23, 996 (1958)), vengono addizionati 0,1 g di azobisisobutirronitrile, e la miscela viene posta in una fiala dalla capacità di 20 cm³.

Dopo aver eliminato l'aria mediante ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto si salda la fiala in atmosfera di azoto e la si pone per 48 ore in bagno termostatico mantenuto a 55° ± 1°C. Trascorso tale periodo, si dissolve il grezzo di reazione in 200 cm³ di cloroformio e si versa la soluzione così ottenuta in 1 litro di n-eptano, sotto agitazione. Precipita così in forma di fiocchi bianchi poli-N-vinil-N-etil-acetammide pura, con resa del 75%.

Il polimero così ottenuto ha viscosità intrinseca, in cloroformio a 30°C, pari a 0,4 (espressa in 100 cm³/g). Il suo spettro I.R. è rappresentato in figura 1.

ESEMPIO 2

A (5 g di N-metil-N-vinilacetammide, ottenuta per pirolisi di 1-acetossi-2(N-metil-N-acetil)ammino etano, analogamente a quanto indicato nell'esempio precedente, si aggiungono 0,05g di azobisisobutirronitrile e la miscela viene quindi posta in una fiala della capacità di 10 cm³.

Operando con le modalità descritte nel presente esempio si ottiene, con resa del 70%, poli-N-vinil-N-metil-acetammide.

Il polimero ha viscosità intrinseca in cloroformio a 30°C pari a 0,38 (espressa in 100 cm³/g). Il suo spettro I.R. è rappresentato in figura 2.

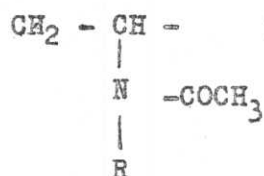
ESEMPIO 3

Ad una soluzione di 5 g di N-metil-N-vinilacetammide in 15 cm³ di benzolo si aggiungono 0,1 g di azobisisobutirronitrile. Si pone la miscela in una fiala della capacità di 30 cm³ che, eliminata l'aria mediante ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto, viene saldata in atmosfera di azoto e quindi posta in bagno termostatico mantenuto a 65°C. Trascorse 48 ore si versa il contenuto della fiala in 200 cm³ di n-ep-
tano e si separano 3 g di poli-N-vinil-N-metilacetammide avente $[\eta]$ in cloroformio a 30°C pari a 0,18 (100 cm³/g), in tutto analoga a quella ottenuta secondo il precedente esempio.

RIVENDICAZIONI

1) Polimeri ad alto peso molecolare di N-vinil-acetammidi-

N-sostituite, formati da macromolecole essenzialmente costituiti da unità ricorrenti aventi la formula



dove R é un gruppo idrocarburico alchilico, cicloalchilico o arilico.

2) Procedimento per la preparazione di polimeri secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si polimerizzano i corrispondenti monomeri in presenza di iniziatori radicalici.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si impiegano quantità di iniziatore comprese tra 0.1 e 3% in peso rispetto al monomero.

4) Procedimento secondo le rivendicazioni 2 e 3, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in soluzione.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si impiega come solvente un idrocarburo.

6) Procedimento secondo le rivendicazioni da 2 a 5, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 45 e 85°C.

7) Manufatti, articoli vari costituiti da o contenenti i polimeri secondo la rivendicazione 1.

8) Impiego dei polimeri secondo la rivendicazione 1 come in-

gredienti per emulsioni, gelatine, preparati di uso biologico

ecc.

Milano,

FC/ga

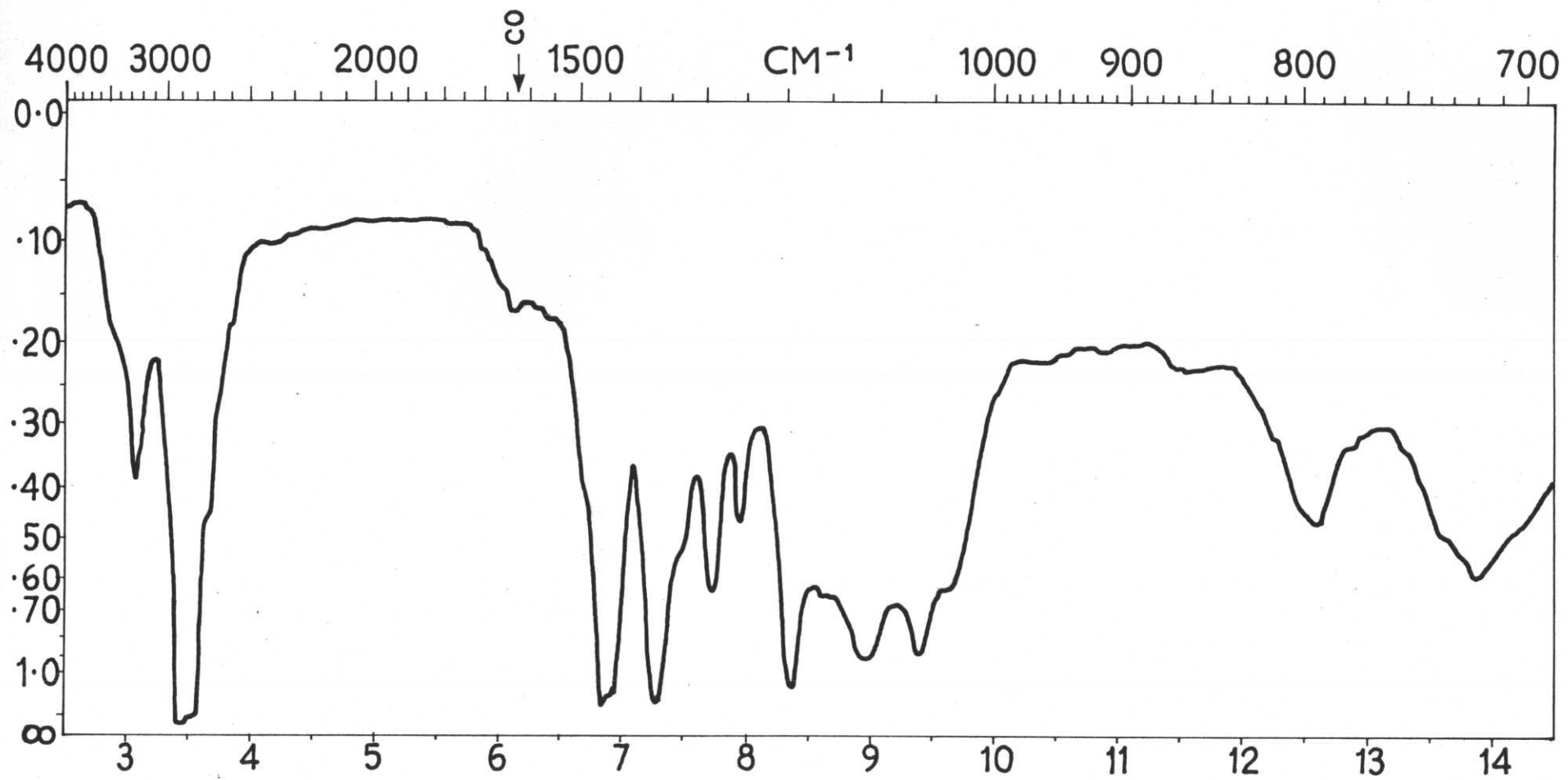


FIG. 1

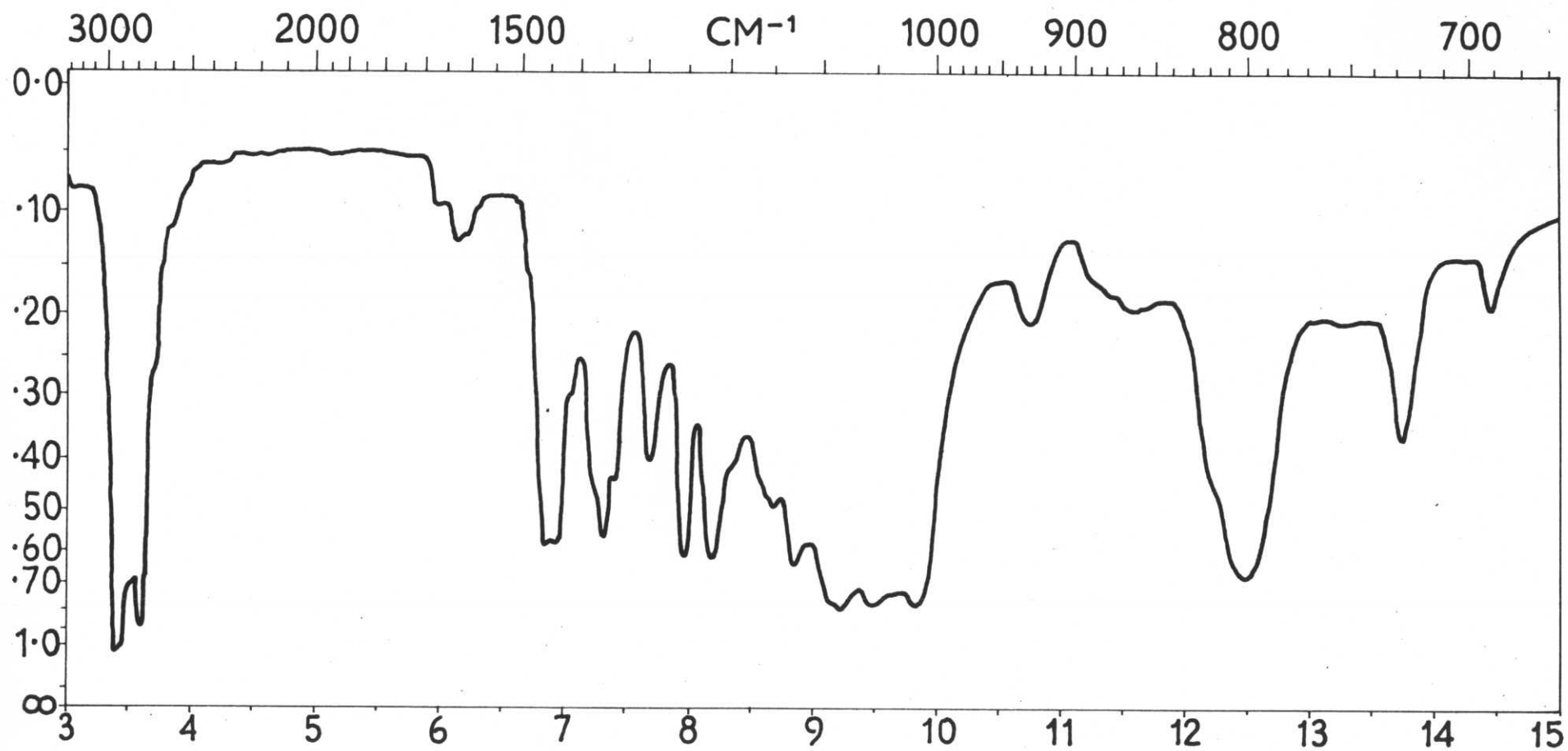


FIG. 2